

## Колебания решетки в кристаллах $\text{CuInSe}_2$

© Н.Н. Сырбу, М. Богданаш, В.Е. Тезлеван\*

Кишиневский технический университет,  
277012 Кишинев, Молдавия

\* Институт прикладной физики Молдавской академии наук,  
277028 Кишинев, Молдавия

(Получена 26 октября 1995 г. Принята к печати 4 июня 1996 г.)

Исследованы спектры отражения в области инфракрасного излучения для кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ . Рассчитаны контуры спектров отражения, определены параметры фононов и диэлектрические константы. Рассчитаны эффективные заряды ионов Cu, In и Se в этих материалах. Исследованы двухфононные спектры поглощения кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  и идентифицированы обнаруженные полосы поглощения.

Соединение  $\text{CuInSe}_2$  перспективно для использования в солнечной энергетике. Колебательные свойства кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  исследованы в ряде работ [1-9]. Однако результаты исследования спектров отражения в области инфракрасного (ИК) излучения и рамановского рассеяния не согласуются между собой. В ИК спектрах отражения и в рамановском рассеянии обнаружены не все колебательные моды. В работе [7] представлены результаты ИК спектров отражения для поляризаций  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , в которых обнаружены 3 E-моды ( $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ) вместо 6 ожидаемых. В исследованиях рамановского рассеяния при 300 и 100 К [9] наглядно обнаружена только A-мода, хотя авторы утверждают, что обнаружены все колебательные моды.

В данной работе исследованы ИК спектры отражения для кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ , в которых получены все ожидаемые колебательные моды и новая информация о параметрах фононов.

### 1. Методика эксперимента

Монокристаллы  $\text{CuInSe}_2$  выращены методом Бриджмена в виде слитков диаметром 3 см и длиной 6 ÷ 7 см. Для исследований использовались пластины размерами  $1.5 \times 2.5 \text{ см}^2$ , вырезанные из слитков. Спектры отражения измерены на вакуумном спектрометре КСДИ-82, который управляется ЭВМ. Спектральная ширина щели равна  $0.2 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $50 \div 250 \text{ см}^{-1}$  и  $1 \text{ см}^{-1}$  в диапазоне  $200 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ .

Контуры спектров отражения рассчитаны по многоосцилляторной модели дисперсионных соотношений:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N \frac{4\pi f_j \omega_{TOj}^2}{(\omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j)},$$

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^N 4\pi f_j,$$

$$f_i = \varepsilon_\infty \frac{(\omega_{LOj}^2 - \omega_{TOj}^2)}{(4\pi\omega_{TOj}^2)} \prod_{i \neq j} \frac{(\omega_{LOi}^2 - \omega_{TOj}^2)}{(\omega_{TOi}^2 - \omega_{TOj}^2)},$$

$$\varepsilon_\infty = \left| \frac{1 - \sqrt{R}}{1 + \sqrt{R}} \right|^2,$$

где  $\varepsilon_\infty$ ,  $\varepsilon_0$  — высокочастотные и низкочастотные диэлектрические постоянные;  $\omega_{LOj}$ ,  $\omega_{TOj}$  — продольные и поперечные частоты фононов;  $\gamma_j$  — фактор затухания;  $f_j$  — сила  $j$ -го осциллятора;  $R$  — коэффициент отражения в области  $3000 \div 4000 \text{ см}^{-1}$ .

### 2. Экспериментальные результаты

В спектрах отражения кристаллов  $\text{CuInSe}_2$  в поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  обнаружено 6 колебательных мод симметрии E (рис. 1, а; здесь  $\nu = 1/\lambda$ ,  $\lambda$  — длина световой волны), т. е. столько мод, сколько ожидается из теоретико-группового анализа

