АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи
УДК 621.315.592:535.215.5: 53.082.7

АШУРОВ ЖАСУР ДЖУРАЕВИЧ

ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ $TlInSe_2$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

01.04.07 – физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ
На соискание ученой степени доктора философии (PhD)
по физико-математическим наукам

Научный руководитель: Нуритдинов Иззатилло,
доктор физико-математических наук, профессор

Ташкент – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ…….…….. 5

ВВЕДЕНИЕ…… 7

I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $TlInSe_2$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ ……..……. 19

§1.1. Кристаллическая структура и фазовые изменения кристаллов типа $TlInSe_2$……..... 19

§1.2. Электронная структура кристаллов $TlInSe_2$……... 25

§1.3. Исследование электрофизических свойств соединений $TlInSe_2$……. 32

§1.4. Тензорезистивные характеристики $TlInSe_2$ ……... 37

§1.5. Электрофизические и тензорезистивные свойства твердых растворов на основе $TlInSe_2$…….. 42

§1.6. Выводы по главе I, постановка цели и задач исследования……..... 46

II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ …..……... 52

§2.1. Образцы для исследования..……. 52

§2.2. Методика измерения электрофизических и фотоэлектрических характеристик исследуемых кристаллов…….. 54

§2.3. Методика исследования тензорезистивных свойств исследуемых образцов…….. 56

III. ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОТОКА, ЛЮКС - АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И НА ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ТЕНЗОЭФФЕКТЫ В НЕЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $TlInSe_2$. 67

§3.1. Влияние деформации на спектральные зависимости фотопроводимости и люкс - амперные характеристики кристаллов $TlInSe_2$…….…….. 67

§3.2. Фотостимулированные тензоэффекты в кристаллах $TlInSe_2$……. 69

Выводы по главе III…….…….. 74

IV. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ I И IV ГРУПП НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И НА ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ $TlInSe_2$. …… 76

§4.1.Влияние примесей I группы на тензорезистивные свойства монокристаллов $TllInSe_2$…….…….. 76

§4.2.Влияние примесей элементов IV группы на тензорезистивные свойства кристаллов $TlInSe_2$. ……... 83

Выводы по главе IV……..……. 85

V. ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $TlInSe_2$…… 86

§5.1.Удельные сопротивления и тензорезистивные характеристики кристаллов твердых растворов системы $TlInSe_2$ - $CuInSe_2$…… 86

§5.2.Тензорезистивные свойства твёрдых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$... …… 91

Выводы по главе V…… 96

ЗАКЛЮЧЕНИЕ…… 98

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ……. 100

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ И СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

ИК – инфракрасный;

ВЗ – валентная зона;

ЗП – зоны проводимости;

ВАХ – вольт - амперная характеристика;

ЛАХ – люкс - амперная характеристика;

ДТА – дифференциально-термический анализ;

РФА – рентгенофазовый анализ;

θ – угол;

Å – ангстрем;

μ – подвижность носителей тока;

$m_{\text{р}}$, m_{n} – эффективная масса плотности состояния дырок и электронов;

α – температурный коэффициент ширины запрещенной зоны, эВ/град;

E_g – ширина запрещенной зоны, эВ;

ОЦТ – объемно - центрированная тетрагональная;

ОСЧ – особо чистый;

ε – относительная деформация;

G_T – температурный коэффициент тензочувствительности;

R_0 – сопротивление образца при отсутствии деформации;

R_ε – сопротивление образца при наличии деформации;

R_H – нагрузочное сопротивление;

$V_П$ – напряжение питания;

$\Delta R_{\varepsilon,0}$ – абсолютное изменение сопротивления кристалла при деформации;

K_ε – коэффициент тензочувствительности;

ΔK – изменение коэффициента тензочувствительности при изменении температуры на ΔT;

K_0 – начальный коэффициент тензочувствительности;

НМХФ – неограниченный метод Хартри-Фока;

nm (нм) – единица измерения расстояния, 1 нм = 10^{-9} см;

I – интенсивность;

$I_{отн}$ – относительная интенсивность;

E – напряженность электрического поля; энергия, эВ;

e – электрон;

c – секунда.

V – объем ($см^3$); электрическое напряжение, ЭДС;

P – давление, Па;

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире исследователи и практики уделяют большое внимание изучению различных полупроводниковых преобразователей, в том числе тензопреобразователей, основным преимуществом которых является высокая чувствительность и малогабаритность. Однако требования современной науки и техники неуклонно растут, что обусловливает поиск материалов, обладающих разнообразными свойствами, соответствующими этим требованиям. Следовательно, в настоящее время наряду с усовершенствованием свойств имеющихся материалов поиск новых полупроводниковых материалов, в том числе тройных и более сложных соединений и их твердых растворов, и исследование их разнообразных характеристик являются одними из важнейших задач современной физики конденсированного состояния.

Изучение взаимосвязей состава, структуры и свойств новых многокомпонентных полупроводниковых соединений, помимо углубления фундаментальных научных представлений о полупроводниках, открывает и новые практические перспективы: в большинстве случаев новые соединения проявляют особые качества и тем самым способствуют разрешению возникающих важных технических задач. Познание закономерностей взаимозависимостей свойств, состава и структуры предоставляет возможность разрабатывать научные основы поиска и создания новых, наиболее эффективных полупроводниковых материалов с предопределенными свойствами и позволяет удовлетворять нарастающие требования современной оптической, полупроводниковой и квантовой микроэлектроники. Особую ценность представляет создание новых полупроводниковых материалов, если удается получить их в виде совершенных крупных монокристаллов. Среди многокомпонентных полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ особый интерес

представляют полупроводниковые соединения $TlInSe_2$, закономерности многих физических явлений в которых не получили достаточного освещения в специальной литературе. Проведенные учеными различных научных центров мира исследования электрических, термоэлектрических, тепловых и фотоэлектрических свойств нелегированных кристаллов $TlInSe_2$ свидетельствуют об их перспективности как нового эффективного полупроводникового, в том числе тензометрического материала. Однако исследования по изучению влияния различных примесей на электрофизические и фотоэлектрические процессы в данном материале, особенно исследования о свойствах твердых растворов на его основе, малочисленны.

В Узбекистане уделяется огромное внимание поиску различных новых полупроводниковых материалов для изготовления различных тензопреобразователей, детекторов и датчиков и проведению на их основе фундаментальных исследований, соответствующих мировому уровню, с целью их применения в конкурентоспособном новейшем высокотехнологичном оборудовании. Направления этих фундаментальных исследований, имеющих большое значение для развития науки нашей страны и её широкого практического применения, отражены в Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021 гг.[1]

Исследования, проведенные в данной диссертационной работе, в определенной мере соответствуют задачам, обозначенным в Указах Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 7 февраля 2017 года «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан на 2017–2021 гг.», № УП-4958 от 16 февраля 2017 года «О дальнейшем совершенствовании системы послевузовского образования», в Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-2789 от 17 февраля 2017 года «О мерах по дальнейшему совершенствованию

[1] Указ Президента Республики Узбекистан № УП-4947 от 07 февраля 2017 г. «О Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан».

деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данном направлении.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Диссертационное исследование проведено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий Республики Узбекистан II. «Энергетика, энерго- и ресурсосбережение».

Степень изученности проблемы. На сегодняшний день разработана эффективная технология выращивания крупных, совершенных, чистых и легированных различными примесями монокристаллов $TlInSe_2$ и комплексно исследованы закономерности протекания электрофизических и фотоэлектрических процессов в этих кристаллах ведущими учеными научно-исследовательских центров мира, в том числе японскими (Shinya Hosokawa, Kenji Kamimura, Hiroyuki Ikemoto, Kojiro Mimura, Kazuki Wakita), немецкими (E. Mooser, H. Meitner), российскими (Георгобиани А.Н., Матиев А.Х., Алексеев И.В., Карпович И.А., Чернова А.А.), азербайджанскими (Гусейнов Г.Д., Абдуллаев Г.Б., Мустафаева С.Н., Исмайлов М.З., Рустамов В.Д., Керимова Э.М., Годжаев Э.М.), украинскими (Данильчук С.П., Мирончук Г.Л., Мозолюк М.Ю., Божко В.В.), литовскими (Grigas J., Lazauskas V., Nelkinas V.), польскими (Talik E., Adamiec M.), турецкими (Salehli F., Yildirim T., Gasanly N.M.), узбекскими (Умаров С.Х., Нуритдинов И.) и другими.

В результате этих исследований показано, что эти соединения являются перспективными материалами для разработки на их основе приемников излучения для видимого, ближнего ИК-, а также рентгеновского диапазона спектра. Кристаллы данного соединения открывают перспективное поле деятельности также в области полупроводниковой тензометрии. Исследования электрофизических и фотоэлектрических характеристик легированных примесями кристаллов показали, что их чувствительность резко улучшается при введении некоторых примесей. Если

учесть, что тензорезистивные свойства материалов непосредственно связаны с электрофизическими свойствами и они очень чувствительны к наличию примесей, можно ожидать, что с введением примесей можно управлять и тензометрическими характеристиками полупроводниковых материалов. Поэтому научный и практический интерес представляет изучение тензометрических свойств легированных кристаллов $TlInSe_2$, а также твердых растворов на основе $TlInSe_2$. Однако исследования в этом направлении отсутствуют.

Также не в достаточной степени изучено влияние температуры, оптической подсветки и примесей элементов I и IV групп периодической системы на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$. Исследования в этом направлении могли бы дать прямую информацию о расположении экстремумов и деталей зонного строения кристаллов этого класса, а также расширить область их применения. Исходя из этого, дальнейшая наша задача заключалась в проведении систематических исследований тензорезистивных особенностей данных кристаллов в зависимости от вводимых примесей различного рода (с донорной и акцепторной природой), температуры, оптической подсветки, степени деформации в соответствующих кристаллографических направлениях и т.д.

Связь темы диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнялась в рамках научно-исследовательских проектов Института ядерной физики АН РУз по темам: ФА-Ф2-Ф065-Ф071 «Термо- и радиационно-стимулированные явления в твердых растворах замещения и внедрения» (2007–2011); ОТ-Ф2-23 «Особенности генерационных и рекомбинационных процессов в широкозонных оксидных и фторидных твердотельных материалах» (2017–2020).

Целью исследования является установление закономерностей и механизмов влияния различных примесей на тензорезистивные

характеристики монокристаллов $TlInSe_2$, а также в твердых растворах на его основе.

Задачи исследования:

исследовать спектральные распределения фототока и фотостимулированной тензочувствительности в кристаллах p-$TlInSe_2$;

исследовать влияние примесей Ag, Cu, Si, Ge, Sn и Co на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$ и установить механизмы этих влияний;

определить влияние температуры на тензорезистивные свойства в легированных кристаллах $TlInSe_2$;

изучить влияние соотношения компонент на электрофизические и тензорезистивные характеристики твердых растворов на основе кристаллов $TlInSe_2$.

Объектами исследования являются нелегированные и легированные примесями из элементов первой (Cu, Ag) и четвертой (Si, Ge, Sn) групп периодической системы монокристаллы $TlInSe_2$, а также сложные соединения $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0,5$) и $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ ($0 \le x \le 0,1$) на основе кристаллов $TlInSe_2$.

Предметом исследования являются тензорезистивные характеристики монокристаллов $TlInSe_2$ и сложные соединения $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0,5$) и $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ ($0 \le x \le 0,1$) на их основе.

Методы исследования. Использовались стандартные экспериментальные методы исследования: зондовые и бесконтактные методы измерения удельной электрической проводимости, измерение концентрации и подвижности носителей заряда, методы раздельного определения концентрации доноров и акцепторов в полупроводниках, методы измерения времени жизни носителей заряда, оптические методы исследования.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

показано наличие непрямых зонных электронных переходов в кристаллах $TlInSe_2$ не только в низкоэнергетической по сравнению с прямым зонным переходом, но и в высокоэнергетической области спектра;

экспериментально установлено, что при положительных и отрицательных деформациях максимумы спектрального распределения коэффициента фотостимулированной тензочувствительности кристаллов $TlInSe_2$, обусловленные электронными переходами из различных долин, перераспределяются, что указывает на многодолинность механизма тензорезистивного явления (при деформации заряды перетекают из одной долины в другую из-за изменения энергетических положений долин);

выявлено многократное (от 1,1 до ~24 раз) увеличение коэффициента тензочувствительности монокристаллов $TlInSe_2$ в направлении [001] в результате образования примесных уровней при введении примесей элементов I и IV групп периодической системы, а также увеличение концентрации носителей в результате термоионизации носителей под влиянием температуры в интервале $300 \le T \le 410K$;

впервые определено, что в области существования твердых растворов соединений системы $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ в интервале концентрации кобальта ($0 \le x \le 0,5$) и соединений $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ в интервале концентраций меди ($0 \le x \le 0,1$) тензорезистивные характеристики, а также температурные зависимости тензочувствительности имеют линейные концентрационные зависимости, которые резко изменяются при переходе границы области существования твердых растворов.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены закономерности влияния температуры и легирующих примесей I и IV групп периодической системы на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$, которые позволяют целенаправленно управлять тензометрическими характеристиками кристаллов;

выявлена перспективность применения легированных кристаллов $TlInSe_2$ в качестве чувствительного тензорезистивного полупроводникового материала, показана стабильность их тензорезистивных характеристик при циклическом деформационном (при относительной деформации $\varepsilon = 0,57 \cdot 10^{-3}$) и тысячекратном термическом воздействии (в интервале $300 \le T \le 410K$), что

способствует разработке на их основе высокочувствительных тензодатчиков различного назначения.

