

УДК 538.958

## АНОМАЛЬНЫЕ ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ КОЭФФИЦИЕНТОВ ТЕРМИЧЕСКОГО РАСШИРЕНИЯ И ШИРИНЫ ЗАПРЕЩЕННОЙ ЗОНЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ $\text{AgInSe}_2$

© 2023 г. А. Х. Матиев<sup>1, 2, \*</sup>

<sup>1</sup>Ингушский государственный университет, пр. И. Зязикова, 7, Магас, 386001 Россия

<sup>2</sup>Грозненский государственный нефтяной технический университет  
им. М.Д. Миллионщикова, пр. Х.А. Исаева, 100, Грозный, 364051 Россия

\*e-mail: [matiyev-akhmet@yandex.ru](mailto:matiyev-akhmet@yandex.ru)

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 21.07.2023 г.

Принята к публикации 28.07.2023 г.

Из температурных зависимостей параметров кристаллической решетки монокристаллов  $\text{AgInSe}_2$  определены значения коэффициентов температурного расширения вдоль кристаллографических направлений  $a$  и  $c$ . Установлено, что значения коэффициентов термического расширения монокристаллов  $\text{AgInSe}_2$  вдоль направлений  $a$  и  $c$  меняют свой знак при температурах 142 и 135 К соответственно. Анализ температурной зависимости изменения ширины запрещенной зоны  $\text{AgInSe}_2$ , проведенный по спектрам оптического поглощения, показывает, что ширина запрещенной зоны увеличивается с ростом температуры в области 80–120 К и уменьшается в области 120–300 К.

**Ключевые слова:** монокристалл, параметр кристаллической решетки, ширина запрещенной зоны, характеристическая температура, электрон-фононное взаимодействие

**DOI:** 10.31857/S0002337X23100081, **EDN:** ZIUBMQ

### ВВЕДЕНИЕ

Соединение  $\text{AgInSe}_2$ , принадлежит к большому классу соединений со структурой халькопирита  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$  и представляет научный и практический интерес для создания различного рода оптоэлектронных приборов. Ряд кристаллов из этой группы, такие как  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{CuGaSe}_2$ ,  $\text{CuInS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2$ ,  $\text{AgGaS}_2$ , являются коммерчески доступными и нашли применение в производстве приборов нелинейной оптики и солнечных элементов. В последнее время практический интерес привлекают и другие соединения данного класса, в т.ч.  $\text{AgInSe}_2$ .

Соединение  $\text{AgInSe}_2$  кристаллизуется в халькопиритовой структуре, в которой два вида катионов образуют упорядоченную подрешетку. Элементарная ячейка, содержащая 8 атомов (2Ag, 2In, 4Se), характеризуется наличием объемного центра и отношением осей, близким к 2 [1, 2]. Оптические спектры тонких пленок  $\text{AgInSe}_2$  изучены в [3]. Согласно данным этой работы, ширина запрещенной зоны  $\text{AgInSe}_2$  составляет 1.21 эВ, что согласуется с другими результатами и характеризует это соединение как подходящий материал для устройств преобразования солнечной энергии. Этот вывод

подтверждается исследованиями фотопроводимости  $\text{AgInSe}_2$  [4, 5], а также исследованиями [6] фотоэлектрических свойств каскадного преобразователя солнечной энергии на основе соединений  $\text{CuInSe}_2$ ,  $\text{AgInSe}_2$  и  $\text{CdS}$  с двумя переходами, которые продемонстрировали фотодиодные свойства и большой коэффициент поглощения. В [7, 8] были получены оптические функции и спектры фотолюминесценции  $\text{AgInSe}_2$ , а также методом эмпирического псевдопотенциала рассчитана зонная структура.

