

Исследование колебательных спектров твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$

© И.В. Боднарь

Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
220069 Минск, Белоруссия

(Получена 3 октября 1995 г. Принята к печати 28 февраля 1995 г.)

На монокристаллах тройных соединений CuInS_2 , CuInSe_2 и твердых растворах $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, выращенных методом химических транспортных реакций, исследованы спектры отражения в инфракрасной области и спектры комбинационного рассеяния света. Определены значения частот оптических колебаний в указанных материалах и установлен характер их поведения в твердых растворах.

Изучение колебательных спектров твердых растворов позволяет получить информацию не только о частотах фононов в этих материалах, но и способствует идентификации полос спектра исходных соединений, образующих данный твердый раствор. Изучение колебательных спектров таких веществ дает возможность проследить, как влияет разупорядочение в них на частоты фононов в центре зоны Бриллюэна по сравнению с исходными веществами [1].

Известно, что в зависимости от характера поведения оптических колебаний твердые растворы подразделяются на одно- и двухмодовые [2,3]. К одномодовому типу относятся твердые растворы, для которых частоты оптических мод непрерывно изменяются с составом в диапазоне от значений частот, характерных для одного из исходных соединений, до частот, характерных для другого соединения, а интенсивность мод остается постоянной. К двухмодовому типу относятся твердые растворы, в которых для всех промежуточных составов наблюдается удвоенное число мод по сравнению с исходными соединениями, а интенсивность каждой из мод пропорциональна мольной доле составляющих компонентов.

Цель работы — определение частот оптических колебаний и установление характера поведения их в твердых растворах $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$. Указанные вещества кристаллизуются в структуре халькопирита с пространственной группой симметрии D_{2d}^{12} ($1\bar{4}2m$). Примитивная ячейка такой структуры содержит две формулы единицы, и, следовательно, число колебательных мод в центре зоны Бриллюэна, определяющееся числом степеней свободы, равно 24 [4,5]. При этом оптические колебания в инфракрасном (ИК) диапазоне спектра и в области комбинационного рассеяния (КР) классифицируются как

$$\Gamma^{\text{opt}} = 1A_1(\text{КР}) + 2A_2 + 3B_1(\text{КР}) + 3B_2(\text{ИК, КР}) + 6E(\text{ИК, КР}),$$

а акустические —

$$\Gamma^{\text{ақ}} = B_2 + E.$$

Моды B_2 проявляются в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, а моды E — в $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$.

Колебательные спектры $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ исследовали методами ИК и КР спектроскопии, ИК спектры отражения регистрировали на спектрофотометре "Perkin-Elmer-180" в области частот $150 \div 400 \text{ см}^{-1}$ в поляризованном свете при комнатной температуре. Спектры комбинационного рассеяния света (КРС) возбуждали излучением аргонового лазера с $\lambda = 4880 \text{ \AA}$. Рассеянный свет анализировался двойным монохроматором ДФС-24 и регистрировался с помощью фотоумножителя ФЭУ-79 в режиме счета фотонов. Спектральное разрешение составляло $2 \div 3 \text{ см}^{-1}$.

Исследуемые в настоящей работе однородные монокристаллы получены методом химических транспортных реакций по методике, описанной в [6]. Они имели вид пластинок с ровной зеркальной поверхностью, соответствующей плоскости (112). Состав выращенных кристаллов определяли рентгеновским методом, исходя из выполнения в системе $\text{CuInS}_2\text{-CuInSe}_2$ закона Вегарда с погрешностью $\pm 1.0 \text{ мол}\%$. Однородность монокристаллов контролировали с помощью микро-рентгеноспектрального зондового анализа.

ИК спектры отражения тройных соединений CuInSe_2 , CuInS_2 и твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ представлены на рис. 1. Видно, что в спектрах, измеренных в поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, для CuInS_2 наблюдаются три полосы отражения, и они совпадают с результатами, приведенными в работе [7] для этой поляризации. В то же время спектры отражения для этого соединения в поляризации, обозначаемой нами как $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$, существенно отличаются от спектров, приведенных в [7], что можно объяснить следующими причинами. Характерной особенностью роста кристаллов соединений $A^{\text{IV}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$ методом химических транспортных реакций является преимущественный их рост в направлении [111]. Это направление составляет с оптической осью кристалла угол 35.3° , и, следовательно, оптическая ось выходит под таким углом к естественной грани кристалла (112). Это приводит к тому, что поляризация $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ осуществляется частично (66%) и, как показано в [8], строгой поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ в такой геометрии получить невозможно. Поэтому в спектрах такой поляризации могут