$$\Gamma_{\text{opt}} = 1A_1 + 2A_2 + 3B_1 + 3B_2 + 6E.$$

Под действием макроскопического электрического поля, обусловленного продольными оптическими колебаниями, происходит расщепление каждого из полярных колебаний симметрии  $B_2$  и E на продольные (LO) и поперечные (TO) моды. Полученные значения параметров LO-, TO-фононов и диэлектрические постоянные приведены в табл. 1. На рис. 1 точками указаны экспериментальные значения коэффициента отражения, а сплошная кривая соответствует расчетным значениям коэффициента отражения. Наибольшей силой осциллятора обладают моды  $E^1$  и  $E^5$ . Факторы затухания изменяются в пределах  $4 \div 10$ . Спектры отражения, представленные на рис. 1, а, удовлетворительно согласуются с данными [7]. Мы предполагаем, что пик отражения  $E^1$ , обнаруженный нами, и пики  $E^1(E^2)$ , выявленные в работе [7], обусловлены одной колебательной модой. Максимум отражения  $E^2(174/162)$  соответствует в работе [7] пику отражения  $E^3$ . В длинноволновой области ( $40 \div 120 \text{ см}^{-1}$ ) обнаружены не выявленные ранее колебательные моды  $E_4 - E_6$  (рис. 1, а; табл. 1). Расчеты спектров отражения показывают, что контуры

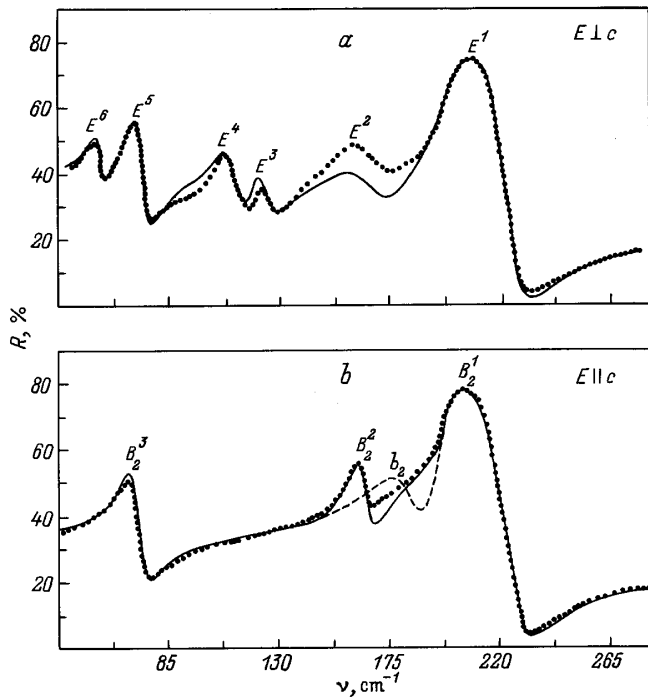


Рис. 1. Спектры отражения кристаллов CuInSe<sub>2</sub> в поляризации  $E \perp c$  (a)  $E \parallel c$  (b); сплошная линия — расчет, точки — эксперимент, штриховая линия — см. в тексте.

практически всех осцилляторов удовлетворительно описываются дисперсионными соотношениями.

В поляризации  $E \parallel c$  обнаружены 3 ожидаемые колебательные моды симметрии  $B_2$  (рис. 1, b, табл. 1). В этой поляризации наиболее интенсивной является высокочастотная мода  $B_2$ . Обнаруженные моды согласуются с данными работ [6,7]. Замечено, что на образцах из различных технологических партий колебательная мода  $B_2$  обнаруживается при различных частотах, как показано штриховой линией на рис. 1, b. По-видимому, некоторые образцы имеют нарушение стехиометрии (вакансию селена), которое влияет на эту колебательную моду. Параметры колебательных мод кристаллов CuInSe<sub>2</sub> сопоставлены с параметрами CuGaSe<sub>2</sub> и CuInS<sub>2</sub> (табл. 2). Как видно, отношения частот для CuGaSe<sub>2</sub> и CuInSe<sub>2</sub> меняются незначительно. При этом для всех колебательных мод симметрии  $E$  и  $B_2$ , за исключением  $B_2^{(2)}$  и  $E^2$ , отношения частот изменяются в пределах  $1.18 \div 1.28$ . Для  $E^2$  и  $B_2^{(2)}$  отношение частот составляет  $1.09 \div 1.12$ . Эти данные обусловлены тем, что в кристаллах CuInSe<sub>2</sub> колебательные моды  $B_2^{(2)}$  и  $E^2$  обнаруживаются при более высоких частотах, чем они должны были бы быть согласно рис. 1, a и 1, b. Отношения частот колебательных мод CuInSe<sub>2</sub> и CuInS<sub>2</sub> изменяются в большей степени. Это кажется закономерным, так как при замене атомов Ga на In приведенная масса комплексов Ga-Se<sub>2</sub> и In-Se<sub>2</sub> изменится слабее, чем при замене анионов S на Se. Отношение масс ионов