Экспериментально колебательное строение  $\text{AgInSe}_2$  изучалось лишь в работах [9, 10]. В работе [9] рассматриваемый кристалл изучался методом ИК-спектроскопии; авторы [10] сделали попытку определения неизвестных частот через известные, основываясь на связи колебательных мод  $E$ ,  $B_1$  и  $B_2$  с колебаниями решетки сфалерита. Помимо экспериментальных, в литературе имеются два теоретических исследования динамики решетки данного соединения. В [11] в рамках феноменологического подхода впервые были рассчитаны фононные спектры и плотности состояний  $\text{AgInSe}_2$  в модели жестких ионов, в [12] выполнен расчет длинноволновых колебаний  $\text{AgInSe}_2$  в модели короткодействующего силового поля. Сведений о

тепловом расширении кристаллов  $\text{AgInSe}_2$  на данный момент нет.

Целью настоящей работы являлось исследование теплового расширения кристаллов  $\text{AgInSe}_2$  на основе анализа температурных зависимостей коэффициентов термического расширения (КТР) и спектров поглощения вплоть до низких температур, т.к. они тесно связаны с динамикой решетки и поэтому могут привести к более глубокому пониманию физических процессов, происходящих в кристаллах  $\text{A}^{\text{I}}\text{B}^{\text{III}}\text{C}_2^{\text{VI}}$ .

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходными материалами являлись элементы особой чистоты: Ag ОСЧ-4-11-4, In-000, Se ОСЧ-17-4. Оксидную пленку и другие загрязнения с поверхности серебра удаляли травлением в 5%-ном растворе  $\text{HNO}_3$  в течение 8–10 мин с последующей промывкой в проточной дистиллированной воде. Ампулы для синтеза, изготовленные из толстостенного кварца, с внутренним диаметром 25 мм вначале травили 40%-ным раствором HF в течение 5 мин, интенсивно промывали дистиллированной водой, а затем отжигали в вакуумной печи при температуре 1300 К. Для предотвращения контакта расплава веществ с поверхностью кварца внутреннюю часть ампул покрывали слоем графита.

Исходное соединение получали непосредственным сплавлением компонентов, взятых в стехиометрическом соотношении, в вакуумированных до остаточного давления  $1 \times 10^{-3}$  Па кварцевых ампулах. С целью уменьшения скорости протекания реакции и, как следствие, предотвращения роста давления в ампуле синтез осуществляли в двухсекционной печи. Исходные элементы в ампулах располагались таким образом, чтобы основная масса селена находилась во второй секции печи, а индий и серебро – в первой. На первой стадии синтеза температуру первой секции печи поднимали со скоростью 100 К/ч на 40–50 К выше температуры плавления соединения  $\text{AgInSe}_2$ , т.е. до 1200 К, а температуру второй секции – со скоростью 60 К/ч до 490 К, т.е. до температуры плавления селена. После того как весь селен перегнался в основную, находящуюся в первой секции печи, часть ампулы, приступали ко второй стадии синтеза. Для этого температуру второй секции поднимали до температуры первой секции и выдерживали расплав в течение ~4 ч, подвергая его непрерывному интенсивному перемешиванию, а затем температуру медленно опускали до 800 К. Для приведения сплавов в равновесное состояние использовали гомогенизирующий отжиг при указанной температуре в течении 240 ч. Однофазность и однородность полученных соединений  $\text{AgInSe}_2$  контролировали методами дифференциального термиче-

ского и рентгенофазового анализов. Выращивание монокристаллов  $\text{AgInSe}_2$  осуществляли модифицированным методом Бриджмена–Стокбаргера. Градиент температуры в зоне кристаллизации составлял 50 К/см, а скорость опускания ампул – 0.4 мм/ч.

После предварительного ориентирования на установке РКОП в направлениях [200] и [112] отрезали плоскопараллельные пластинки, которые подвергали шлифовке и полировке. Изучение термического расширения кристаллов  $\text{AgInSe}_2$  проводили на дифрактометре ДРОН-3. Скорость вращения детектора составляла 0.25 град/мин. Угловая отметка на ленте самопишущего потенциометра осуществлялась через каждые 0.1°. Для повышения точности исследуемый образец облучали характеристическим излучением от медной мишени, в результате чего рефлексы становились более резкими. Охлаждение образца осуществлялось с использованием низкотемпературной приставки УРНТ-180, работающей по методу обдува.