Достоверность полученных результатов обосновывается применением комплекса дополняющих друг друга методов физического эксперимента, проведением теоретического анализа, хорошей воспроизводимостью результатов, а также согласованностью полученных данных с существующими литературными данными и общефизическими представлениями.

Научная и практическая значимость результатов исследования.

Научная значимость результатов заключается в углублении фундаментальных научных представлений о полупроводниках $TlInSe_2$ и твердых растворах на его основе, в установлении закономерностей влияния температуры и концентрации легирующих примесей элементов I и IV групп периодической системы на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$ при одноосном сжатии и растяжении вдоль направления [001].

Практическое значение результатов заключается в выявлении класса полупроводниковых соединений, получаемых путем легирования кристаллов $TlInSe_2$ примесями элементов I и IV групп периодической системы, которые могут найти применение в различных целях и позволяют разработать усовершенствованные тензодатчики, имеющие более высокий коэффициент тензочувствительности по сравнению с существующими.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по исследованию тензорезистивных свойств монокристаллов $TlInSe_2$ и твердых растворов на его основе:

установление многодолинного механизма тензорезистивности в положительно и отрицательно деформированных кристаллах $TlInSe_2$, было использовано в рамках фундаментального проекта ЁФ-2-13 «Влияние примесей подгруппы титана на электрофизические свойства кремниевых структур» (2016–2017) (Справка Министерства высшего и среднего специального образования Республики Узбекистан № 89-03-1378 от 11 апреля

2019 г.). Многодолинный механизм тензорезистивного явления в данном проекте был использован при изучении тензорезистивного явления в легированных примесями титановой подгруппы кремниевых структур, что позволило повысить степень точности определения коэффициента тензочувствительности;

явление многократного усиления коэффициента тензочувствительности с повышением концентрации примеси и температуры, а также при подсветке в области фоточувствительности в кристаллах $TlInSe_2$ и в твердых растворах на его основе $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0,5$) и $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ ($0 \le x \le 0,1$), обусловленное значительным увеличением концентрации носителей в результате термо- и фотоионизации, а также предложенный многодолинный механизм тензорезистивного эффекта использованы при описании современного состояния и тенденций развития полупроводниковой тензометрии и для формулировки постановки задачи исследования в рамках научного проекта ФА-А3-002 «Разработка полупроводникового тензодатчика для весоизмерительных устройств» (2017–2018) (Справка о внедрении Академии наук Республики Узбекистан № 2/1255-918 от 26 марта 2019 года). Использование этих результатов позволило обосновать возможность придания плёночным тензодатчикам с полупроводниковыми добавками линейную передаточную характеристику;

выявленное многократное увеличение коэффициента тензочувствительности монокристаллов $TlInSe_2$ вдоль направлении [001] при легировании примесями из элементов I и IV групп периодической системы с подсветкой в области собственного поглощения и при температуре в интервале ($300 \le T \le 410K$), обусловленное значительным увеличением концентрации носителей в результате появляющихся примесных уровней при легировании, а также фото- и термоионизации носителей было использовано зарубежными учеными в ходе исследований фотоэлектрических свойств и электронной структуры твердых растворов $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ при концентрациях олова $x=0 \div 0,25$ (Journal of Materials

Science: Materials in Electronics Volume 24 Number 9, pp. 3555-3563, 2013; Scientific Bulletin of Volyn National University, Vol. 1, Series: Solid state physics, 16, pp.19-24, 2012; Physical Chemistry Chemical Physics, 15, pp.6965, 2013). Применение этих результатов позволило разработать модель перезарядки фотоактивных центров для объяснения увеличения фотопроводимости с увеличением концентрации и при повышении температуры в исследованных образцах.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования докладывались и обсуждались на 4 международных и 7 республиканских научно-практических конференциях.

Публикация результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 18 научных работ, 6 научных статей в изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, из них 4 статьи в зарубежных научных журналах.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 111 страниц.

Список опубликованных работ:

1. Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д. Тензорезистивные свойства твёрдых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ // Перспективные материалы. – Москва, 2007. – №3. – С.24-26. (№1. Web of Science, IF=0.393)

2. Ашуров Ж.Д., Нуритдинов И., Умаров С.Х. Влияние примесей I и IV групп на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$ // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2008. – Т.10, №2. – С.137-141. (01.00.00. №5)

3. Ашуров Ж.Д., Нуритдинов И., Умаров С.Х. Влияние температуры и примесей элементов I и IV групп на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$ // Перспективные материалы. – Москва, 2011. – №1. – С.11-14. (№1. Web of Science, IF=0.393)

4. Umarov S. Kh., Nuritdinov I., Ashurov J. Dzh., Khallokov F. Kh. Single Crystals of $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0.5$) Solid Solutions as Effective Materials for Semiconductor Tensometry // Technical Physics Letters. – Springer, 2017. Vol.43, №8.–P.730-732; Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д., Халлоков Ф.К. Монокристаллы твердых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0.5$) – эффективный материал для полупроводниковой тензометрии. // Письма в Журнал технической физики. – Санкт-Петербург, 2017. –№16(43). – С.3-8. (№11. Springer, IF= 0.808)

5. Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д., Халлоков Ф.К., Ходжаев У.О. Монокристаллы твердых растворов $TlIn_{1-x}$ Co_xSe_2 ($0 \le x \le 0.5$) как перспективный материал для электронной техники. // Научный вестник Бухарского государственного университета. – Бухара, 2017. – №2. – С.21-24. (01.00.00. №3)

6. Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д., Халлоков Ф.К. Удельные сопротивления и тензорезистивные характеристики кристаллов твердых растворов системы $TlInSe_2$-$CuInSe_2$ // Журнал технической физики**.** – Санкт-Петербург, 2019. –№ 2(89). – С.214-217. (№11. Springer, IF= 0.707)

7. Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д., Халлоков Ф.К., Ходжаев У.О. Фото- и тензочувствительность кристаллов $TlInSe_2$.// Вестник “TINBO”. – Ташкент, 2014. – №2. – С.94-98.

8. Умаров С.Х., Назаров И.И., Шодиев С.Ф., Ходжаев У.О., Ашуров Ж.Д. $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 0,3$) перспективный материал для полупроводниковой тензометрии // Физика ва тиббий биологик фанларнинг долзарб муаммолари. – Самарканд, 2005. – С.113-115.

9. Умаров С.Х., Назаров И. И., Ашуров Ж. Д., Хамроев Р. Р., Ходжаев У. Влияние одноосной упругой деформации на люксамперные характеристики кристаллов p-$TlInSe_2$ // Физика тараққиётида нисбийлик назарияси. – Бухоро, 2005. – С.30-31.

10. Ашуров Ж.Д. Влияние примесей на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$. // Сборник материалов научно-практической конференции молодых учёных. – Бухара, 2008. – С.72-74.

11. Ашуров Ж.Д. Пьезорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$ // Сборник материалов научно практической конференции молодых учёных. – Бухара, 2008. – С.74-76.

12. Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д., Ходжаев У.О., Хамроев Р.Р. Влияние примесей элементов I и IV групп на рентгенопроводимость и рентгенодозиметрические характеристики кристаллов - $TlInSe_2$. // Международная конференция «Фундаментальные и прикладные вопросы физики» Физико-технический институт НПО «Физика-Солнце» – Ташкент, 2010. – С.293-295.

13. Ашуров Ж.Д., Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ибрагимов Ж.Д., Рахимов Э.Т. О спектральной зависимости фото - и тензочувствительности кристаллов $TlInSe_2$ // II Международная конференция по оптическим и фотоэлектрическим явлениям в полупроводниковых микро- и наноструктурах. – Фергана, 2011. – С.30-33.

14. Нуритдинов И., Умаров С.Х., Ашуров Ж.Д., Рахимов Э.Т. Удельное сопротивление и тензорезистивные характеристики кристаллов твердых

растворов системы $TlInSe_2$ – $CuInSe_2$. // Сборник трудов IV Международной конференции по оптическим и фотоэлектрическим явлениям в полупроводниковых микро - и наноструктурах. – Фергана, 2014. – С.264-267

15. Ашуров Ж.Д., Нуритдинов И., Умаров С.Х., Халлоков Ф.К., Ходжаев У.О. Влияние одноосной упруой деформации на люксамперные характеристики кристаллов p-$TlInSe_2$. // «Физика фанининг ривожида истеъдодли ёшларнинг ўрни» конференция мақолалари тўплами. – Тошкент, 2015. – С.296-301.

16. Умаров С.Х., Ашуров Ж.Д., Халлоков Ф.К., Ходжаев У.О. Влияние донорных примесей на тензорезестивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$. // Тезисы докладов Республиканской научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния». – Бухара, 2016. – Т.1. – С.131-132.

17. Nuritdinov I., Umarov S.Kh., Khallokov F. K., Ashurov J.Dj., Saidakhmedov K.Kh. Tensoresistive properties of $TlInSe_2$ momocrystals doped with elements of groups I and IV. // The International Symposium “New Tendencies of Developing Fundamental and Applied Physics: Problems, Achievements, and Prospects”. – Tashkent, 2016. – C.375-376.

18. Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д., Умаров С.Х. Удельное сопротивление и тензорезистивные характеристики кристаллов твердых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$. // Материалы научно-практической Республиканской конференции с международным участием «Актуальные проблемы преподавания Физики». – Наманган, 2018. – С.69-72.

I. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КРИСТАЛЛОВ $TlInSe_2$ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ЕГО ОСНОВЕ

Настоящая глава – обзорная, и посвящена описанию имеющихся в литературе данных о физико-химических особенностях полупроводников типа $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$, в том числе $TlInSe_2$, являющихся объектом исследования данной диссертационной работы.

В начале главы рассматриваются детали кристаллических и электронных структур и характер химической связи в указанных соединениях, крайне необходимые для понимания происходящих в них и системах на их основе физических процессов. Далее излагаются литературные данные о физических свойствах исходных соединений $TlInSe_2$ и твердых растворов на их основе, а также обсуждаются физико-химические особенности исследуемых в диссертации сложных полупроводниковых систем.

Описаны также результаты исследований электрофизических и тензорезистивных свойств нелегированных и легированных различными примесями кристаллов $TlInSe_2$ и твердых растворов на его основе. В конце главы на основе анализа литературных данных определены цель и задачи исследования.

§1.1. Кристаллическая структура и фазовые изменения кристаллов типа $TlInSe_2$

Исследования полупроводников типа TlSe и поиски новых полупроводниковых материалов на его основе, начатые в середине 60-х годов XX века [1;с.117-122, 2;с.33-34] привели к открытию трехкомпонентных аналогов (в частности соединения $TlInSe_2$). Кристаллическая структура и параметры ячейки для кристаллов $TlInSe_2$ были впервые определены в работах [1;с.117-122, 2; с.33-34, 3; с.42] и уточнены в работах [4; с.207-220, 5; с.3211]. Селеноиндат таллия - $TlInSe_2$

кристаллизуется в тетрагональной решетке с пространственной группой *I*4/*mcm* и является трехкомпонентным аналогом анизотропных полупроводников с цепочечной структурой типа TlSe [6; с.396-404] и в целом структурное строение $TlInSe_2$ изоструктурно TlSe. Характерной особенностью структуры TlSe являются длинные отрицательно заряженные цепочки атомов, вытянутые вдоль кристаллографической оси «*z*». Со структурной точки зрения, TlSe представляется как бы «тройным» соединением одно и трехвалентных ионов талия, т.е. как $Tl^{+}\left|Tl^{3+}Se_2\right|^{-}$. Связи между атомами внутри цепочек характеризуются сильными взаимодействиями ионно-ковалентного типа, в то время как между цепочками реализуется более слабая Ван-дер-ваальсовое взаимодействие [7; с.195118 (1-6)].

Наличие изоморфизма между $TlTlSe_2$ и кристаллами соединений $TlInSe_2$ еще не даёт основания однозначно вести рассуждения о конкретном распределении элементов, в частности, катионов [8; с.246]. Поэтому уточнение позиции разноименных катионов приобретает принципиально важное значение с точки зрения разумного управления полупроводниковыми параметрами кристаллов данного типа. По аналогии с $TlSe \rightarrow TlTlSe_2$, лишь в одной из двух возможных кристаллографических позиций, катионы могут оказаться причастными к реализации, характерной для ковалентно – тетраэдрических фаз s_p^3–гибридизации.