In-Se ( $M_1$ ) к массе ионов Ga-Se ( $M_2$ ) равно 1.30. Отношение частот CuGaSe<sub>2</sub> и CuInSe<sub>2</sub>, изменяющееся в интервале  $1.09 \div 1.28$ , вполне удовлетворительно согласуется с квадратным корнем отношения масс ионов  $(M_1/M_2)^{1/2} = 1.14$  (см. табл. 2). Отношения же частот для CuInS<sub>2</sub> и CuInSe<sub>2</sub> отличаются значительно, чем отношение  $(M_1/M_3)^{1/2}$  для масс ионов In-Se ( $M_1$ ) к массе ионов In-S ( $M_3$ ) (табл. 2). В кристаллах CuInS<sub>2</sub> изменяются и межатомные расстояния, так как ионы серы имеют меньшие радиусы, чем ионы селена.

На рис. 2 проведено сопоставление частот колебательных мод  $E$  кристаллов CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> и CuAlSe<sub>2</sub> (данные для CuAlSe<sub>2</sub> и CuGaSe<sub>2</sub> взяты из работы [11]) в зависимости от приведенной массы  $\mu$  ионов In (Ga, Al)-Se. Для кристаллов CuAlSe<sub>2</sub> высокочастотные колебательные моды  $E_i$  с  $i = 1, 2, 3$  зависят от  $\mu$  в большей степени, чем низкочастотные колебательные моды с  $i = 4, 5, 6$ . Сопоставляя частоты мод для кристаллов CuInSe<sub>2</sub> и CuGaSe<sub>2</sub>, можно заметить также смещение всех частот колебаний CuGaSe<sub>2</sub> в область более высоких энергий. Это обусловлено тем, что происходит замена тяжелых ионов индия на легкий ион галлия. В кристаллах CuAlSe<sub>2</sub> вместо атома галлия находится более легкий атом алюминия. Увеличение частоты колебательных мод  $i = 1, 2, 3$  при переходе от CuGaSe<sub>2</sub> к CuAlSe<sub>2</sub> (т.е. замена тяжелого иона Ga на легкий ион Al) подтверждает, что эти моды относятся к внутренним колебательным модам.

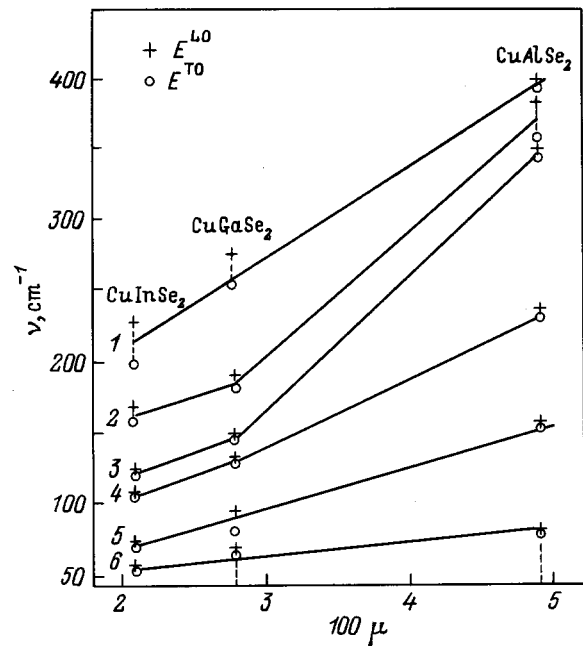


Рис. 2. Зависимость частот колебательных мод  $E_i$  ( $i = 1, 2 \dots 6$ ) от приведенной массы ионов In-Se, Ga-Se и Al-Se в кристаллах CuInSe<sub>2</sub>, CuGaSe<sub>2</sub> и CuAlSe<sub>2</sub>. Цифры у кривых соответствуют номеру  $i$  моды  $E_i$ .