Спектры поглощения монокристаллов  $\text{AgInSe}_2$  снимали в интервале 600–1200 нм при температурах 80–300 К с использованием модернизированного автоматизированного спектрометра СДЛ-2, приспособленного для этих целей. Образцами для исследований являлись монокристаллические пластинки  $\text{AgInSe}_2$  толщиной 100 нм *n*-типа с концентрацией носителей  $\sim 10^{18}$  см<sup>-3</sup> и подвижностью  $\sim 40$ –70 см<sup>2</sup>/(В с) при 300 К. Погрешность в определении ширины запрещенной зоны из спектров поглощения составляла не более  $\pm 5$  мэВ.

Халькопиритная решетка имеет осевую симметрию, поэтому параметры элементарной ячейки *a* и *c* независимо изменяются с температурой. Для определения температурной зависимости параметра *a* измеряли межплоскостное расстояние  $d_{200}$ , т.к.  $a = 2d_{200}$ . Зависимость *c*(*T*) определяли по изменению  $d_{112}$  с температурой, откуда находили параметр решетки *c* по формуле

$$c = \frac{2ad_{112}}{\sqrt{a^2 - 2d_{112}^2}}$$

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Температурные зависимости *a*(*T*) и *c*(*T*), определенные из  $d_{200}(T)$  и  $D_{112}(T)$ , представлены на рис. 1. Зависимости *a*(*T*) и *c*(*T*) аппроксимировали соотношениями

$$\left\{ \begin{array}{l} a(T) = A_0 + B_0 + \frac{C_0}{T} \\ c(T) = A_i + B_i \frac{C_i}{T} \end{array} \right\}$$

во всем температурном интервале, в результате чего были определены постоянные  $A_i$ ,  $B_i$  и  $C_i$ , ко-

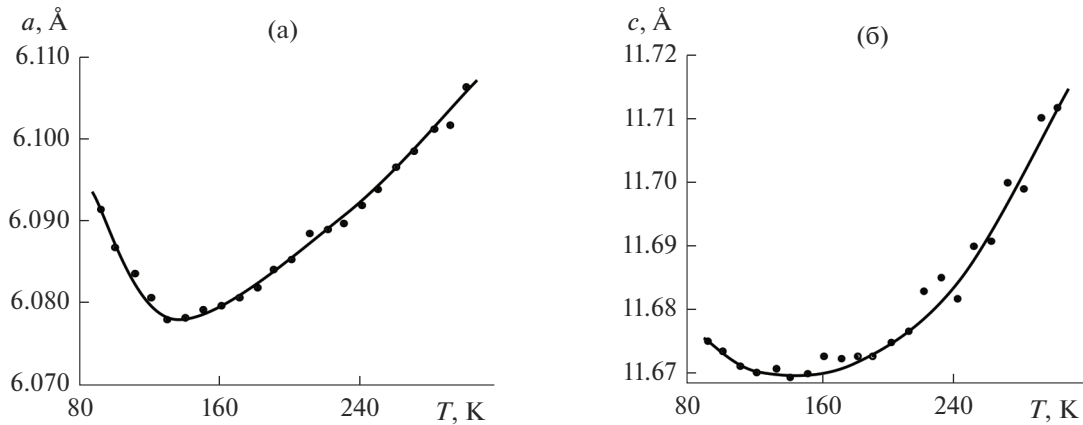


Рис. 1. Температурные зависимости параметров кристаллической решетки монокристаллов AgInSe<sub>2</sub>.

торые составили 5.97 Å, 3.27 × 10<sup>-4</sup> Å, 6.83 Å К и 11.53 Å, 4.43 × 10<sup>-4</sup> Å, 7.89 Å К соответственно.