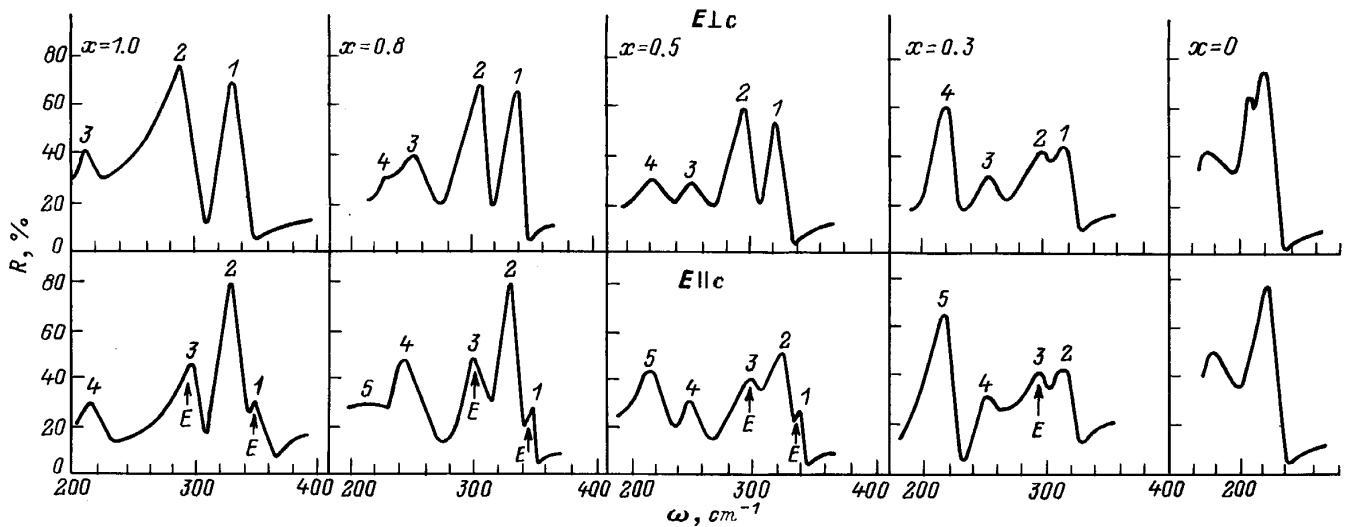


Рис. 1. Спектры отражения в инфракрасной области излучения для соединений CuInSe_2 , CuInS_2 и твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$. Поляризация света на спектрах: в верхней половине рисунка — $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$, в нижней — $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$.

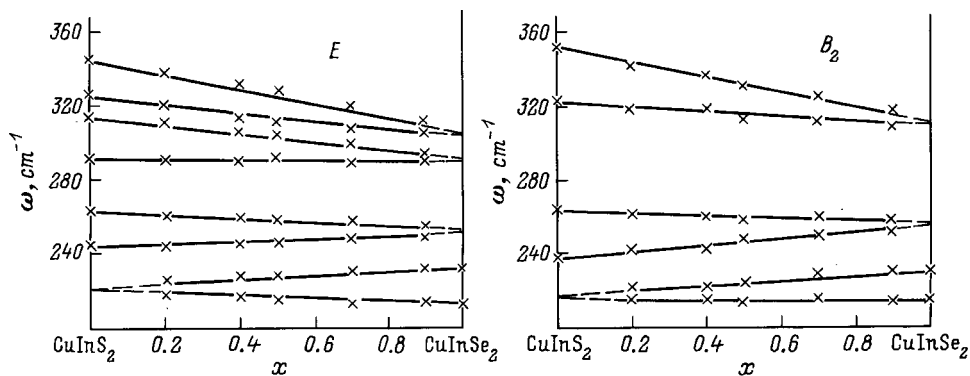


Рис. 2. Концентрационные зависимости частот фононов (моды E и B_2) для твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, определенные из спектров отражения на рис. 1.

присутствовать ослабленные полосы из поляризации $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$. Условие же $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ выполняется на 100% [8].