Таблица 1. Параметры мод  $B_2$  и  $E$  в кристаллах  $CuInSe_2$

Моды	Данные из работ				Результаты нашей работы			
	[6,7]*		[9]		$\nu_{LO}, \text{см}^{-1}$	$\nu_{TO}, \text{см}^{-1}$	$\gamma$	$4\pi f_1$
	частота моды $\nu, \text{см}^{-1}$ при температуре $T, \text{К}$							
	300	100	300	100				
$B_2^{(1)}$	232	214	233 ÷ 215	233–217	228.6	208.6	6.0	1.40
$B_2^{(2)}$	193	181	198	200–177	169	163	20	2.33
$B_2^{(3)}$	65	64	71–70	72–70	78.8	70.5	6.5	2.36
$E^1$	229	213	230–217	233–217	227.5	204	8.0	2.10
	212	207						
$E^2$	183	179	–	230–227	174	162	10	1.54
$E^3$			211	216–211	128.5	122	8.0	1.07
$E^4$			–	188–288	116	108	9.0	1.24
$E^5$			77–77	78–78	77.5	71.0	6.0	2.54
$E^6$			60–58	60–61	57.0	55.5	4.0	1.28

Примечание. \* Данные получены в инфракрасной области спектра.

### 3. Двухфононное поглощение в кристаллах $CuInSe_2$

Двухфононные спектры поглощения для кристаллов  $CuInSe_2$  проанализированы в работе [7]. Но поскольку в однофононной и в двухфононной областях мы получили новые данные о спектрах колебательных мод, здесь вновь обсуждаем двухфононное поглощение на основе наших результатов. Спектры поглощения (пропускания) в области  $250 \div 500 \text{см}^{-1}$  измерены на образцах толщиной  $20 \div 30 \text{мкм}$  (рис. 3). В поляризациях  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  обнаружено по 18 полос поглощения. Наши спектры в основном согласуются со спектрами поглощения работы [7]. Малая толщина кристаллов позволила нам провести измерения почти вплотную к однофононной области ( $\sim 250 \text{см}^{-1}$ ) и получить большее число полос поглощения, чем представлено в работе [7].

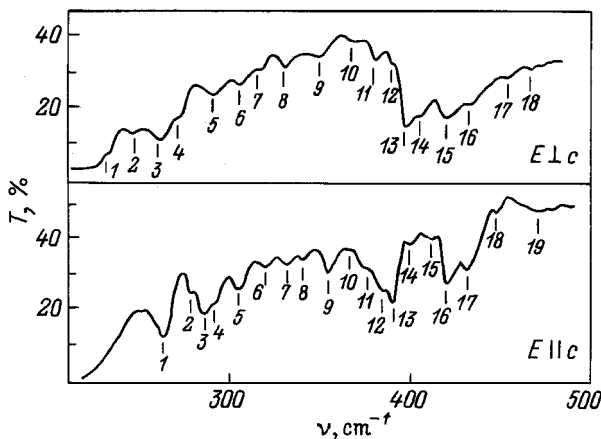


Рис. 3. Спектры двухфононного поглощения кристалла  $CuInSe_2$ .