Наименьшие квадраты в определении *a* и *c* экспериментально и по вышеприведенной формуле составляют

$$f_a = \sum (a_{\text{теор}} - a_{\text{эксп}})^2 = 1.70 \times 10^{-5},$$

$$f_c = \sum (c_{\text{теор}} - c_{\text{эксп}})^2 = 3.63 \times 10^{-4}.$$

Среднее квадратичное отклонение  $\sigma = \sqrt{\frac{f}{N-1}}$  составило  $\sigma_a = 8.99 \times 10^{-4}$  и  $\sigma_c = 4.15 \times 10^{-3}$ .

Из зависимостей *a*(*T*) и *c*(*T*) рассчитали значения КТР вдоль соответствующих кристаллографических направлений по формулам

$$\alpha_a = \frac{1}{a_0} \frac{da}{dT}; \quad \alpha_c = \frac{1}{c_0} \frac{dc}{dT}.$$

На рис. 2 представлены температурные зависимости КТР кристаллов AgInSe<sub>2</sub>. Анизотропия термического расширения в этих кристаллах слабо выражена, однако в области низких температур (*T* < 120 К) с уменьшением температуры отношение  $\frac{\alpha_c}{\alpha_a}$  растет и составляет 1.91 и 1.41 при 80 и 300 К соответственно.

Термическое расширение кристаллов AgInSe<sub>2</sub> вдоль осей *a* и *c* меняет свой знак при температуре 142 и 135 К соответственно. Значения объемного КТР, рассчитанные по формуле  $\alpha_V = 2\alpha_a + \alpha_c$ , показали, что  $\alpha_V$  изменяет свой знак при температуре *T*<sub>0</sub> = 139 К. Значение характеристической температуры изменения знака  $\alpha_V$  очень близко по величине к температуре Дебая  $\Theta = 138$  К для кристаллов AgInSe<sub>2</sub> [13, 14].

Сравнивая полученные результаты с результатами исследования температурной зависимости *E<sub>g</sub>*(*T*)

по спектрам поглощения [15–17], приходим к выводу, что объемное тепловое расширение в AgInSe<sub>2</sub> по сравнению с изменением *E<sub>g</sub>*(*T*), по-видимому, доминирует во всем исследованном интервале температур. Однако соотношения между относительным изменением объема  $\frac{\Delta V}{V}$  и  $\frac{\Delta E_g}{E_g}$  в температурных интервалах 90 < *T* < 120 К и 140 < *T* < 300 К весьма различны, что дает основание предполагать существование конкурирующего механизма, дающего положительное изменение  $\Delta E_g$ . При *T* > 120 К зарегистрирована [15–17] явная аномалия в поведении  $\Delta E_g$  в том смысле, что некий “положитель-

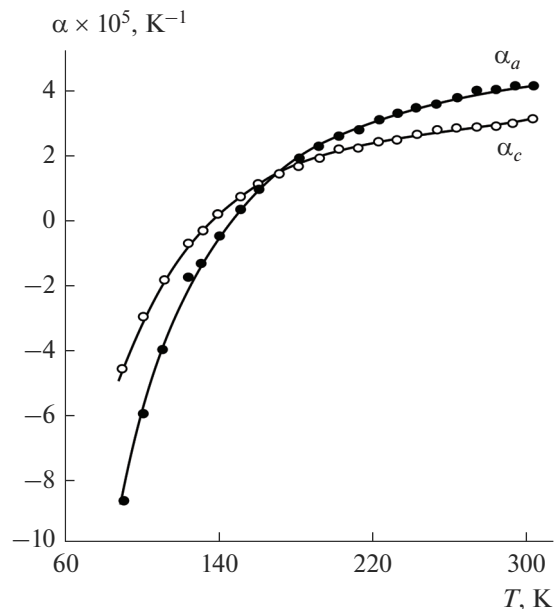


Рис. 2. Температурные зависимости коэффициентов термического расширения монокристаллов AgInSe<sub>2</sub>.

ный” механизм почти полностью компенсирует сужение, обусловленное объемным эффектом.