Спектры отражения обрабатывались методом последовательного анализа (Да-К-К) [9], который обладает меньшими систематическими погрешностями, чем метод дисперсионного анализа (ДА) и метод Крамерса-Кронига (К-К) в отдельности. Из рис. 1 видно, что при замещении атомов серы атомами селена в спектрах твердых растворов появляется новая полоса (по сравнению со спектрами чистого CuInS_2), обозначенная номером 4 для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и 5 — для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$. Присутствие полос 1 и 3 в поляризации $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ связано с причинами, указанными выше. С увеличением в твердых растворах содержания селена интенсивность полос 4 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) и 5 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) возрастает, а интенсивность высокочастотных полос (1, 2, 3 для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и 2, 4 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) падает. В чистом CuInSe_2 (рис. 1) высокочастотные полосы отсутствуют. Концентрированные зависимости частот TO - и LO -фононов для $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ представлены на рис. 2, из которого

следует, что с увеличением содержания в твердых растворах селена частоты полос 1, 2, 3 для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и 2, 4 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ изменяются от собственных частот CuInS_2 до частоты локального колебания атомов серы в CuInSe_2 . В то же время для полос 4 ($\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$) и 5 ($\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$) наблюдается переход от частоты щелевого колебания селена в CuInS_2 к собственным частотам CuInSe_2 .

Сравнение спектров отражения $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ частотного положения полос и данных [4,7] позволяет сделать вывод о том, что моды твердых растворов для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (1, 2) и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (2) определяются колебаниями связи In-S , поскольку в CuInSe_2 в этой области частот никаких полос не наблюдается. Низкочастотные полосы 3 для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ и 4 для $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ также соответствуют колебаниям связи In-S с возрастающим вкладом в эти колебания катионов меди. Оставшиеся моды твердых растворов для $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ (4) и $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ (5) соответствуют колебаниям связи In-Se , поскольку в чистом CuInS_2 они отсутствуют.

Из вышесказанного следует, что колебательные полосы, соответствующие модам E и B_2 , проявляют двухмодовый характер поведения, поскольку меняется как интенсивность, так и их частотное положение.

На рис. 3 представлены спектры КРС для тройных соединений CuInS_2 , CuInS_2 и некоторых твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$. Особенностью приведенных спектров является то, что в твердых растворах одновременно присутствуют две моды A_1 , которые являются чисто анионными и соответствуют колебаниям атомов серы и селена при неподвижных соседних атомах. Видно, что в твердых растворах с $x > 0.5$ преобладающей по интенсивности является мода A_1 соответствующая колебаниям атомов серы. Введение в CuInS_2 атомов селена приводит к уменьшению интенсивности этой моды и ее уширению. В твердых растворах с $x < 0.5$ более интенсивной является мода A_1 , соответствующая колебаниям атомов селена. Частотное положение полосы, соответствующее колебаниям атомов серы, слабо смещается с изменением состава твердого раствора. В то же время положение полосы, соответствующей колебаниям атомов селена в интервале $0.5 < x < 1.0$, мало изменяется с ростом x , а начиная с $x < 0.5$ ее частота постепенно увеличивается. Наши результаты по поведению моды A_1 для твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ удовлетворительно согласуются с результатами работы [10]. Уширение колебательных полос симметрии A_1 связано с процессами разупорядочения в анонимной под-