В соответствии с правилами отбора в кристаллах  $CuInSe_2$  в поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  активны комбинации фононов  $A_1 \otimes E, A_2 \otimes E, B_1 \otimes E$  и  $B_2 \otimes E$ , а в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  —  $A_1 \otimes B_2, A_2 \otimes B_1$  и  $E \otimes E$ . В табл. 3 и 4 представлены частоты обнаруженных нами линий поглощения, результаты работы [7], а также расчетные величины частот комбинации двух фононов, ответственных за эти полосы поглощения. Практически все выявленные двухфононные полосы описываются комбинацией  $LO$  или  $TO$  колебательных мод соответствующей симметрии, разрешенных правилами отбора. Разница между экспериментально выявленными и расчетными полосами не превышает несколько обратных сантиметров. В поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  все обнаруженные полосы описываются комбинацией мод  $E \otimes E$ , за исключением полос 12 и 17. Полоса 17 (выявлена и в работе [7]) описывается комбинацией  $A_2^{(2)} \otimes B_1^{(1)}$ .

### 4. Эффективные ионные заряды и их анизотропия

Параметры эффективных ионных зарядов кристаллов  $CuInSe_2, CuGaSe_2$  и  $CuAlSe_2$  определены из следующих соотношений:

$$4\pi c^2 \sum_{j=1}^N (\omega_{LOj}^2 - \omega_{TOj}^2) = \frac{4\pi e^2 N}{V} \left| \frac{(Z_a e^*) n_a}{m_a} + \frac{(Z_b e^*) n_b}{m_b} + \frac{(Z_c e^*) n_c}{m_c} \right|,$$

$$n_a Z_a e + n_b Z_b e - n_c Z_c e = 0,$$

где  $V$  — объем элементарной ячейки;  $N$  — число атомов в элементарной ячейки;  $n_a, n_b$  и  $n_c$  — стехиометрические коэффициенты;  $m_a, m_b$  и  $m_c$  — атомные массы элементов кристалла.

**Таблица 2.** Частоты активных колебательных мод в инфракрасной области спектра и их отношения в кристаллах CuGaSe<sub>2</sub>, CuInSe<sub>2</sub> и CuInS<sub>2</sub>

Поляризация мод	CuGaSe <sub>2</sub> [11]		CuInSe <sub>2</sub> наши данные		CuInS <sub>2</sub> [6,7]		Отношения частот мод			
	$\nu_{LO}$ ,	$\nu_{TO}$ ,	$\nu_{LO}$ ,	$\nu_{TO}$ ,	$\nu_{LO}$ ,	$\nu_{TO}$ ,	$\nu_{CuGaSe_2}/\nu_{CuInSe_2}$		$\nu_{CuInS_2}/\nu_{CuInSe_2}$	
	см <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>	см <sup>-1</sup>	LO	TO	LO	TO
$E^1$	277	255	227.5	204	338	324	1.22	1.25	1.49	1.59
$E^2$	186	180	174	162	312	294	1.09	1.11	1.83	1.82
$E^3$	149	145	128.5	122	258	244	1.19	1.18	2.06	1.98
$E^4$	135	129.8	116	108			1.19	1.18		
$E^5$	90.9	82.2	77.5	71			1.20	1.17		
$E^6$	68	64.5	57	55.5			1.19	1.16		
$B_2^{(1)}$	273	257	228.6	208.6	352	328	1.19	1.28	1.54	1.64
$B_2^{(2)}$	188	177.9	169	163	265	238	1.12	1.1	1.58	1.47
$B_2^{(3)}$	89.6	83.0	78.8	70.5			1.18	1.21		

$$M_1 = m_{In} + m_{Se} = 193.78, \quad M_2 = m_{Ga} + m_{Se} = 148.66, \quad M_3 = m_{In} + m_S = 146.88$$

**Таблица 3.** Частоты и комбинации мод в двухфононном спектре поглощения (пропускания) для кристаллов CuInSe<sub>2</sub> в поляризации  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ ;  $A_1 \otimes E$ ,  $A_2 \otimes E$ ,  $B_1 \otimes E$ ,  $B_2 \otimes E$ 