Обычно термическое расширение твердых тел описывают с использованием параметров Грюнрайзена [18]. В случае с  $\text{AgInSe}_2$ , который кристаллизуется в одноосной халькопиритовой структуре, нужно ввести два независимых параметра Грюнрайзена –  $\gamma_a$  и  $\gamma_c$ , которые связаны с КТР ( $\alpha_a, \alpha_c$ ) соотношениями

$$\gamma_a = \frac{V_m}{C_p} [(C_{11}^s + C_{12}^s) \alpha_a + C_{13}^s \alpha_c],$$

$$\gamma_c = \frac{V_m}{C_p} [2C_{13}^s \alpha_a + C_{33}^s \alpha_c],$$

где  $V_m$  – молярный объем,  $C_p$  – удельная молярная теплоемкость при постоянном давлении,  $C_{ij}^s$  – адиабатическая постоянная жесткости [19]. На данный момент нет сведений об экспериментальных значениях  $C_{ij}^s$  и  $C_p(T)$  для  $\text{AgInSe}$  в интересующей нас температурной области, и это создает трудности в проведении количественного анализа температурных зависимостей  $\gamma_a$  и  $\gamma_c$ .

Однако, не исключая других объяснений, можно предположить существование низкоэнергетических колебаний мод решетки с отрицательной модой параметров Грюнрайзена в  $\text{AgInSe}_2$ . К сожалению, сведений о низкоэнергетических ветвях фононного спектра недостаточно.

Следует отметить согласие между температурными зависимостями ширины запрещенной зоны и параметров решетки. Аномальный характер зависимости  $E_g(T)$  присущ также зависимостям  $a(T)$  и  $c(T)$ . Этот экспериментальный факт свидетельствует о превалирующем вкладе объемного эффекта в температурную зависимость ширины запрещенной зоны монокристаллов  $\text{AgInSe}_2$ .

Как уже отмечено выше, согласно существующим представлениям, температурная зависимость  $E_g(T)$  в полупроводниках обуславливается термическим расширением решетки (объемный эффект) и электрон-фононным взаимодействием. Изменение знака температурного коэффициента  $\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_p$  свидетельствует о конкуренции двух эффектов. При этом считается, что термическое расширение обуславливает положительный температурный коэффициент  $E_g$  [20], а электрон-фононное взаимодействие – отрицательный [21]. Естественно предположить, что в  $\text{AgInSe}_2$  вклад термического расширения преобладает ниже 120 К, а электрон-фононного взаимодействия – выше 120 К.

В работе [22] высказано предположение, что изоэнтальпическое изменение  $(\partial E_g)_V$  может быть обусловлено нелинейной зависимостью  $E_g$  от межатомных

расстояний. Обобщая полученный в [22] результат на случай анизотропного кристалла, запишем

$$\langle \delta E_g \rangle = \sum_{\mu=1}^3 \langle \delta E_g \rangle_{\mu}, \quad (1)$$

$$\langle \delta E_g \rangle_{\mu} = \Xi_{\mu}^{(1)} \Delta \mu + \frac{1}{V} \sum_{f_{\mu\lambda}} \varepsilon_{f_{\mu\lambda}} \chi_{\mu} \Xi_{f_{\mu\lambda}}^{(2)},$$

где  $\Delta \mu$ ,  $\chi_{\mu}$  – расширение и сжимаемость, соответствующие главному направлению  $\mu$ .

Для температурной производной из (1) имеем

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V + \alpha_V \left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_T;$$

$$\sum_{\mu} \alpha_{\mu} \Xi_{\mu}^{(1)} \equiv \alpha_V \left(\frac{\partial E_g}{\partial \Delta_V}\right)_T; \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_V = \frac{1}{V} \sum_{f_{\mu\lambda}} \chi_{\mu} C_{f_{\mu\lambda}} \Xi_{f_{\mu\lambda}}^{(2)}; \quad \sum_{\mu} \alpha_{\mu} \equiv \alpha_V.$$

Здесь  $\alpha_V$  – температурный коэффициент объемного расширения,  $C_{f_{\mu\lambda}} = \partial \varepsilon_{f_{\mu\lambda}} / \partial T$  – теплоемкость осциллятора решетки ( $f$  – волновой вектор,  $\lambda$  – поляризация).