Кристаллографические данные соединений $TlInSe_2$ приведены в таблице 1.1, откуда видно, что кристаллографические данные у различных авторов различаются.

Пикнометрическому значению удельного веса 7,18 г/см^3 соответствует четырех формульная единица состава $TlInSe_2$ (Z=4) в элементарной ячейке. Интерпретация пиков в Патерсоновской проекции показала, что основные определяющие пики, соответствующие векторам между металлическими атомами, распределены по центрам симметрии с координатами /$\mathcal{V}$0/ и /$0\frac{1}{2}Z$/.

Установив связь этих пиков с пиками боковой Патерсоновской проекции P($\boldsymbol{uw}$), был сделан вывод о том, что тяжелые атомы Tl и In занимают правильные системы точек 4/a/ и 4/b/ в голоэдрической группе симметрии $I4/mcm=D_{4h}^{18}$.

Таблица 1.1

Кристаллографические данные цепочечного соединения TlSe и его трехкомпонентного аналога $TlInSe_2$ при комнатной температуре

Соединение	Структура	Пространственная группа	*a*, Å	*c*, Å	*Z*	Литература
TlSe	тетрагональная	D_{4h}^{18}- *I4/mcm*	8,02 7,91	7,00 6,90	4	[6] [7]
$TlInSe_2$	тетрагональная	D_{4h}^{18}- *I4/mcm*	8,02 8,038 8,075 8,02	6,826 6,864 6,847 6,865	4	[2] [3] [4] [5]

Атомы таллия находятся на четверных поворотах осей в положениях 4/a/ с точечной тетраэдрической симметрией D_4=422, а атомы индия на четверных зеркальных /инверсионных/ осях в 4/b/ с точечной симметрией $D_{2d}=I\bar{4}2m$. Единственная параметрическая плоская координата *X* атомов селена в положении 8(*h*) имеет точечную симметрию класса «подковы» $C_{24}=mm2$.

Атомы индия (в трехвалентном состоянии) окружены четырьмя атомами селена, а атомы таллия (в одновалентном состоянии) в структуре находятся в окружении восьми атомов селена (смотрите Рисунок 1.1б). Индиевые тетраэдры и таллиевые восьмивершинники (закрученные или Томсоновские кубы), сочленяясь, образуют параллельные колонки из одних тетраэдров и, соответственно, из одних восьмивершинников в направлении оси «c». Первые связаны лишь общими горизонтальными ребрами, а вторые - общими квадратными основаниями (смотрите Рисунок 1.1 а).

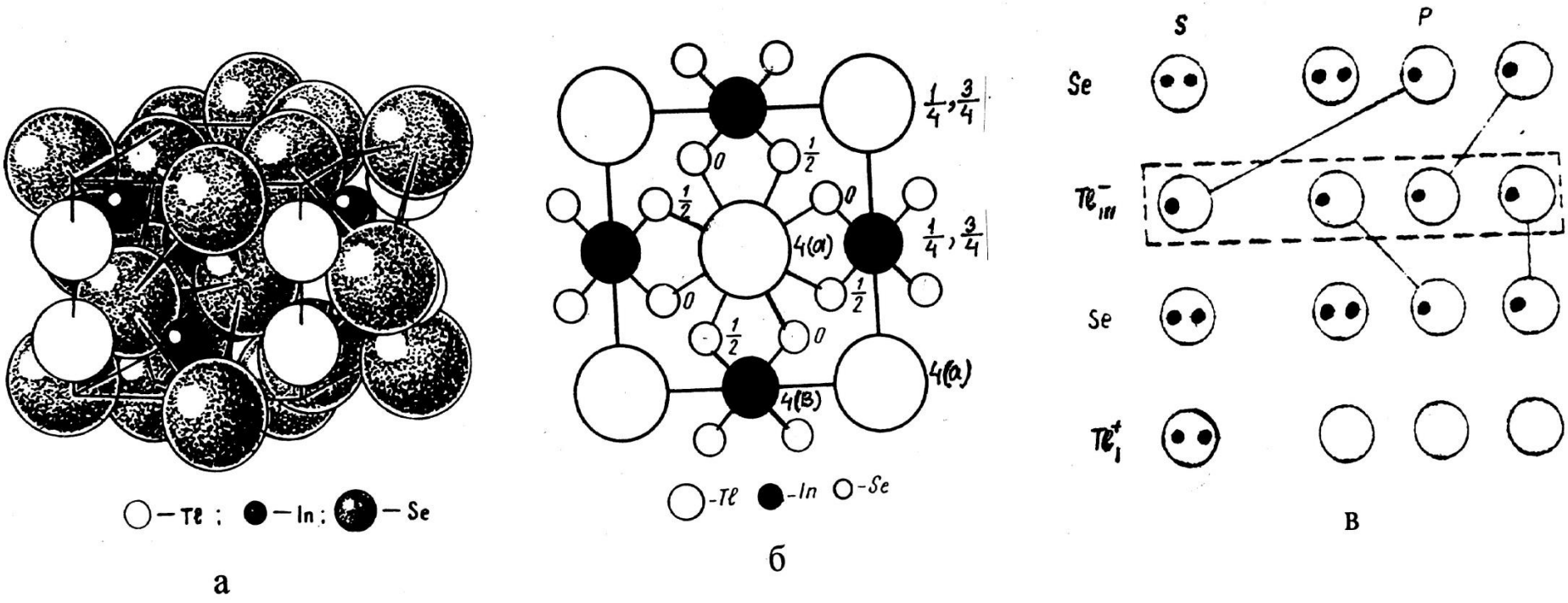


Рис. 1.1. Кристаллическая структура $TlInSe_2$ (а), её проекция (б) и валентные состояния (в) [8; с.246]

Кратчайшие межатомные расстояния для отдельного структурного блока ячейки, рассчитанные по соответствующим координатам атомов, составляют в Tl- восьмивершиннике: Tl–Se=3,42Å; Se–Se=4,06Å в In-тетраэдрах: In–Se=2,56Å, Se–Se=3,9 – 4,5Å.

Из сопоставления межатомных расстояний с суммами соответствующих радиусов можно прийти к заключению, что аналогично TlSe, в $TlInSe_2$ связь M–X=3,42Å в восьмивершиннике соответствует ионному случаю. Длина связи M–X=2,56Å в тетраэдрах совпадает с суммой ковалентных радиусов индия и селена, что свидетельствует об ожидаемом ковалентном характере связей в тетраэдрах.

В силу изложенных выше соображений можно принять, что механизм компенсации электронного избытка в решетке $TlInSe_2$ (а также и других сложных аналогов) аналогичен бинарным соединениям, кристаллизующихся в решетках типа TlSe. Правило электростатической валентности Полинга выполняется для структуры $TlInSe_2$:

$$2(Se)=2\cdot 3/4(In)+4\cdot 1/8(Tl)=3\cdot 1/2+1/2=2$$

Исходя из реальных межатомных расстояний и распределения металлических атомов, структуру $TlInSe_2$ можно представить как $Tl^{1+}[In^{3+}Se_2]^{1-}$, так как структурная группа $[InSe_2]^{1-}$ в кристаллической решетке играет роль самостоятельной анионной группы. Т.е атомы индия, проявляя нормальную валентность, в результате взаимодействия с ионами Se^{-2} формируют анионную группу $[In^{3+}Se_2{}^{1-}]$ вместо аналогичной группы $[Tl^{3+}Se^{1-}]$ в решетке $TlSe \rightarrow Tl^{+} \left| Tl^{3+}Se_2 \right|^{-}$.

Углы связей селена, селен-таллий-селен, а также для пары атомов Se-In соответствуют значениям, найденным для бинарного типа TlSe (угол связи атомов селена равен 82˚, а углы Se-Tl-Se имеют значения 115˚ и 98˚ для пар атомов селена, принадлежащих пересекающимся ребрам), что свидетельствует о реальности $s_p{}^3$ –гибридизации для ионов In в 4/b/.

Поскольку катионы в соединениях, кристаллизующихся в структурном типе TlSe, занимают сугубо частное положение, а координаты атомов X(Se, Tl) таких соединений изменяются от 0,170-0,180, приняв независимую координату атомов халькогенов для указанных выше соединений, равную X=0,175, были рассчитаны соответствующие межатомные расстояния – M^{1+}–X, X–X и Y^{3+}–X.

С другой стороны, для двух самостоятельных структурных единиц в решетках типа $TlSe \rightarrow Tl^{+}[Tl^{3+}Se_2]^{-}$ определяющими являются восьмивершинники, между которыми и создаются полоски для образования вторых структурных единиц – тетраэдров. В то же время лишь величина связи M–X в тетраэдре имеет в этом случае ковалентный характер и, естественно, что полупроводимость целиком зависит именно от этой связи. Все остальные связи, такие как Me–X и X–X, если судить по их длине, соответствуют ионному типу.

В литературе уделяется большое внимание исследованиям фазовых состояний кристаллов $TlInSe_2$, а также изучению характера влияния фазовых переходов на электронную подсистему в этих кристаллах [9-14]. Как показали экспериментальные исследования, в окрестностях фазового перехода меняются резким и, зачастую, непредсказуемым образом свойства системы, и интервал этих изменений чрезвычайно узок. К тому же поведение системы в этом интервале оказывается чувствительным к небольшим внешним воздействиям - примесям, слабым полям, что существенно с точки зрения технических приложений. Результатами исследования фазовых изменений обнаружены низкотемпературные фазовые переходы для $TlInSe_2$ в температурных областях 173,4; 196,9; и 214,9K. Последовательность фазовых переходов при температурах 196,9; и 214,9K обусловлена наличием в них длиннопериодичных соизмеримых и несоизмеримых модулированных сверхструктур. С помощью нейтронографического исследования $TlInSe_2$ [11; с.187-188] показано, что неупругое рассеяние тепловых нейтронов позволяет с точностью не менее 5 Мэв определить частоты фононов и их

дисперсию в $TlInSe_2$, несмотря на довольно малое сечение рассеяния атомами In.

Авторами [15; с.148-149, 16; с.1-2] получены трехмерные атомные изображения монокристалла $TlInSe_2$ при комнатной температуре с применением рентгеновской флуоресцентной голографии. Сравнивая экспериментальные изображения с теоретически рассчитанными данными, делается вывод, что атомы Tl имеют большие пространственные флуктуации, которые связаны с несоразмерной фазой этого материала. По сведениям авторов [17; с.8188], кристаллы $TlInSe_2$ при температуре 50К уже являются соразмерными, в то время как их несоразмерно-соразмерный фазовый переход происходит между 280 и 50К.

§1.2. Электронная структура кристаллов $TlInSe_2$

Изучение энергетических спектров электронов полупроводниковых соединений позволяет выяснить их специфические особенности и делать на этой основе прогнозы различных эффектов, а также выявить перспективы применения данных материалов. В связи с этим в последние годы объем и глубина исследований, связанных с расчетом зонных структур соединений типа TlSe, к которым относится $TlInSe_2$, возрастает, что подтверждается увеличивающимся потоком научной информации.

В работе [18; с.3040-3044] теоретически изучены свойства симметрии кристаллов типа TlSe, а также приводится вид зоны Бриллюэна (смотрите Рисунок 1.2) для объемно-центрированной тетрагональной (ОЦТ) – решетки (с отношением осей $c/a<1$), которые задаются соотношениями $R=(0, \pi/a , \pi/c)$, $P=(\pi/a, \pi/a, \pi/c)$, $N=(\pi/a, \pi/a, 0)$, $\Gamma=(0,0,0)$, $T=(0,2\pi/a, 0) \equiv T'=(0,0,2\pi/c)$ и $A=(0,0, (1+u^2)\pi/c) \equiv A'=(0,2\pi/a, (1-u^2)\pi/c)$, где u=c/a. Основными линиями симметрии зоны Бриллюэна являются $K=(k, \pi/a, \pi/c)$, $D=(\pi/a, \pi/a, k)$, $\Sigma=(k, k, 0)$, $\Delta=(0, k, 0)$, $A=(0, 0, k)$ и $G=(k, 2\pi/a-k, 0)$.

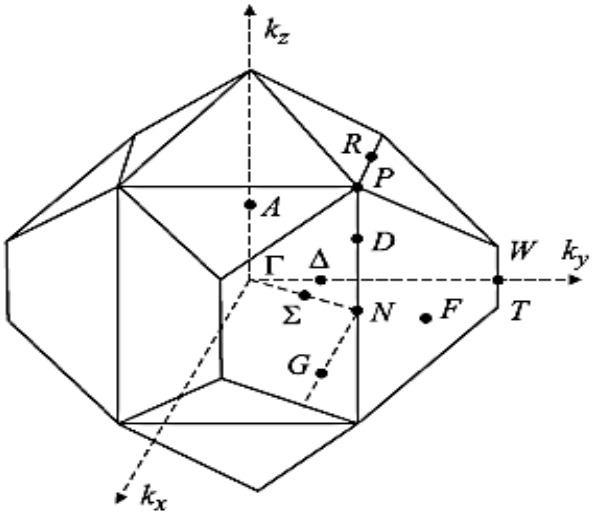


Рис. 1.2. Зона Бриллюэна для ОЦТ - решетки $TlInSe_2$ (с отношением осей c/a< 1) [18; с.3040-3044]

В работе [19; с.18-23] методом эмпирического псевдопотенциала произведен теоретический расчет энергетического спектра тройных полупроводниковых соединений со структурой TlSe и $TlInSe_2$ и использовано при этом аналитическое выражение для атомных псевдопотенциалов, предложенное Константиновым и другими. Предложенные ими форм-факторы ионных потенциалов содержали 4 параметра, уточнение значений которых производились путем одновременной подгонки рассчитанных и экспериментальных энергетических зазоров вблизи края поглощения для указанной группы соединений.