Номер структуры	Данные [7] $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Результаты нашей работы		
		эксперимент $\nu$ , см <sup>-1</sup>	Комбинация мод	расчет $\nu$ , см <sup>-1</sup>
1		224	$B_1^{(2)}$ (165*) + $E_6^{LO}$ (57), $B_2^{(2)LO}$ (169) + $E_6^{TO}$ (55.5)	222 224.5
2		250	$E_2^{LO}$ (174) + $B_2^{(3)LO}$ (78.8), $A_1$ (178) + $E_5^{TO}$ (71)	252.8 249
3		263	$B_2^{(1)TO}$ (208.5) + $E_6^{TO}$ (55.5)	264.1
4		271	$B_2^{(2)TO}$ (163) + $E_4^{TO}$ (108)	271
5		291	$E_3^{TO}$ (112) + $B_2^{(2)LO}$ (169), $B_2^{(1)TO}$ (208.5) + $E_6^{TO}$ (55.5)	291 264.1
6	300	305	$A_1$ (178*) + $E_3^{LO}$ (128.5)	306.5
7		316	$E_4^{TO}$ (108) + $B_2^{(1)TO}$ (208.6)	316.6
8	332	326	$B_2^{(2)TO}$ (163) + $E_2^{TO}$ (162), $E_2^{TO}$ (162) + $B_1^{(2)}$ (165)	325 327
9	347	344	$B_2^{(2)LO}$ (169) + $E_2^{LO}$ (174)	343
10		368	$E_1^{TO}$ (204) + $B_2^{(2)TO}$ (163)	367
11	385	382	$A_1$ (178*) + $E_1^{TO}$ (204)	382
12		390	$B_2^{(1)LO}$ (228.6) + $E_2^{TO}$ (162)	390
13		397	$E_1^{LO}$ (227.5) + $B_2^{(2)LO}$ (169)	396.5
14	405	405	$E_1^{LO}$ (227.5) + $A_1$ (178)	405.5
15		423	$E_1^{LO}$ (227.5) + $A_2^{(1)}$ (196)	423.5
16	428	432	$E_1^{TO}$ (204) + $B_2^{(1)LO}$ (228.6)	432.6
17		457	$B_2^{(1)LO}$ (228.6) + $E_1^{LO}$ (227.5)	456.1
18	465	467	$B_1^{(1)}$ (239) + $E_1^{LO}$ (227.5)	466.5

*Примечание.* Здесь нижний индекс  $i$  в обозначениях мод  $E_i^{LO,TO}$  соответствует верхнему индексу при обозначениях  $E_i$  в тексте статьи.

**Таблица 4.** Частоты и комбинации мод в двухфононном спектре поглощения (пропускания) для кристаллов  $CuInSe_2$  в поляризации  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ ;  $A_1 \otimes B_2$ ,  $A_2 \otimes B_1$ ,  $E \otimes E$

Номер структуры	Данные [7]	Результаты нашей работы		
		эксперимент $\nu$ , $cm^{-1}$	Комбинация мод	расчет $\nu$ , $cm^{-1}$
1		263	$E_1^{TO} (204) + E_6^{LO} (57)$	261
2		278	$E_2^{TO} (162) + E_4^{LO} (116)$	278
3		285	$E_1^{LO} (227.5) + E_6^{LO} (57)$	284.5
4		291	$E_3^{LO} (128.5) + E_2^{TO} (162)$	290.5
5		305	$E_1^{LO} (227.5) + E_5^{LO} (77.5)$	305
6	316	320	$E_1^{TO} (204) + E_4^{LO} (116)$	320
7		334	$E_1^{LO} (227.5) + E_4^{TO} (108)$	335.5
8	340	343	$E_1^{LO} (227.5) + E_4^{LO} (116)$	244.5
9	349	355	$E_1^{LO} (227.5) + E_3^{LO} (128.5)$	356
10		367	$E_1^{TO} (204) + E_2^{(2)TO} (162)$	366
11		378	$E_1^{TO} (204) + E_2^{LO} (174)$	378
12		386	$A_2 (178) + B_2^{(1)TO} (208.6)$	386.6
13	395	392	$E_2^{TO} (162) + E_1^{LO} (227.5)$	389.5
14		401	$E_2^{LO} (174) + E_1^{LO} (227.5)$	401.5
15	411	411	$E_1^{TO} (204) + E_1^{TO} (204)$	408
16	427	426	$E_1^{LO} (227.5) + E_1^{TO} (204)$	431.5
17	438	435	$B_1^{(1)} (239^*) + A_2^{(2)} (196^*)$	435
18	443	450	$2E_1^{LO}$	455