Ограничимся учетом вклада продольных волн, при котором

$$\langle \delta E_g \rangle = \sum_{\mu} (\Delta \mu \Xi_{\mu}^{(1)} + \langle \Delta_{\mu}^{(2)} \Xi_{\mu}^{(2)} \rangle); \quad \sum_{\mu} \alpha_{\mu} \equiv \alpha_V.$$

Используя усредненные параметры  $E_1$  и  $E_2$ , определяемые равенствами

$$\left(2 \frac{\delta a}{a}\right) \Xi_a^{(1)} + \left(\frac{\delta c}{c}\right) \Xi_c^{(1)} \equiv E_1 \Delta_V; \quad \sum_{\mu} \chi_{\mu} \Xi_{\mu}^{(2)} \equiv \chi E_2,$$

для высокотемпературной ( $T > \Theta$ ) области ( $\Theta = 138$  К – температура Дебая) [12, 13] получаем

$$\left(\frac{\partial E_g}{\partial T}\right)_p \approx \left(E_1 + \frac{E_2}{3\gamma_G}\right) \alpha_V; \quad \alpha_V \approx \gamma_G \frac{\chi}{V} 3Nk_B, \quad (3)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана,  $\gamma_G$  – высокотемпературное значение коэффициента Грюнрайзена ( $\gamma_G = 2$ ).

Ввиду отсутствия экспериментальных данных относительно  $E_1$  примем, что изменение  $\delta E_g$  в области  $T \leq 120$  К обусловлено только изменением параметров решетки  $a$  и  $c$ , т.е.

$$(\delta E_g)_{T < 100} \approx E_1 \Delta_V(T); \quad \Delta_V(T) = 2 \frac{\delta a}{a} + \frac{\delta c}{c}.$$

Из хода кривых, описывающих зависимости  $\delta E_g$ ,  $a(T)$  и  $c(T)$  в области  $T \leq 100$  К, вытекает  $\delta E_g \approx 25$  мэВ;  $2 \frac{\delta a}{a} \approx -0.0033$ ;  $\frac{\delta c}{c} \approx -0.0005$ .

Для параметра  $E_1$  это дает

$$E_1 \approx -(0.025/0.0038) \approx -6.6 \text{ эВ}.$$

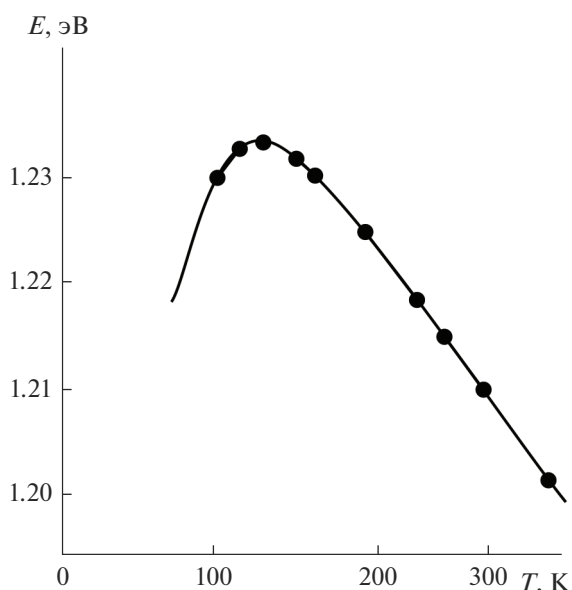


Рис. 3. Температурная зависимость ширины запрещенной зоны в монокристаллах  $\text{AgInSe}_2$ .