Показано, что для всех соединений данного типа, в том числе для $TlInSe_2$, потолок валентной зоны расположен в высокосимметричной точке $T(0, 2\pi/a, 0)$, а дно зоны проводимости – на линии $D(\pi/2a, \pi/2a, k)$ на границе зоны Бриллюэна объемно-центрированной тетрагональной решетки. Таким образом, все эти полупроводниковые соединения, в том числе и $TlInSe_2$, непрямозонные. Согласно правилам отбора прямой переход для них является запрещенным.

Из этих расчетов для $TlInSe_2$ [19; с.18-23] получены следующие численные значения минимальных прямых и непрямых зазоров:

$\Delta E_{(непр.)}$=1,21эВ и $\Delta E_{(пр.)}$=1,36 эВ. Кроме основного минимума зоны проводимости D_1, имеются еще дополнительные минимумы Σ_1 (1,40 эВ), а также Δ_1(1,48 эВ) и A_4(1,51 эВ). Особенностью зонной структуры TlSe и его аналогов являлось наличие изолированной группы из четырех зон, отдельных от основной группы валентных зон широким зазором (порядка 10 эВ). Анализ происхождения этих зон на основе методов линейных комбинаций атомных орбиталей указывает, что они происходят в основном из *s*– состояний атомов селена. Тот же анализ показывает, что потолок валентной зоны в точке *T* обязан своим происхождением *s* – состояниям атомов таллия и P_x, P_y– состояниям атомов селена. Следовательно, атомы с октаэдрической координацией (Tl^+) играют существенную роль в формировании полупроводниковых свойств соединения $TlInSe_2$ (и его аналогов), а также и края фундаментального поглощения.

По мнению авторов [8; с.246], несколько странным представляется последний вывод авторов работы [19; с.18-23], определяющий роль одновалентного таллия с ионным характером связи в формировании энергетического спектра, т.е. ширины запрещенной зоны указанных типов полупроводниковых соединений, полученной из указанного выше теоретического расчета. Такой вывод противоречит установившимся уже общепризнанным научным представлениям об определяющей роли в полупроводимости ковалентно – тетраэдрической (s_p^3–гибридизации) связи, реализующейся в данном случае именно для трехвалентных ионов индия в тетраэдрах. Наблюдаемое существенное различие в ширине запрещенной зоны изоструктурных соединений $TlTlSe_2$ (0,57 эВ), $TlInSe_2$ (1,2 эВ), в частности, также противоречит отмеченному выводу: ведь различие этих двух изоструктурных соединений не в одновалентных ионах в октаэдрах, а в трехвалентных ионах (Tl^{3+}) и (In^{3+}) в тетраэдрах, для которых реализуется характерный ковалентно – полупроводниковый тип связи.

Таким образом, зонный спектр полупроводниковых соединений типа $TlTlSe_2$–$TlInSe_2$, следующий из отмеченного выше теоретического расчета,

представляется несколько дискуссионным. Эти сомнения нашли свои подтверждения в результатах работы [20; с.1703-1706], в которой методом псевдопотенциала был проведен расчет зонной структуры соединения $TlInSe_2$ с учетом нелокальности псевдопотенциалов. При этом, обозначение соответствующих точек, линий и плоскостей симметрии в зоне Брюллюэна $TlInSe_2$ выбрано также, как и в селениде таллия [19; с.18-23]. Параметры кристаллической решетки a=8,075Å, c=6,847Å и параметр халькогена x=0,170, использованные в расчетах, взяты из работы [4; с.207-220]. Электронная структура, рассчитанная для $TlInSe_2$ методом псевдопотенциала, показана на рисунке 1.3.

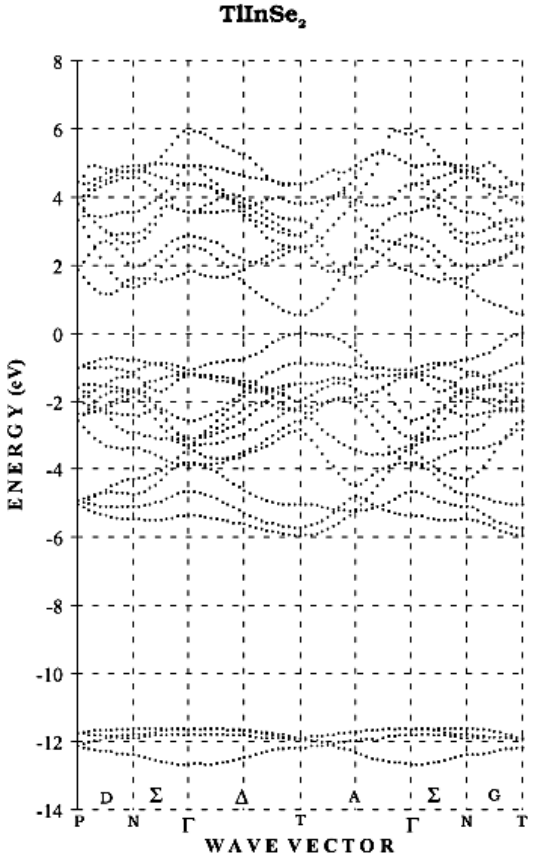


Рис.1.3. Зонная структура монокристаллов $TlInSe_2$ [20; с.1703-1706]

Исходя из рисунка 1.3, где представлена рассчитанная зонная структура $TlInSe_2$, сделаны следующие основные выводы.

1) Дно зоны проводимости и потолок валентной зоны находятся в высокосимметричной точке T=(0,5; -0,5; 0,5) на поверхности зоны Бриллюэна $TlInSe_2$ и соответствуют неприводимым представлениям T_3 и T_4

соответственно. Ширина запрещенной зоны 1,2 эВ, полученная из расчетов, хорошо согласуется с экспериментальными значениями, приведенными в работах [1;с.117-122, 2; с.33-34].

2) Прямой переход с наименьшей энергией осуществляется приблизительно в точке T между состояниями T_3 и T_4. Согласно правилам отбора, переход $T_3 \rightarrow T_4$ запрещен в дипольном приближении. Дно зоны проводимости в точке T (состояниеT_4) является седловой точкой. Минимум расположен недалеко от точки T' (0,0,2π/c), являющейся эквивалентом T вне зоны Бриллюэна, а именно в точке A (0, 0, (π/c) [1+(c/a)^2]) на границе зоны Бриллюэна по линии A (самая верхняя точка зоны Бриллюэна на рис. 1.2) и соответствует неприводимому представлению A_2.

3) Третий по величине минимум зоны проводимости также расположен на линии A в точке A (0, 0, π/c) и отвечает неприводимому представлению A_4.

4) По составу и природе валентные зоны можно разделить на три группы. Согласно теоретико-групповому анализу, приведенному с использованием свойств симметрии кристаллов типа TlSe, исследованных в работе [20; с.1703-1706], самая нижняя, состоящая из четырех зон группа около -12 эВ имеет анионное происхождение и является результатом 4s-состояний селена. Другая группа из четырех зон в диапазоне -6 и -4 эВ, в основном, обусловлена 6s состояниями атомов таллия и 5s- состояниями атомов индия. Верхняя группа, наиболее сложная по структуре, состоящая из десяти перекрывающихся зон в области 0-4 эВ, в основном, образована из p-состояний атомов селена, индия и таллия. Следует отметить, что в окрестности вершины валентной зоны начинают проявляться также и состояния одновалентного иона Tl^+, основной вклад которых наблюдается в точке T. В формировании же двух нижних зон проводимости основной вклад вносит трехвалентный ион In^{3+}, участвующий в образовании ионно-валентной связи с ионами Se^{2-}.

Выводы работы [20; с. 1703-1706] согласуются с результатами работы [19; с.18-23] относительно расположения и свойств симметрии экстремумов зон $TlInSe_2$. Однако существуют различия, касающиеся разбиения валентной зоны на группы, т.е. теоретические выводы работы [19; с.18-23] о том, что в верхней части валентной зоны $TlInSe_2$ имеется изолированная группа из двух зон, не подтверждается. Данное разбиение зон в верхней части зонной картины может быть обусловлено некорректным учетом экранирования псевдопотенциала, характерным для эмпирического метода. Согласно расчетам [20; с. 1703-1706], разбиение имеет место в средней части валентных зон, в результате чего образуется отдельная изолированная группа из четырех зон, происходящих в основном из Tl 6*s*- и In 5*s*-состояний. Авторы работы [21; с.709-714], анализируя линейную комбинацию атомных орбиталей, подтверждают справедливость результатов теоретических расчетов зонной структуры, приведенной работе [20; с. 1703-1706]. Расположение энергетических зон в тройных аналогах соединений TlSe приведено в работах [22; с.811-913, 23; с.40-43].

В работах [24; с.87-95, 25; с. 012013(1-7)] с помощью рентгеновских фотоэлектронных спектров основных зон определена электронная структура кристаллов $TlInSe_2$ в диапазоне 0÷1400 эВ при комнатной температуре и при температуре 393К. Сообщается, что валентная зона расположена на 0,6 - 10 эВ ниже уровня Ферми. Сравнивается экспериментально определенное значение энергии валентной зоны и основных уровней ядра с результатами квантово-механических расчетов молекулярной модели кристалла $TlInSe_2$. Электронная структура валентной зоны и основных уровней ядра описывается также теоретическими квантово-механическими расчетами Хартри-Фока и все расчеты совпадают с экспериментальными данными (смотрите Таблицу 1.2).

Таблица.1.2

Теоретически рассчитанные значения заселения (в %) уровней валентной зоны (ВЗ) в $TlIn_4Se_{16}$ кластере. Se_b и Se_s - объемные и поверхностные атомы. Энергии связи ВЗ являются отрицательными, а зоны проводимости (ЗП) – положительными [24; с.87-95]

	ε_i [эВ]	MO_i	Tl	In	Se_b	Se_s
ЗП (*p*)	0,9	417	4	6	19	71
	0,7	414	0	4	5	91
ВЗ (*sp*)	0,5	411	1	7	71	21
	0,7	409	0	6	73	21
	1,1	404	0	4	90	6
	1,4	401	1	6	83	10
	1,6	397	2	16	74	8
	1,8	394	7	7	72	14
	2,2	391	0	25	58	17
	2,5	386	0	14	3	83
	2,5	385	27	5	65	3
	2,7	381	0	3	2	95
	2,9	377	0	6	4	90
	3,4	373	0	34	14	52
ВЗ (*s*)	6,0	369	0	8	91	1
	6,4	365	0	7	89	4
	7,0	361	0	4	0	96
	7,7	357	1	5	5	89

Для получения сведений о зонной структуре полупроводниковых и диэлектрических соединений важное место занимает изучение их оптических свойств, о чем свидетельствует возросший в последние годы объем информации, касающийся подобным исследованиям кристаллов $TlInSe_2$, а также других трёхкомпонентных аналогов соединений типа TlSe. В частности, в работе [26; с.216] сообщается о результатах исследований оптических свойств монокристаллов $TlInSe_2$, $TlGaSe_2$ и влияния на эти свойства легирования железом и медью. Изучение экситонных спектров поглощения легированных медью монокристаллов $TlInSe_2$ показало, что легирование приводит к смещению энергетического положения экситонного пика в длинноволновую область, а также увеличивает энергию связи экситона на краю поглощения: так, для $TlInSe_2$ $E^{экс}_{св}$=20 мэВ. Вычислены Боровский радиус экситона и его эффективная масса. Таким образом, легирование монокристаллов $TlMC_2^{IV}$ приводит к модифицированию их спектров поглощения, изменению их экситонных характеристик, т.е. позволяют управлять их оптическими свойствами.