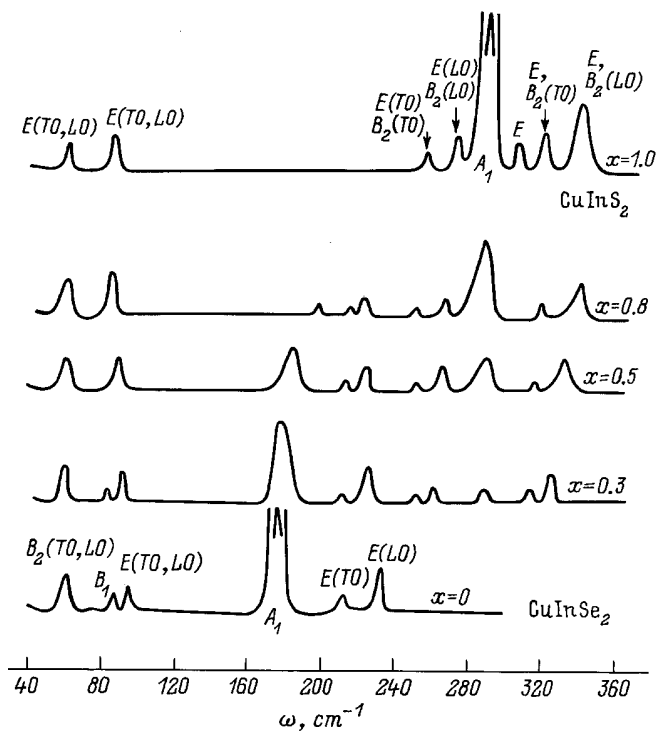


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния света соединений CuInS_2 , CuInS_2 и твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$.

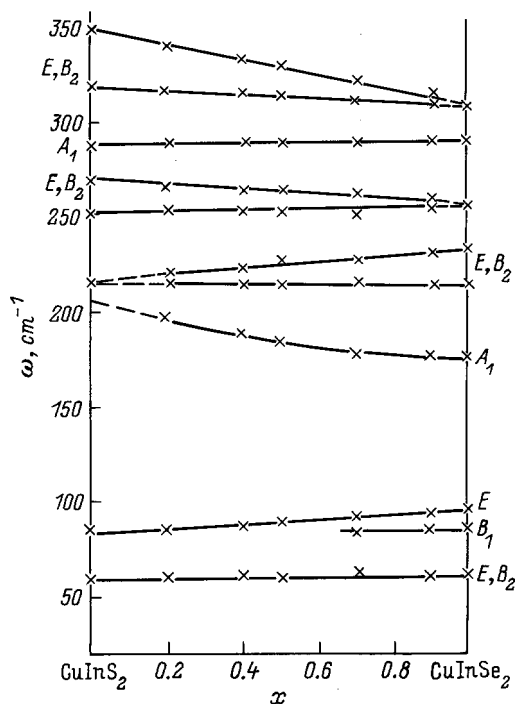


Рис. 4. Концентрационные зависимости частот фононов для твердых растворов $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$, определенные из спектров на рис. 3.

решетке твердых растворов, которое является максимальным для среднего состава.

Поведение высокочастотных полос в спектрах КРС, соответствующих модам E и B_2 , аналогично поведению этих мод в спектрах ИК отражения. Они проявляют двухмодовый характер поведения (рис. 4). Низкочастотные полосы, соответствующие модам E и B_2 , вызваны колебаниями Cu-S(Se) и они проявляют одномодовый характер.

Таким образом, проведенные исследования показали, что оптические колебания в твердых растворах $\text{CuInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ проявляют смешанный (одно- и двухмодовый) характер поведения.

Список литературы

- [1] I.V. Bodnar, G.F. Smirnova, A.G. Koroza, A.P. Chernyakova. Phys. St. Sol. (b), **158**, 469 (1990).
- [2] Г.М. Зингер, И.П. Ипатова, А.В. Субашиев. ФТП, **10**, 479 (1976).
- [3] J.F. Chang, S.S. Mitra. Phys. Rev., **172**, 924 (1968).
- [4] W.H. Koschel, F. Sorger, J. Baars. J. Phys. (France), **36**, 177 (1975).
- [5] R. Sandbrock, J. Treusch. Z.Naturforsch. (a), **19**, 884 (1964).
- [6] I.V. Bodnar, A.P. Bologa, B.V. Korzun. Kristall and Technik, **15**, 1285 (1980).
- [7] H. Neumann, W. Kissinger, H. Sobotta, V. Riede, R.D. Tomlinson, N. Avgerinos. J. Czech. Phys. (b), **34**, 69 (1974).

- [8] N. Jamamoto, T. Miyauchi. *Bull. Univ. Osaka Prefect*, **23 A**, 147 (1974).
- [9] В.М. Бураков, Д.А. Рзаев, В.Н. Пырков. Препринт Ин-та спектроскопии АН СССР (1984).
- [10] R. Waciewicz, W. Gebicki, J. Filipowicz. *J. Phys. C*, **6**, 777 (1994).

Редактор Т.А. Полянская

**Study of vibrational spectra of
CuInS_{2x}Se_{2(1-x)} solid solutions**

I.V. Bodnar

State University
of Information Science and Radio Electronics,
220069 Minsk, Belarus