Из высокотемпературных зависимостей следует

$$\alpha_V = 1.15 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1} \text{ и } (\partial E_g / \partial T)_p = 1.5 \times 10^{-4} \text{ эВ/К.}$$

Подстановка этих значений в (3) дает  $E_2 \approx 32$  эВ. Для более точных оценок требуются экспериментальные данные по коэффициентам давления. Кроме этого, из (1) видно, что не исключено влияние поперечных волн решетке.

Из приведенного выше анализа следует, что изохорическая часть изменения  $(\partial E_g)_V$  в монокристаллах  $\text{AgInSe}_2$  имеет положительный знак, т.е.

$(\frac{\partial E_g}{\partial T})_V > 0$ , а при высоких температурах  $(\partial E_g)_V$ , видимо, компенсирует отрицательный вклад от термического расширения решетки.

Нами высказано предположение, что при низких температурах вклад объемного эффекта (термического расширения решетки) в температурную зависимость  $E_g$  является преобладающим. Термическое расширение решетки при низких температурах тесно связано с динамикой решетки.

Анализ температурной зависимости изменения ширины запрещенной зоны  $\text{AgInSe}_2$ , показывает, что ширина запрещенной зоны увеличивается с ростом температуры в области 80–120 К (рис. 3) и температурный коэффициент составляет  $(4.0\text{--}6.2) \times 10^{-4}$  эВ/К. В области 120–300 К ширина запрещенной зоны уменьшается с ростом температуры и температурный коэффициент составляет  $-(1.2\text{--}1.9) \times 10^{-4}$  эВ/К.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании исследования оптических спектров собственного поглощения и рентгенографических исследований определены температурные зависимости ширины запрещенной зоны и параметров кристаллической решетки кристаллов  $\text{AgInSe}_2$  в диапазоне температур 80–300 К. Показано, что экспериментально обнаруженная аномальная температурная зависимость ширины запрещенной зоны при температуре 120 К является следствием аномального температурного поведения параметров кристаллической решетки  $a(T)$  и  $c(T)$ . Выявлено, что изохорическая часть изменения  $(\partial E_g)_V$  в монокристаллах  $\text{AgInSe}_2$  при этом имеет положительный знак, т.е.  $(\frac{\partial E_g}{\partial T})_V > 0$ . При высоких же температурах вклад  $(\partial E_g)_V$  не является определяющим, а всего лишь компенсирует доминирующий отрицательный вклад от термического расширения решетки.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Матиев А.Х.* Фазовые равновесия и электронно-оптические свойства систем  $\text{T}^1\text{B}^3\text{C}_2^6\text{--A}^1\text{B}^3\text{C}_2^6$  (A—Cu, Ag; B—In, Ga; C—S, Se<sub>2</sub>): Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Ульяновск: УлГУ, 2005. 399 с.
2. *Matiev A.Kh., Uspazhiev R.T. et al.* Phasing Diagrams of  $\text{TlInSe}_2\text{--CuInSe}_2$  and  $\text{TlInSe}_2\text{--AgInSe}_2$  Systems // *Atl. Highlights Mater. Sci. Technol.* 2019. V. 1. P. 249–252.
3. *El-Korashy A., Abdel-Rahim M.A., El-Zahed H.* Optical Absorption Studies on  $\text{AgInSe}_2$  and  $\text{AgInTe}_2$  Films // *Thin Solid Films.* 1999. V. 338. P. 207–212.
4. *Santhosh M.C., Pradeep B.* Formation and Properties of  $\text{AgInSe}_2$  Thin Films by Co-Evaporation // *Vacuum.* 2004. V. 72. № 4. P. 369–378.
5. *Mustafa H., Hunter D., Pradhan A.K., Roy A., Cui Y., Burger A.* Synthesis Characterization of  $\text{AgInSe}_2$  for Application in Thin Film Solar Cells // *Thin Solid Films.* 2007. V. 515. P. 7001–7004.
6. *Абдуллаев М.А., Алхасов А.Б., Магомедова Дж.Х.* Получение и свойства каскадного преобразователя солнечной энергии с двумя гетеропереходами  $\text{CuInSe}_2/\text{AgInSe}_2/\text{CdS}$  // *Неорган. материалы.* 2014. Т. 50. № 3. С. 250–254. <https://doi.org/10.7868/S0002337X14030014>
7. *Ozaki S., Adachi S.* Optical Properties and Electronic Band Structure of  $\text{AgInSe}_2$  // *Phys. Status Solidi A.* 2006. V. 203. P. 2919–2923.
8. *Kishigui K., Abe K., Murakami G., Shim Y., Yoshino K., Makita K.* Study of Steady-State Photoluminescence of Crystals  $\text{AgInSe}_2$  // *Thin Solid Films.* 2008. V. 517. № 4. P. 1445–1448.
9. *Kanellis G., Kampas K.* Far-Infrared Reflection Spectra of  $\text{AgInSe}_2$  and  $\text{AgInTe}_2$  // *Mater. Res. Bull.* 1978. V. 13. № 1. P. 9–12.
10. *Ohrendorf F.W., Haussler H.* Lattice Dynamics of Chalcopyrite Type Compounds. Part I. Vibrational Fre-