§1.3. Исследование электрофизических свойств нелегированных соединений $TlInSe_2$

Электрофизические и фотоэлектрические свойства нелегированных массивных монокристаллов $TlInSe_2$ изучены в работах [1;с.117-122, 2; с.33-34, 27;с.31-34]. В [2; с.33-34]: измерены характеристики электропроводности, эффект Холла и термоэлектродвижущей силы специально нелегированных, но различающихся концентрацией термоакцепторных центров N_a-N_L=$1{,}2\cdot10^{12}\div1{,}2\cdot10^{17}$ $см^{-3}$ монокристаллических образцов p-$TlInSe_2$ в широком интервале температур. Показано, что температурная и концентрационная зависимость Холловской подвижности для изученных образцов $TlInSe_2$ аналогична «бинарным» соединениям типа TlSe. В области высоких температур, особенно для кристаллов p–$TlInSe_2$ с меньшей концентрацией примесей, изменение подвижности носителей тока с

температурой, также как и в TlSe, следует закону $\mu \sim T^{-3/2}$, соответствующему рассеиванию носителей кристаллической решеткой. Абсолютное значение подвижности носителей существенно зависит от концентрации примесей. Определенные по результатам измерений основные характеристики кристаллов $TlInSe_2$ имеют следующие значения: эффективная масса плотности состояния – $m_p^*=0{,}65m_0$ для дырок, $m_n^*=0{,}31m_0$ для электронов, отношение подвижностей – $b=\frac{\mu_n}{\mu_p}=0{,}5$, отношение потенциалов деформации $-\frac{E_{ip}}{E_{in}}=0{,}298$, и концентрация собственных носителей при Т=574К– $n_i=6{,}5\cdot10^{14}$см$^{-3}$. Ширина запрещенной зоны при абсолютном «нуле» температур составляла – 1,12 эВ согласно наклону зависимости $\log\sigma_i=f(10^3/T)$, а 1,16 эВ по наклону $\log RT^{3/2}=f(10^3/T)$. Температурный коэффициент ширины запрещенной зоны на основании тех же измерений: $\alpha=\frac{\partial\Delta E}{\partial E}=-1{,}4\cdot10^{-4}$ эВ/град.

Авторами работы [27; с.31-34] исследованы электрические свойства монокристаллов $TlInSe_2$ при температурах 290–700К, а также фотопроводимость и оптические свойства при 300К. Найденные значения энергии активации проводимости хорошо согласуются с ранее определенными измерениями температурной зависимости удельной электропроводности σ и эффекта Холла [1; с.117-122]. В направлении, параллельной кристаллографической оси «*c*» монокристалла $TlInSe_2$, значение E_g=1,12 эВ, а в перпендикулярном - E_g=1÷1,15 эВ. При 300К $\sigma_{//}/\sigma_{\perp}=2{,}5$. При повышении температуры анизотропия удельной электропроводности уменьшается. Выше 480К E_g не зависит от направления протекания постоянного тока в монокристалле $TlInSe_2$ и составляет 1,35 эВ. Получено спектральное распределение фотопроводимости при 300К. При 1,4эВ наблюдается максимум спектральной фоточувствительности. На

основании абсолютных спектров определены также энергии прямого и непрямого переходов для $TlInSe_2$.

В [28; с.51] стандартным четырехзондовым методом на постоянном токе проведены исследования электропроводности монокристаллов соединений $TlInSe_2$ в интервале температур 170 – 300К. Установлено, что с ростом температуры электропроводность кристаллов быстро растет. Температурные зависимости электропроводности кристаллов имеют характерный для полупроводников вид. На основе закона Аррениуса были рассчитаны обобщенные энергии активации E_a для кристаллов $TlInSe_2$. Показано, что электропроводность в кристаллах имеет комплексный характер и с увеличением температуры происходит плавный переход от преимущественно несобственной (прыжковой) проводимости с энергией активации носителей ~0.085 эВ к собственной с энергией активации ~0.53 эВ. При температуре ~270К проводимость приобретает чисто собственный характер. Полученные результаты неплохо согласуются с результатами исследования диэлектрической релаксации для однотипных кристаллов $TlInS_2$, приведенными в [29; с. 626].

Исследованы температурные зависимости вольтамперной характеристики, электропроводности и фотопроводимости монокристаллов $TlInSe_2$ [30; с.100-105]. Вычислены концентрация ловушек и фактор захвата, которые оказались соответственно равны $N_t \approx 2{,}5 \cdot 10^{16}$ см$^{-3}$ и $\theta \approx 2 \cdot 10^{-6}$ при комнатной температуре. Концентрация носителей и энергия активации, вычисленные из температурной зависимости θ с учетом μ, оказались равны $n_t = 2 \cdot 10^{13}$ см$^{-3}$ и $\Delta E_t = 0{,}45$ эВ соответственно. Показана температурная зависимость $\sigma \sim f(10^3/T)$, вычисленная в омической области и вольт - амперная характеристика (ВАХ), состоящая из двух прямых с различными наклонами. Энергии активации уровней в монокристаллах $TlInSe_2$, определенные по этим наклонам, соответственно равны: 0,15 и 0,50 эВ. Установлено, что механизм токопрохождения в монокристаллах $TlInSe_2$ при полях $E < 10^2$ В/см обусловлен током, ограниченным пространственным зарядом, а при $E > 10^2$ В/см

обусловлен полевым эффектом. Показано, что перезарядка рекомбинационных r- центров при освещении белым светом $TlInSe_2$ приводит к температурному гашению фототока при 180К. Из спектров фотопроводимости и оптического поглощения определена ширина запрещенной зоны E=1,25 эВ. Найдены также положения уровней ловушек $E–E_V$=0,35 эВ и их концентрация.

В работе [30; с.100-105] измерены также спектры фотопроводимости, поглощения и люминесценции монокристаллов $TlInSe_2$ в области края собственного поглощения. Показано, что поглощение в области 1,45–1,6 эВ имеет вид, характерный для прямых разрешенных переходов. Максимум спектров люминесценции расположен на 0,07 эВ ниже энергии порога прямых разрешенных оптических переходов, что связано с рекомбинацией свободных электронов через мелкие акцепторные центры, расположенные на 0,07 эВ выше потолка V – зоны. Спектр фотопроводимости $TlInSe_2$ имеет максимум g=1,4 эВ и плечо у 1,22 эВ, связанные с прямыми и непрямыми переходами соответственно. Люкс - амперная характеристика (ЛАХ) неравновесной фотопроводимости при высоких уровнях возбуждения имеет линейную зависимость вплоть до разрушения образцов лазерным излучением. Отмечается малая инерционность фотосопротивлений фоторезисторов, полученных на основе $TlInSe_2$.

Исследованы [31; с.442-447] некоторые электрофизические характеристики кристаллов $TlInSe_2$ в постоянном и переменном электрическом поле в области температур 100−400К. Обнаружено уменьшение электропроводности σ со временем в постоянном поле. В диапазоне частот $10−10^6$ Гц измерены спектры комплексного сопротивления $Z*(f)$. Анализ диаграмм в комплексной плоскости $(Z''−Z')$ проведен с использованием метода эквивалентных схем замещения. Показано, что в исследованном интервале температур и частот электрические свойства кристаллов $TlInSe_2$ определяются прыжковой проводимостью и накоплением носителей заряда вблизи блокирующих платиновых электродов.

Результаты исследования ВАХ, ЛАХ и кинетики релаксации фототока, а также неоднородности распределения фоточувствительности по площади фоторезисторов из $TlInSe_2$ свидетельствуют о существенной роли различных неоднородностей в этих монокристаллах [32; с.663-666]. Совокупность наблюдаемых особенностей, таких как долговременная релаксация, влияние освещения на ВАХ и подвижность носителей заряда, сильная неоднородность распределения фоточувствительности по площади образца, изменение характеристик от образца к образцу, находят свое объяснение в рамках барьерной теории неоднородных полупроводников. Проведен анализ в соответствии с этой теорией и определены высоты дрейфового ($E_{dr}\approx$ 0.1 эВ) и рекомбинационного ($E_r \approx$ 0.45 эВ) барьеров, время жизни носителей заряда в низкоомной матрице $\tau_f \approx$10 мкс и характерный размер неоднородности ≈50−100 мкм. С помощью этой теории также могут быть хорошо объяснены такие свойства кристаллов $TlInSe_2$, как *S*-образность ВАХ, эффекты переключения и памяти, высокая тензочувствительность и радиационная чувствительность, свойственные неоднородным полупроводникам.

В [33; с.189-191, 34; с.145-148] изучена частотная дисперсия диэлектрических коэффициентов и частотные зависимости активной проводимости при 300К монокристаллов $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ (x =0,005; 0,02). Установлена природа диэлектрических потерь (релаксационные потери) и прыжковый механизм переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям. Оценены параметры локализованных состояний: плотность состояний на уровне Ферми N_F= $8{,}5\cdot10^{18}$эВ$^{-1}$см$^{-3}$, среднее время τ =$1{,}3\cdot10^{-7}c$ и расстояние прыжков R=83Å, концентрация глубоких ловушек (N_t)=$8{,}3\cdot10^{17}$см$^{-3}$, ответственных за активную проводимость.

В литературе также обсуждаются результаты измерения термостимулируемых ловушек [35; с.437-441], характер рентгенопроводимости и рентгендозиметрические характеристики, а так же радиационное дефектообразование в кристаллах $TlInSe_2$ [36; с.1202-1205, 37;

с.72-75], сообщается о создании высокочувствительных фото- [38; с.717-718] и рентгенодетекторов [39; с.62-64] на основе кристаллов $TlInSe_2$.

§1.4. Тензорезистивные характеристики $TlInSe_2$

Известно [40; с.548], что при внешнем механическом воздействии на полупроводниковые материалы сильно деформируется их кристаллическая решетка, что может привести к изменению зонной структуры, смещению глубоких уровней, изменению зарядового состояния примесей и т.д. Все эти явления существенным образом изменяют их электрофизические и фотоэлектрические свойства. В однородных полупроводниках смещение зоны и энергетических уровней приводит к зависимости сопротивления материалов от значения деформации, т.е. возникает тензорезистивный эффект. Изменение энергетической структуры приводит к изменению концентрации свободных носителей заряда или их подвижности, в связи с чем тензочувствительность полупроводников в десятки раз превосходит тензочувствительность металлов.

Дальнейшее исследование тензоэффекта в полупроводниках, позволило создать новый тип измерительных устройств - полупроводниковых тензорезисторов, которые, имея более высокий коэффициент тензочувствительности (Кремний, Германий K_ε=50÷200) по сравнению с проволочными (Константан, Карма, Нихром, K_ε=2,0÷4,0) и фольгированными элементами (Константан, Нихром, титаноалюминиевый сплав K_ε=2,0÷2,5), открывают новые возможности для тензометрических исследований.

Исследования по расширению возможностей применения полупроводниковых тензорезисторов в основном ведутся в двух направлениях:

- исследования влияния внешних факторов на тензорезистивные свойства;

- проведение исследований на новых кристаллах, отличных от известных в полупроводниковой тензометрии материалов по составу, строению кристаллической и зонной структуры.

Также известно, что для получения твердотельных тензочувствительных полупроводниковых материалов с заданными электрофизическими параметрами необходимы тензочувствительные материалы с малым удельным сопротивлением, но с большим коэффициентом тензочувствительности.

Результаты исследований тензорезистивных свойств цепочечных монокристаллов p-$TlInSe_2$ показали, что эти монокристаллы характеризуются достаточно высоким коэффициентом тензочувствительности, равным K_ε=400÷500 при 300К и 700÷2000 при температурах, выше комнатной [41; с.115-118, 42; с.703-707]. К тому же эти кристаллы имеют большую упругость и прочность на разрыв, обладают способностью легко скалываться на желаемые пластинки с зеркальными гранями в направлении [001] - максимального пъезорезистивного эффекта. В работах [41; с.115-118, 43; с. 114-115] обнаруженный сильный тензорезистивный эффект в кристаллах $TlInSe_2$ в направлении [001] был объяснен, исходя из четырехэллипсоидальной модели зонной структуры с наиболее вероятными расположениями экстремумов в точках Г, *N* и *T* зоны Бриллюэна.

Авторами [44; с.875-978] при исследовании тензочувствительности соединений $TlInSe_2$ при комнатной температуре было установлено, что при малых деформациях до $\varepsilon=5\cdot10^5$ коэффициент тензочувствительности соединений остается постоянным, а при дальнейшем увеличении деформации коэффициент тензочувствительности линейно увеличивается.