*Примечание.* Здесь нижний индекс  $i$  в обозначениях мод  $E_i^{LO,TO}$  соответствует верхнему индексу при обозначениях  $E_i$  в тексте статьи.

**Таблица 5.** Параметры эффективного ионного заряда в кристаллах  $CuGaSe_2$ ,  $CuInSe_2$  и  $CuAlSe_2$

Кристаллы	Поляризация и моды	$\epsilon_0$	$\epsilon_\infty$	$\frac{e_s^*}{Z_{eff}e} = x$ , расчет по (1)	$\frac{e_s^*/eZ_{eff}}{= \frac{3\sqrt{\epsilon_\infty}}{\epsilon_\infty + 2}}$	$Z/Z_{eff}$	$\Delta Z = Z_{eff}^{E \parallel c} - Z_{eff}^{E \perp c}$	$e_B^*/Z_{eff}$
$CuGaSe_2$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ $B_2$	7.3	4.2	0.44	0.99	Cu $\sim$ 0.63 Ga $\sim$ 0.25 Se $\sim$ -0.44	Cu $\sim$ 0.25	2.05
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ $E$	12.83	5.13	0.36	0.95	Cu $\sim$ 0.38 Ga $\sim$ 0.34 Se $\sim$ -0.36	Se $\sim$ 0.08	2.25
$CuInSe_2$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ $B_2$	12.09	6.0	0.31	0.92	Cu $\sim$ 0.21 In $\sim$ 0.33 Se $\sim$ -0.31	Cu $\sim$ 0.04 In $\sim$ -0.04	2.45
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ $E$	16.63	6.86	0.27	0.91	Cu $\sim$ 0.17 In $\sim$ 0.37 Se $\sim$ -0.27	Se $\sim$ 0.04	2.69
$CuAlSe_2$	$\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$ $B_2$	6.67	5.2	0.35	0.95	Cu $\sim$ 0.40 Al $\sim$ 0.30 Se $\sim$ -0.35	Cu $\sim$ 0.20 Al $\sim$ -0.12	2.28
	$\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ $E$	8.28	6.0	0.31	0.92	Cu $\sim$ 0.20 Al $\sim$ 0.42 Se $\sim$ -0.31	Se $\sim$ 0.04	2.59

Для определения эффективных зарядов ионов трехкомпонентного материала использовано условие

$$x = \frac{e_s^*}{Z_{\text{eff}}}, \quad \varepsilon_{\infty} - 1 = \frac{2}{x^2 + x}, \quad (1)$$

предложенное в [12–14]. Это условие практически выполняется во всех исследованных материалах. Полученные нами эффективные ионные заряды для  $\text{CuInSe}_2$  несколько отличаются от результатов [9], так как отличаются и частоты  $LO$ - и  $TO$ -фононов, на базе которых проведены расчеты эффективных зарядов. Параметры диэлектрических постоянных ( $\varepsilon_{\infty}$ ,  $\varepsilon_0$ ) и эффективные ионные заряды кристаллов  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$  и  $\text{CuAlSe}_2$  существенно отличаются для поляризаций  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  (см. табл. 5).