- quencies // Cryst. Res. Technol. 1999. V. 34. № 3. P. 339–349.
11. *Поплавной А.С.* Зонная структура, динамика решетки и явления переноса в некоторых сложных алмазоподобных полупроводниках: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Кемерово: КемГУ, 1982. 540 с.
  12. *Ohrendorf F.W., Haeseler H.* Lattice Dynamics of Chalcopyrite Type Compounds. Part II. Calculations in a Short Range Force Field Model // Cryst. Res. Technol. 1999. V. 34. № 3. P. 351–362.
  13. *Oshcherin B.N.* Debye Temperature and Melting Point of Ternary Chalcopyrite Semiconductor  $A^I B^3 C_2^6$  В  $A^2 B^4 C_2^5$  // Phys. Status Solidi A. 1976. V. 35. № 1. P. 35–41.
  14. *Ощерин Б.Н., Кожина И.И.* Прогнозирование коэффициентов термического расширения тройных полупроводников типа  $A^{II} B^{IV} C_2^V$  и  $A^I B^{III} C_2^{VI}$ . М.: ВИНТИ, 1985. № 3573–85.
  15. *Матиев А.Х., Георгобиани А.Н.* Температурная зависимость изменения ширины запрещенной зоны  $CuInSe_2$  и  $AgInSe_2$  // Тр. VII Междунар. конф. “Оптика, оптоэлектроника и технологии”. Ульяновск: УГУ, 2004. С. 32.
  16. *Матиев А.Х., Успажиев Р.Т.* Характер температурной зависимости ширины запрещенной зоны в кристаллах  $AgInSe_2$  // Матер. Всерос. науч.-практ. конф. с междунар. участием “Актуальные проблемы естественных наук” (Грозный, 17.10.2020). Махачкала: АЛЕФ, 2020. С. 244–248. ISBN 978-5-00128-539-7
  17. *Matiev A., Uspazhiev R. et al.* Anomalous Character of Temperature Dependences of Some Parameters  $AgInSe_2$  // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2020. V. 905. P. 28–29. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/905/1/012046>
  18. *Баррет Ч.С., Массальский Т.Б.* Структура металлов. Ч. I. М.: Металлургия, 1984. С. 246–247.
  19. *Neumann H.* Nonstoichiometry and Electrical Properties of  $CuGaSe_2$  and  $AgInTe_2$  // Cryst. Res. Technol. 1983. V. 18. № 1. P. k8–k11.
  20. *Бьюб Р.* Фотопроводность твердых тел. М.: ИЛ, 1962. 534 с.
  21. *Long D.L.* Energy Bands in Semiconductors. N. Y.: Interscience Public, 1968. 212 p. ISBN 0470544007, 9780470544006
  22. *Фомин Н.В.* Аномальная температурная зависимость ширины запрещенной зоны собственных полупроводников // ФТП. 1983. Т. 17. Вып. 3. С. 553–555.