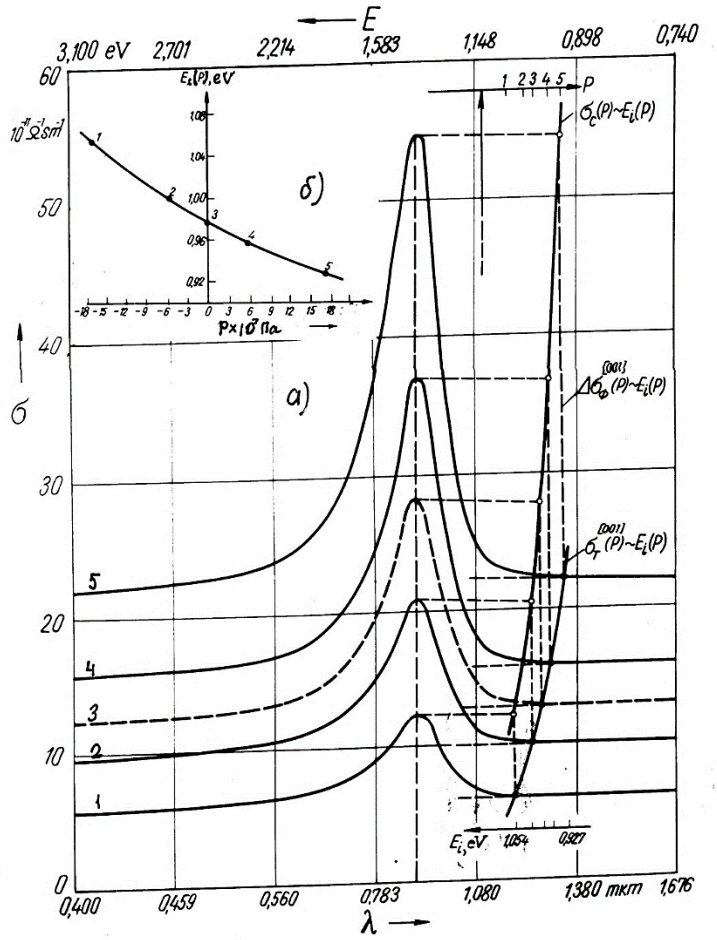
В работах [19; с.18-23, 45; с.3-18, 46; с.109] теоретически, а в работе [42; с.703-707] экспериментально были исследованы влияние давления и температуры на зонные структуры кристаллов типа $TlInSe_2$. Согласно [42; с.703-707, 45; с.3-18], при гидростатическом сжатии, а также при одноосном растяжении вдоль тетрагональной оси [001] кристаллов типа $TlInSe_2$, а также

при сжатии перпендикулярно оси [001] происходит сужение их запрещенных зон, а при одноосном растяжении вдоль [001] непрямой зазор, соответствующий переходу $T_3 \rightarrow D$, увеличивается.

В работе [41; с.115-118] было предсказано, что при одноосном сжатии (растяжении) энергетический зазор, соответствующий прямому переходу (К = 0 в точке Г) останется без изменения, а зазор непрямого перехода при сжатии кристалла вдоль кристаллографической оси [001] увеличится, что противоречит выводам работы [18; с.3040-3044, 47; с.109] о том, что при сжатии кристалла по направлению [001] непрямой энергетический зазор кристалла $TlInSe_2$ сужается. Поэтому для определения природы смещения ширины запрещенной зоны кристалла p-$TlInSe_2$, а также для установления деталей зонной структуры кристаллов при одноосной деформации, в [42; с.703-707] были исследованы фотоэлектрические свойства (удельная электропроводность и спектральное распределение фотопроводимости) образцов при сжатии и растяжении в направлении [001] до различной степени деформирования. Результаты экспериментов показали [42; с.703-707] (смотрите Рисунок 1.4), что при одноосной упругой деформации образцов, как и при гидростатическом давлении, значение темновой проводимости $\sigma_T^{[001]}$ изменяется.

При этом в положительно деформированном кристалле (растяжении) значение темновой проводимости увеличивается (кривые 4,5), а при отрицательно деформированном состоянии (сжатии) – уменьшается (кривые 1.2). Хотя и при сжатии, и при растяжении образцов значения фотопроводимости сильно изменяются, однако положение спектрального максимума собственной фотопроводимости не изменяется (кривые 1-5), а существенно меняется спектральное распределение фотопроводимости от энергии в длинноволновой от максимума фотопроводимости области спектра. Наблюдаемые экспериментальные результаты были разъяснены, основываясь на наличие в зонной структуре кристаллов непрямых (соответствующих переходу при К≠0) и прямых (соответствующих переходу

при К=0 в точке Г) оптических переходов: неизменность максимума в спектральной зависимости фотопроводимости кристалла при наличии деформаций растяжения и сжатия свидетельствует об неизменности энергии прямых оптических переходов в процессе деформации, а смещение же длинноволновой границы собственной фотопроводимости - об изменении энергии непрямых оптических переходов в процессе деформации полупроводника.



1 – при растяжении $1{,}728 \cdot 10^8$ Па; 2 – при растяжении $0{,}576 \cdot 10^8$ Па; 3 – недеформированный; 4 - при сжатии $0{,}576 \cdot 10^8$ Па; 5 – при сжатии $1{,}728 \cdot 10^8$ Па.

Рис.1.4. Спектральные зависимости электропроводности монокристалла p-$TlInSe_2$ вдоль [001] при одноосном растяжении (1,2) и сжатии (4,5) в том же направлении [42; с. 703-707]

Эти экспериментальные результаты хорошо согласуются с выводами зонной модели, предложенной в [41; с.115-118], что свидетельствуют о многодолинном характере зонного электронного спектра кристаллов типа p-$TlInSe_2$.

Смещение длинноволновой границы собственной фотопроводимости, по мнению авторов [48; с.469-471], так же свидетельствует об изменении энергии непрямых оптических переходов в процессе деформации полупроводника. При одноосном сжатии кристалла p-$TlInSe_2$ по направлению кристаллографической оси [001] энергия непрямого оптического перехода уменьшается, а при растяжении кристалла по этому направлению, наоборот, увеличивается. На основе сопоставления этих результатов с выводами зонной модели, предложенной в [19; с.18-23], в [49; с.144] делается заключение о многодолинном характере зонного электронного спектра кристаллов типа p-$TlInSe_2$.

В работе [48; с.469-471] сообщается об изменении тензочувствительности $TlInSe_2$ в зависимости от наличия оптической подсветки. Отмечается, что величина пъезорезистивного эффекта сильно зависит от интенсивности и спектрального состава оптической подсветки. Оптическая подсветка при этом изменяет степень заполнения межзонных локальных уровней, а последние вносят свой вклад в перераспределение носителей между соответствующими долинами. Проведенные этими авторами исследования также показали, что с повышением температуры чувствительность нелегированных кристаллов $TlInSe_2$ к деформации в значительной мере увеличивается, коэффициент тензочувствительности при этом с температурой растет линейно. А это позволяет обеспечить высокую точность регистрации тензорезисторами, изготовленными из кристаллов $TlInSe_2$ при термостатировании.

§1.5. Электрофизические и тензорезистивные свойства твердых растворов на основе $TlInSe_2$

Полупроводниковые твердые растворы с регулируемым составом зарекомендовали себя как перспективные материалы из-за возможности непрерывного или экстремального изменения их физических и физико-химических характеристик и приобретают особое значение при регулировании свойств полупроводниковых материалов в широких пределах и получении материалов с необходимыми параметрами [50; с.323-327]. Поэтому поиск новых твердых растворов на основе $TlInSe_2$ и обстоятельное исследование их физических особенностей и сравнение с соответствующими тройными представителями представляет большой научный интерес для решения проблемы взаимосвязи между составом, структурой и полупроводниковыми свойствами. Ввиду этого за последние годы достаточно обстоятельно исследованы некоторые твердые растворы на основе соединения $TlInSe_2$ [8, 12-14, 51 - 64].

Умаровым С.Х. и соавторами [51; с.41-42] разработаны режимы синтеза и технология выращивания монокристаллов $TlInSe_2$ и твердых растворов $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$, и с помощью исследований электрофизических и тензометрических свойств выявлена их перспективность в качестве эффективного материала для полупроводниковой тензометрии.

Авторами [52; с.872-874] разработаны режимы синтеза и технология выращивания слоисто-цепочечных монокристаллов типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ и исследована электронная и кристаллическая структура класса слоисто-цепочечных полупроводников $TlB^{III}C_2^{VI}$ (B–In, Ga; C–S, Se,Te) путем введения в их состав редкоземельных и переходных металлов, а также полученных на их основе твердых растворов различного состава. Изучены перспективы практического использования полученных новых материалов.

В работах [53; с.332-334] сообщаются сведения о синтезе кристаллов системы $(TlInSe_2)_{1-x}(TlGaTe_2)_x$ и результаты измерения концентрационных зависимостей параметров элементарной ячейки a и c, где установлено

наличие непрерывного ряда твердых растворов в этой системе. Для твердого раствора $(TlInSe_2)_{0.2}(TlGaTe_2)_{0.8}$, при помощи РГА установлена тетрагональная сингония элементарной ячейки с параметрами *a*=8,373Å и *c*=6,828Å.

Результаты рентгенографических и электрофизических исследований сплавов системы $TlInSe_2$-$TlGdSe_2$ приводятся в работе [54; с.7-9]. Методами дифференциально-термического анализа (ДТА) и рентгенофазового анализа (РФА) электрических свойств и измерением микротвердости определены границы растворимости $TlGdSe_2$ в $TlInSe_2$ при комнатной температуре. Сообщается, что в термограммах чистого $TlInSe_2$ наблюдается лишь один эффект при 1040К, соответствующий точке плавления $TlInSe_2$. Анализ дифрактограмм показал, что в системе $TlInSe_2$-$TlGdSe_2$ образуется ряд твердых растворов и его протяженность ограничивается содержанием 10 мол.% $TlGdSe_2$. Фазы, прилегающие к $TlInSe_2$, кристаллизуются в тетрагональной сингонии на основе решетки $TlInSe_2$, при этом параметры элементарной ячейки увеличиваются.

О результатах исследования структурных особенностей системы полупроводниковых твердых растворов $TlInSe_2$-$TlCoSe_2$ (*x*=0; 0,001; 0,005; 0,01; 0,02; 0,5; 1) сообщается в работе [55; с.203-210]. Исследовано влияние частичной замены атомов индия на атомы кобальта на электрические и термоэлектрические свойства монокристаллов $TlInSe_2$ и показана возможность прогнозируемого управления их физическими свойствами при помощи такой замены.

Экспериментальное исследование теплоемкости твердых растворов $(TlInSe_2)_{1-x}(TlGaTe_2)_x$ методом адиабатической калориметрии в температурном интервале 4,2÷300К [56 с.18-23] позволило вычислить для них изменение энтропии и энтальпии, а также свободной энергии Гиббса. Полученные результаты позволяют утверждать, что в системе $TlInSe_2$-$TlGaTe_2$ при взаимодействии компонентов происходит

одновременное анионо-катионное замещение и образуется непрерывный ряд твердых растворов $(TlInSe_2)_{1-x}(TlGaTe_2)_x$.

В [57; с.267-271] температурном диапазоне 77-347К измерены электропроводность и термо-э.д.с твердых растворов $(TlInSe_2)_{0.2}(TlGaTe_2)_{0.8}$. При температурах 100÷175К отмечена прыжковая проводимость по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям, рассчитаны параметры этих состояний. При этих температурах термо-э.д.с. $(TlInSe_2)_{0.2}(TlGaTe_2)_{0.8}$ пропорциональна Т, а с повышением температуры, когда в проводимости начинают доминировать носители заряда, возбужденные в разрешенную зону, термо-э.д.с. становится обратно пропорциональной Т. Температурный коэффициент энергии активации проводимости равен 1,86·10-4 эВ/К.

В [58; с.843-849] исследовались электропроводность на постоянном и переменном токе, диэлектрические и термоэлектрические свойства твердых растворов $(TlInSe_2)_{1-x}(TlGaTe_2)_x$ (x=0,4;0,6). Установлено, что в диапазоне частот $3{,}2\cdot10^6 \div 3{,}5\cdot10^7$Гц проводимость $(TlInSe_2)_{0,6}(TlGaTe_2)_{0,4}$ подчиняется закономерности $\sigma_{ac} \sim f^{0,8}$, характерной для прыжкового механизма переноса заряда по локализованным вблизи уровня Ферми состояниям; оценены параметры этих состояний. Из высокотемпературных измерений проводимости соединения $(TlInSe_2)_{0,4}(TlGaTe_2)_{0,6}$ на постоянном токе определена ширина его запрещенной зоны 0,94 эВ. При температуре 357К имела место инверсия знака термо-э.д.с. в $(TlInSe_2)_{0,4}(TlGaTe_2)_{0,6}$, что говорит о переходе проводимости этого кристалла от p-типа к n-типу.

Авторами работы [59; с.39-43] исследованы термостимулированная проводимость, спектральные распределения фотопроводимости монокристаллов твердых растворов $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ (x = 0.1−0.25). Результаты свидетельствуют о том, что при катионном замещении In^{3+} на Sn^{4+} в твердых растворах $Tl_{1-x}In_{1-x}Sn_xSe_2$ (x=0.1−0.25) происходит возрастание ширины запрещенной зоны и фоточувствительности. Методом термически стимулированной проводимости установлен тип уровней прилипания и проведена оценка энергии залегания этих уровней.

В работе [60; с.25-27] исследованы фотоэлектрические свойства кристаллов $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$ и определены концентрация основных носителей P_0, отношение сопротивления образцов в темноте и на свету (R_T/R_C), ширина запрещенной зоны $E_g^{ф}$, максимум спектральной фоточувствительности $(h\nu)_{max}$, термический коэффициент ширины запрещенной зоны $G=dE_g/dT$ для составов $x=0\div1$. Сообщается, что в интервалах концентрации $0,2\leq x\leq0,3$ и $0,6\leq x\leq0,7$ характер зависимости ширины запрещенной зоны $E_g^{Ф}$ от концентрации x претерпевает изменения, которые обусловлены концентрационными фазовыми переходами в кристаллах $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$.