Для описания результатов, полученных для разных кристаллов, введен параметр анизотропии эффективных ионных зарядов  $\Delta Z = Z_{\text{eff}}^{\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}} - Z_{\text{eff}}^{\mathbf{E} \perp \mathbf{c}}$ , где  $Z_{\text{eff}}^{\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}}$  и  $Z_{\text{eff}}^{\mathbf{E} \perp \mathbf{c}}$  — эффективные ионные заряды соответствующего атома (иона) в поляризации световой волны  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  и  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$  соответственно. Параметр  $\Delta Z$  может иметь положительные или отрицательные значения, характеризую электронное облако ионного остова и его отклонение от сферической формы [15]. При положительном значении  $\Delta Z$  облако вытянуто вдоль оси  $\mathbf{c}$ , а при отрицательном  $\Delta Z$  электронное облако сдавлено по оси  $\mathbf{c}$ . Как видно, формы электронного облака для всех ионов в рассматриваемых трех соединениях различны.

Таким образом, замена одного из катионов индия на галлий или алюминий приводит не только к изменению частот колебательных мод, но и к перераспределению электронного облака по направлениям главных осей кристалла.

## Список литературы

- [1] I.N. Gan, I. Taus, V.G. Lambrecht, M. Robins. *Phys. Rev.*, **13**, 3610 (1976).
- [2] V. Riede, H. Sobotta, H. Neumann, H.X. Nqueper, W. Moller, G. Wuhn. *Sol. St. Commun.*, **28**, 449 (1978).
- [3] H. Neumann, R.D. Tomlison, W. Kissinger, N. Avgerinos. *Phys. St. Sol. (b)*, **118**, K51 (1983).
- [4] И.В. Бондар, А.Г. Кароза, Б.В. Корзун, Г.Ф. Смирнова. *ЖПС*, **36**, 451 (1982).
- [5] P.M. Nolic, S.M. Stojkovic, Z. Petrovic, P. Dimitrijevic. *Fizica*, **10**, suppl. 2, 98 (1978).
- [6] H. Neumann, H. Sobotta, V. Riede, B. Schumann, G. Kuhn. *Cryst. Res. Technol.*, **18**, K90 (1983).
- [7] H. Neumann. *Solar. Cells*, **16**, 399 (1986).
- [8] H. Tonino, H. Deal, H. Nakanishi. *Proc. 9th Int. Conf. "Ternary and Multinary Compounds"*, Yokohama (1993) [*Japan. J. Appl. Phys.*, **32**, suppl. 32–3, 436 (1993).]
- [9] H. Tonino, T. Maeda, H. Fujikake, H. Nakanishi, S. Endo, T. Irie. *Phys. Rev. B*, **45**, 323 (1992-I).
- [10] H. Neumann, W. Kissinger, H. Sobotta, V. Riede. *Czechoslovak J. Physics*, **84**, 69 (1984).
- [11] A.M. Andriesh, N.N. Syrбу, M.S. Iovu, V.E. Tezlevan. *Phys. St. Sol.(b)*, **187**, 83 (1995).
- [12] K. Wakamura, T. Ogawa. *Japan. J. Appl. Phys.*, **19**, 249 (1980).
- [13] M. Wakaki, *Japan. J. Appl. Phys.*, **24**, 1471 (1985).
- [14] G. Lutz, G. Waschenlach, G. Klche, H. Haenseier. *Sol. St. Chem.*, **44**, 196 (1983).
- [15] Н.Н. Сырбу. *Опт. и спектр.*, 796 249 (1995).

Редактор Т.А. Полянская

## Lattice vibrations in $\text{CuInSe}_2$ crystals

N.N. Syrбу, M. Bogdanash, V.E. Tezlevan\*

Kishineu Technical University,  
277012 Kishineu, Moldova.

\*Institute of Applied Physics,  
Moldavian Academy of Sciences,  
277028 Kishineu, Moldova

**Abstract** Infrared reflectivity spectra of  $\text{CuInSe}_2$  crystals have been investigated for the polarizations  $\mathbf{E} \parallel \mathbf{c}$  and  $\mathbf{E} \perp \mathbf{c}$ . Reflectivity spectra contours were calculated and phonon parameters and dielectric constants were determined. Effective ionic charges of Cu, In and S ions in these materials were determined. Two-phonon absorption spectra in  $\text{CuInSe}_2$  have been investigated and absorption bands have been identified in concordance with selection rules.