Авторами [61; с.668-672] для различных составов твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ определена ширина запрещенных зон по высокотемпературным наклонам температурных зависимостей электропроводности ($\log\sigma=f(10^3/T)$ и эффекта Холла ($\log RT^{3/2}=f(10^3/T)$. Сообщается об уменьшении ширины запрещенной зоны при частичном замещении атомов индия атомами гадолиния. По заключению авторов, концентрационный интервал образования твердых растворов системы $TlInSe_2$-$TlGdSe_2$ составляет 0-10 мол.%.

Авторы [62; с.137-142, 63; с.12-25], подытожив результаты исследований относительно новых полупроводников сложного состава на основе соединений $TlB^{III}C_2^{VI}$, включающих редкоземельные элементы и переходные металлы, сообщают об их практическом применении в качестве эффективных приемников видимого и ИК - излучения, детекторов рентгеновского и гамма- излучений, тензорезисторов.

Наибольший коэффициент тензочувствительности выявлен авторами [64; с.868-869] в монокристалле состава $(TlInSe_2)_{0,8}(TlInS_2)_{0,2}$, значение которого при 300К составляло 430÷1400 при относительной деформации $\varepsilon=(2.3\div23)\cdot10^{-4}$. Изучена также фотопроводимость монокристаллов $(TlInSe_2)_{0,8}(TlInS_2)_{0,2}$ при одноосном сжатии и растяжении. Установлено, что при одноосном сжатии этих монокристаллов их фотопроводимость увеличивается в 4,5 раза, а при растяжении в том же направлении

фотопроводимость уменьшается по сравнению с недеформированным кристаллом.

В литературе приводятся также результаты исследований тензометрических свойств кристаллов $TlIn_{1-x}Yb_x(Ce)Se_2$ [65; с.57-60], $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$ [66; с.170-172], влияния давления на электрическую проводимость монокристаллов p-$TlInSe_2$ [67; с.198-203], а также сообщается о разработке устройства многоточечного тензометрирования на базе кристаллов $TlIn_{1-x}Pr_xSe_2$ ($0 \le x \le 0{,}04$) для использования при высоких температурах [68; с.116-119].

Следует отметить, что влияние температуры, оптической подсветки и примесей элементов I и IV групп на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$ изучены не в достаточной степени, а тензометрические характеристики твердых растворов на его основе $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0{,}5$) и $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ ($0 \le x \le 0{,}1$) совершенно не изучены. Исследования в этом направлении могли бы дать прямую информацию о расположении экстремумов и деталей зонного строения кристаллов этого класса материалов и расширить область их применения. Поэтому исследования в указанном аспекте представляются интересными. В связи с этим проведение систематических исследований тензорезистивных особенностей данных кристаллов в зависимости от различного рода вводимых примесей (донорной и акцепторной природы), температуры, степени деформации в соответствующих кристаллографических направлениях могут служить ключом к разумному управлению тензометрическими параметрами исследуемых объектов.

§1.6. Выводы по главе I, постановка цели и задач исследования

Анализ вышеприведенного литературного материала показывает, что разработана технология выращивания однородных массивных и пленочных монокристаллов $TlInSe_2$. Накоплен довольно богатый материал относительно структурных особенностей этих соединений, касающийся специфики

строения их кристаллических решеток и характеристик химических связей, параметрам кристаллической решетки конкретных фаз. Ведутся достаточно широкие исследования по изучению природы структурных фазовых переходов, реализуемых при изменении температуры. Активно исследуется влияние дефектно-примесной подсистемы кристаллов на специфику их физических свойств и изучаются особенности фазовых переходов.

В существующей литературе имеются достаточные сведения о кристаллической структуре кристаллов $TlInSe_2$. Они имеют тетрагональную структуру и являются слоисто-цепочечными. Представляющим интерес на сегодняшнее время направлением в исследованиях кристаллохимических аналогов полупроводников типа $TlSe–TlInSe_2$ можно считать изучение динамики их решетки. На основе комплекса исследований теплопроводности, теплоемкости, теплового расширения, комбинационного рассеивания и ИК – спектров, а также ультраакустических параметров с применением теоретических расчетов получена ценная информация о динамике решетки данных материалов.

Анализ литературных данных результатов исследований, выполненных к началу настоящей работы, свидетельствовал об усилении интереса к кристаллам $TlInSe_2$ с точки зрения поиска и исследования материалов, проявляющих ярко выраженные анизотропные свойства, у которых в разных плоскостях формируются разные типы связей – ковалентная и молекулярная (Ван-дер-Ваальса). Монокристаллы соединений $TlInSe_2$ обладают ярко выраженной анизотропной структурой и отличаются по физическим свойствам от таких классических полупроводников, как германий, кремний. Кристаллы обладают политипизмом, который существенным образом может влиять на их физические свойства.

В опубликованных теоретических исследованиях имеются противоречивые сведения о зонном строении кристаллов. В частности, авторы работы [19; с.18-23] определили особенности зонной структуры TlSe и его аналогов, которые обусловлены наличием изолированной группы из

четырех зон, отделенных от основной группы валентной зоны широким зазором (порядка 10 эВ). На основе анализа происхождения этих зон с применением метода линейных комбинаций атомных орбиталей авторы пришли к выводу, что эти зоны происходят в основном из *s*– состояний атомов селена, а потолок валентной зоны в точке *T* обязан своим происхождением *s* – состояниям атомов таллия и P_x, P_y– состояниям атомов селена, следовательно, атомы Tl^+ с октаэдрической координацией играют существенную роль в формировании полупроводниковых свойств соединения $TlInSe_2$ и его аналогов, в том числе края фундаментального поглощения. Авторы [8; с.246] ставят под сомнение этот вывод. По их мнению, представляется неубедительным последний вывод авторов работы [19; с.18-23], поскольку такой вывод противоречит установившимся уже общепризнанным научным представлениям об определяющей роли в полупроводимости ковалентно–тетраэдрической (sp^3–гибридизации) связи, реализующейся в данном случае именно для трехвалентных ионов индия в тетраэдрах. В частности, наблюдаемое существенное различие в ширине запрещенной зоны изоструктурных соединений $TlTlSe_2$ (0,57 эВ) и $TlInSe_2$ (1,2 эВ) противоречит отмеченному выше выводу, так как различие этих двух изоструктурных соединений связано не с одновалентными ионами в октаэдрах, а с трехвалентными ионами (Tl^{3+}) и (In^{3+}) в тетраэдрах, для которых реализуется характерный ковалентно – полупроводниковый тип связи. Таким образом, зонный спектр полупроводниковых соединений типа $TlTlSe_2$–$TlInSe_2$, следующий из отмеченного выше теоретического расчета, представляется дискуссионным. Для решения таких спорных вопросов необходимо сравнение полученных результатов с экспериментальными данными. Однако, непосредственные экспериментальные исследования строения зон кристалла $TlInSe_2$ малочисленны.

Убедительно определены характеристические параметры нелегированных кристаллов: ширина запрещенной зоны, ее температурный коэффициент, эффективная масса носителей зарядов, их подвижность,

плотности состояний, экситонные состояния и их параметры, температурная зависимость проводимости, соотношения подвижностей зарядов противоположного знака, область спектральной чувствительности и т.д. Эти кристаллы проявляют полупроводниковые, сегнетоэлектрические, пьезоэлектрические и тензорезистивные свойства, обладают фотопроводимостью, у них наблюдаются нелинейные эффекты в вольтамперных характеристиках.

Достаточно подробно исследованы влияния различных примесей на кристаллографические, электрические, фотоэлектрические, гальвано-магнитные, тепловые, оптические и др. характеристики кристаллов $TlInSe_2$, закономерности изменения их в зависимости от концентрации. В частности, установлены закономерности температурных и концентрационных фазовых переходов в нелегированных и легированных некоторыми примесями кристаллах. Кристаллы проявляют явно выраженные полупроводниковые свойства, обладают фотопроводимостью, у них наблюдаются нелинейные эффекты в вольтамперных характеристиках. Это обстоятельство делает монокристаллы $TlInSe_2$ особенно интересными как с точки зрения расширения представлений относительно формирования зонных структур кристаллов по мере усложнения состава с введением примесей и изменения объёма элементарной ячейки, а также возникающих в этой связи особенностей физических свойств, так и с точки зрения выяснения фундаментальных характеристик их кристаллического строения. В этом плане особое положение занимают твердые растворы на основе кристаллов $TlInSe_2$. Результаты исследований в этом направлении показывают, что введение элементов первой группы – лития, меди, серебра, золота, существенно повышает фоточувствительность монокристаллов $TlInSe_2$ вследствие образования в них «очувствляющих» центров, повышающих концентрацию носителей. Введение элементов четвертой группы - германия, кремния и олова - понижает порог чувствительности и уровень токовых шумов в результате частичной компенсации в них темновых дырок,

обусловленных характерными структурными дефектами – термоакцепторами [8; с. 246].

Если учесть, что легирование примесями из элементов I и IV групп периодической системы монокристаллов $TlInSe_2$ приводит к улучшению некоторых электрофизических и фотоэлектрических характеристик по сравнению с нелегированными образцами, а тензорезистивные характеристики кристаллов непосредственно связаны с изменением удельного электрического сопротивления под воздействием различных деформаций, большой интерес представляет изучение тензорезистивных свойств легированных примесями из элементов I и IV групп периодической системы кристаллов. Однако исследования в этом аспекте остаются немногочисленными.

Таким образом, как следует из всего изложенного выше материала, тройное полупроводниковое соединение $TlInSe_2$ и твердые растворы на его основе $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0,5$) и $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ ($0 \le x \le 0,1$) занимают особое место в числе полупроводников данного типа. Комплекс проводимых физических исследований, выполненных к началу настоящей работы, свидетельствовал о перспективности кристаллов данного соединения для разработки на их основе приемников излучения для видимого, ближнего ИК - а также рентгеновского диапазона спектра. Кристаллы данного соединения «проявили» перспективу также в области полупроводниковой тензометрии. Однако к началу наших исследований в указанном аспекте данные кристаллы оставались слабо изученными. В связи с этим дальнейшей задачей являлось проведение комплексных исследований тензорезистивных особенностей данных кристаллов в зависимости от вводимых примесей различного рода (с донорной и акцепторной природой), температуры, оптической подсветки, степени деформации в соответствующих кристаллографических направлениях и т.д.

Исходя из всего изложенного выше, определялась цель настоящей диссертационной работы следующим образом: установление

закономерностей и механизмов влияния различных примесей на тензорезистивные характеристики монокристаллов $TlInSe_2$, а также в твердых растворов на его основе.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие конкретные задачи:

исследовать спектральные распределения фототока и фотостимулированной тензочувствительности в кристаллах p-$TlInSe_2$;

исследовать влияние примесей Ag, Cu, Si, Ge, Sn и Co на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$ и установить механизмы этих влияний;

определить влияние температуры на тензорезистивные свойства в легированных кристаллах $TlInSe_2$;

изучить влияние соотношения компонент на электрофизические и тензорезистивные характеристики твердых растворов на основе кристаллов $TlInSe_2$.

II. ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЫХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

§2.1. Образцы для исследования

Необходимые для физических исследований крупные однородные чистые и легированные монокристаллы $TlInSe_2$ и твердые растворы на их основе $TlIn_{1-x}Cu_xSe_2$ ($0 \le x \le 0,1$) и $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0,5$) были выращены д.ф.м.н. Умаровым С.Х. в Институте физики НАН Азербайджана усовершенствованным методом Бриджмена – Стокбаргера [69; с.29-38, 70;с.9, 71; с.790-792]. Исходными материалами для синтеза являлись элементы особой чистоты: таллий Tl-000; медь ОСЧ 11-4, селен ОСЧ 17-4, индий In-000. Рост кристаллов происходил в откачанных (до 10^{-4} мм. рт. ст) и запаянных кварцевых ампулах. Температура зоны плавления при выращивании монокристаллов составляла T_I =1060К, температура отжига T_2 =960К, в зоне кристаллизации был создан температурный градиент 25 град/см.

Авторам [70;с.9] удалось вырастить монокристаллы с желаемыми геометрическими конфигурациями различного размера и совершенные тонкие пластинки выращенных монокристаллов оказались достаточно гибкими и выдерживали изгиб с радиусом кривизны порядка 3 мм. В таблице 1.2 и 1.3 приведены режимы выращивания и некоторые характеристики полученных монокристаллов $TlInSe_2$ и твердых растворов $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ ($0 \le x \le 0,1$) и $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0,5$). Полученные таким способом кристаллы легко скалывались по базисной плоскости и имели зеркально гладкую поверхность.

Таблица 2.1

Режим выращивания и некоторые характеристики монокристаллов твердых растворов $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$

Концентрация Cu, *x*	Температурная зона, Т, К		Скорость кристаллизации, мм/час	Размеры монокристаллов, мм^3	Тип проводимости	ρ, при 300К, ом·см
	I зона	II зона				
0	1060 -1020	960-910	06-20	0.13×0.25×10.5	p	$21{,}26\times10^6$
0,01	1060-1020	1015-910	- " - " -	0,13×0,23×9,8	p	$13{,}7\times10^6$
0,02	1060-1020	1010-900	- " - " -	0,16×0,24×7,9	p	$6{,}4\times10^6$
0,03	1055-1020	985-870	- " - " -	0,19×0,26×8,5	p	$2{,}5\times10^6$
0,05	1055-1010	980-865	- " - " -	0,14×0,24×6,6	p	$1{,}6\times10^6$
0,1	1050-1010	965-860	- " - " -	0,14×0,23×6,5	p	$1{,}31\times10^6$

Таблица 2.2

Режим выращивания и некоторые характеристики монокристаллов твердых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$

Концентрация Co, *x*	Температурная зона, Т, К		Скорость кристаллизации, мм/час	Размеры монокристаллов мм^3	Тип проводимости	ρ, при 300К, ом·см	ρ, при 77К, ом·см
	I зона	II зона					
0	1110-1020	1015-910	0,9-1,0	60x15x8	p	$6{,}4\cdot10^6$	$1{,}9\cdot10^9$
0,1	1090-1020	1010-890	- " - " -	60x15x8	p	$4{,}0\cdot10^6$	$2{,}0\cdot10^9$
0,2	1070-1015	1000-850	- " - " -	60x15x6	p	$2{,}5\cdot10^4$	$3{,}3\cdot10^6$
0,3	1070-1010	990-860	- " - " -	60x12x8	p	$4{,}4\cdot10^4$	$3{,}5\cdot10^7$
0,4	1060-1010	980-860	- " - " -	60x15x6	p	$2{,}3\cdot10^4$	$3{,}6\cdot10^6$
0,5	1050-1010	970-850	- " - " -	60x12x8	p	$2{,}8\cdot10^3$	$3{,}1\cdot10^5$

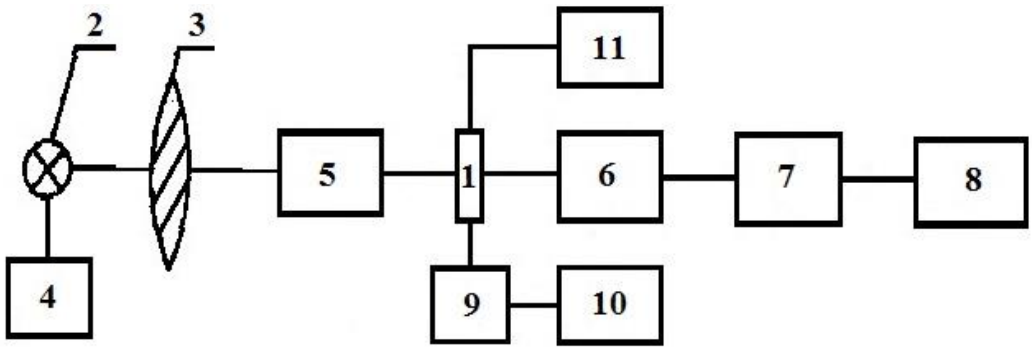
§2.2. Методика измерения электрофизических и фотоэлектрических характеристик исследуемых кристаллов

В данном разделе изложена методика изучения основных стационарных характеристик фотопроводимости нелегированных и легированных примесями кристаллов $TlInSe_2$ и твердых растворов на его основе.

Для измерения фотопроводимости образцы изготовлялись из плоскопараллельных свежесколотых пластинок с толщиной 0,02÷0,19 см и эффективной фоточувствительной площадью 0,013÷0,054 $см^2$. Омические контакты наносились наплавлением индия на поверхность скола и обеспечивали линейный характер вольтамперных характеристик до напряженностей электрического поля E = 100 В/см. При этом подложкой служила пластинка слюды. Отличительной особенностью контактов из индия является стабильность при низкотемпературных измерениях, которая обеспечивает высокую точность измерения фотоэлектрических параметров и характеристик кристаллов $TlInSe_2$ и твердых растворов на его основе.

Для измерений электрофизических и фотоэлектрических характеристик исследуемых образцов использована установка, блок - схема которой приведена на рисунке 2.1, где 1- образец, 2 - источник излучения, 3 - оптическая система (включается в состав установки только при необходимости), 4 - блок регулировки режима источника излучения ВСА - 6М, 5 - монохроматор ДМР - 4, 6 - измерительный магазин сопротивления марки Р4001, 7 – усилитель измерительный низкочастотный У-5-6 (или же ВК-2-16), 8 - графопостроитель типа Н306, который облегчает задачу регистрации результатов измерений. Вертикальный канал «У» графопостроителя Н306 при этом используется для регистрации сигнала, а горизонтальный канал «Х» - для регистрации воздействующих факторов, например, электрического поля Е, температуры Т, длины электромагнитных волн λ, времени и т.д. Естественно, что при записи ВАХ, температурной

зависимости измеряемой величины и т. д. удобен режим двухкоординатного потенциометра, а в остальных случаях - режим с блоком временной развертки, 9 - блок питания марки БЗ - 2, 10 - измеритель напряжения, 11 - термостат (сосуд Дьюара или металлический криостат).



1- образец, 2 - источник излучения, 3 - оптическая система, 4 - блок регулировки режима источника излучения, 5 - монохроматор, 6 - измерительный магазин сопротивления, 7 - усилитель измерительный низкочастотный, 8 - графопостроитель, 9 - блок питания, 10 - измеритель напряжения, 11 – термостат.

Рис 2.1. Блок – схема измерительной установки фотоэлектрических параметров [60; с.25-27]

При измерениях температурных зависимостей электрофизических и фотоэлектрических характеристик образец помещался в металлический криостат. При исследовании фотоэлектрических свойств кристаллов после измерения спектральных характеристик фототоков производилось уравнивание потоков по числу квантов с помощью отградуированного германиевого фотодиода.

Фототок измерялся при немодулированном потоке светового излучения. При изучении стационарной фотопроводимости напряжение в измерительной цепи находилось в пределах линейного участка ВАХ образцов.

§2.3. Методика исследования тензорезистивных свойств образцов

Технология изготовления полупроводниковых тензорезисторов весьма сложная, трудоёмкая и требует больших издержек. Трудности вызваны, главным образом, вырезкой и обработкой необходимых нитевидных кристаллов, которые неизбежно сопровождаются такими трудоёмкими операциями, как механическая резка материалов, шлифовка заготовок, специальная химическая обработка (для удаления механически нарушенного поверхностного слоя после шлифовки, как правило, применяется химико-динамическое травление) и, наконец, финишная обработка заготовок для тензорезисторов. Специфика кристаллоструктурных особенностей исследованных нами слоистых кристаллов $TlInSe_2$ и твердых растворов на их основе, т.е. сложенных полупроводников систем позволяет изготовить тензодатчики по весьма простейшей технологии, не требующей перечисленных выше кропотливых операций.

Задача упрощается использованием «свежих» сколов, отколотых без особого труда от массивного слитка стандартных тонких тензочувствительных пластинок с противоположными вертикальными зеркальными гранями естественного скола (сечением 0,01÷0,2мм^2, длиной 1÷40мм).

Необходимые для исследования идентичные кристаллы получены нами простейшим вдавливанием острого ножа с толщиной лезвия ≤0,01мм на незакрепленный конец тонкой, но широкой и длинной пластинки монокристалла под углом 45°.

После установки выбранного шага, определяющего ширину заготовок по визирным линиям, пластинка полупроводника вместе со столиком микроманипулятора перемещается под микроскопом поперек линии скалывания. Полученные данным способом «игольчатые» кристаллы получаются с зеркальными гранями без всяких дополнительных обработок и готовы для приварки выводов и посадки их на основание подложки.

При пайке «усиков», т.е. при создании механически надежных омических контактов на вышеуказанных заготовках, использовались два способа:

1) непосредственная точечная сварка соответствующих проволок конденсаторным разрядом на торцы нагретой в потоке инертного газа заготовки;

2) вплавление индия на заготовку в потоке инертного газа, с последующей пайкой никелевых или медных проволок диаметром Ø = 0,01мм.

Первый способ оказался более надежным и эффективным (особенно для умеренных температур).

В качестве тарировочных балок для наклеивания датчиков служили стальные пластинки 45 длиной от 20мм до 80мм и толщиной 0,5÷1мм. По классу обработки поверхность подложки соответствовала 7 классу. В среднеуглеродистой стали марки 45 содержится 0,45% углерода, а остальные примеси крайне незначительны и поэтому сталь данной марки обладает повышенной прочностью и относится к конструкционно-качественным материалам.

Сталь хорошо деформируется в горячем состоянии. Температурный интервал ковки 1470–1125К. Термообработка: нормализация от температуры 1110–1160К; закалка от температуры (110±10)К и отпуск на требуемую твердость; отжиг при 1050-1090К. Сталь чувствительна к перегреву, к отпускной хрупкости. Обрабатываемость резанием хорошая. Пластичность при холодной деформации умеренная. Средняя удельная теплоёмкость C_p в интервале температур 273–373К имеет значения 460 Дж/(кг·К); средняя удельная теплопроводимость $Г_т$ в интервале температур 273–373К - 59,4 Вт/(м·К); плотность при 293К - $\rho = 7850 \frac{кг}{м^3}$.

С целью обезжиривания подложек, они перед нанесением подслоя обрабатывалась в толуоле и промывались в этиловом спирте. На очищенные

подложки наносился подслой эпоксидно-креозольного лака (ЭП–96), который представляет собой раствор эпоксидной смолы Э–40, модифицированной одиноновой кислотой, с добавлением смолы К–421–02 и буцеонолизированного резола «РБ». При нанесении подслоя обеспечивалось равномерное покрытие по толщине. Толщина подслоя соответствовала 10–15 мкм.

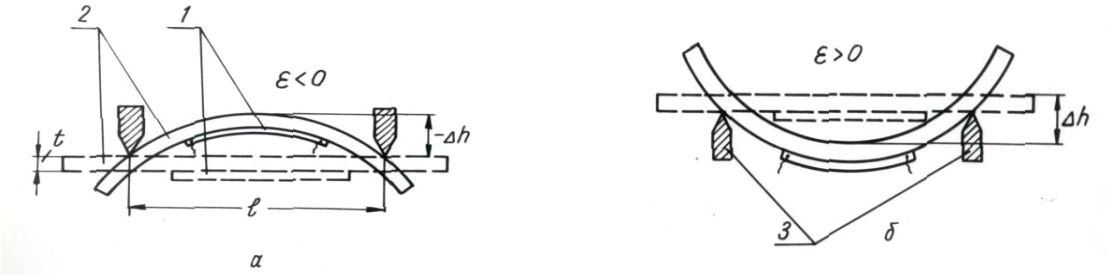
До перемещения в сушильный шкаф для высокотемпературной полимеризации, подложка около часа выдерживается при комнатной температуре. После переноса подложки в сушильный шкаф температура медленно повышается до 453К и при этой температуре в течение часа производится выдержка подложек, которая обеспечивает полную полимеризацию, а также исключает появление пузырьков воздуха. На подложку поверх подслоя наносится второй слой лака, несколько превышающий размеры тензорезистора.

Изготовленные таким способом тензодатчики из $TlInSe_2$, $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ и $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ с приваренными омическими контактами слегка вдавливаются на слой лака, задавая при этом кристаллу нужное положение в плоскости подложки. После этого тензодатчик обтягивается тонкой фторопластовой лентой шириной 1,5мм для сохранения заданной ориентации датчика относительно подложки, а также для плотного соприкосновения тела датчика. В режиме 291–296К–1час с последующим отжигом при 463±3К около 1,5 часа проводится сушка прибора.

Фторопластовую ленту при необходимости легко можно отделить от готового датчика. Вышеизложенный режим сушки оказался наиболее оптимальным, а датчики показывали относительно высокую чувствительность.

Скалывания кристаллов, пайки электродов с конденсаторным разрядом в потоке нагретого инертного газа и последующая сушка их в нейтральной среде осуществлялась на разработанном для этой цели специальном технологическом столе.

Постоянная деформация при этом передавалась измеряемому кристаллу при помощи специального устройства, сконструированного для этой цели (смотрите Рисунок 2.2).



1 – кристалл, 2 – стальная балка, 3 – боковые опоры.

Рис. 2.2. Схематический вид устройства для измерения относительной деформации в статическом режиме при сжатии (*а*) и растяжении (*б*) [72; с.9]

Тончайшие прямоугольные «волоски» (толщиной 1-10 мкм) измеряемого кристалла 1 наклеивались на стальную балку 2 толщиной t, изгибаемую перемещением ее средней части (на Δh) относительно плоскости концов двух боковых опор 3, находящихся на расстоянии ℓ.

Значение относительной деформации ε вычислялась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{4t}{\ell^2} \cdot \Delta h \qquad (2.1)$$

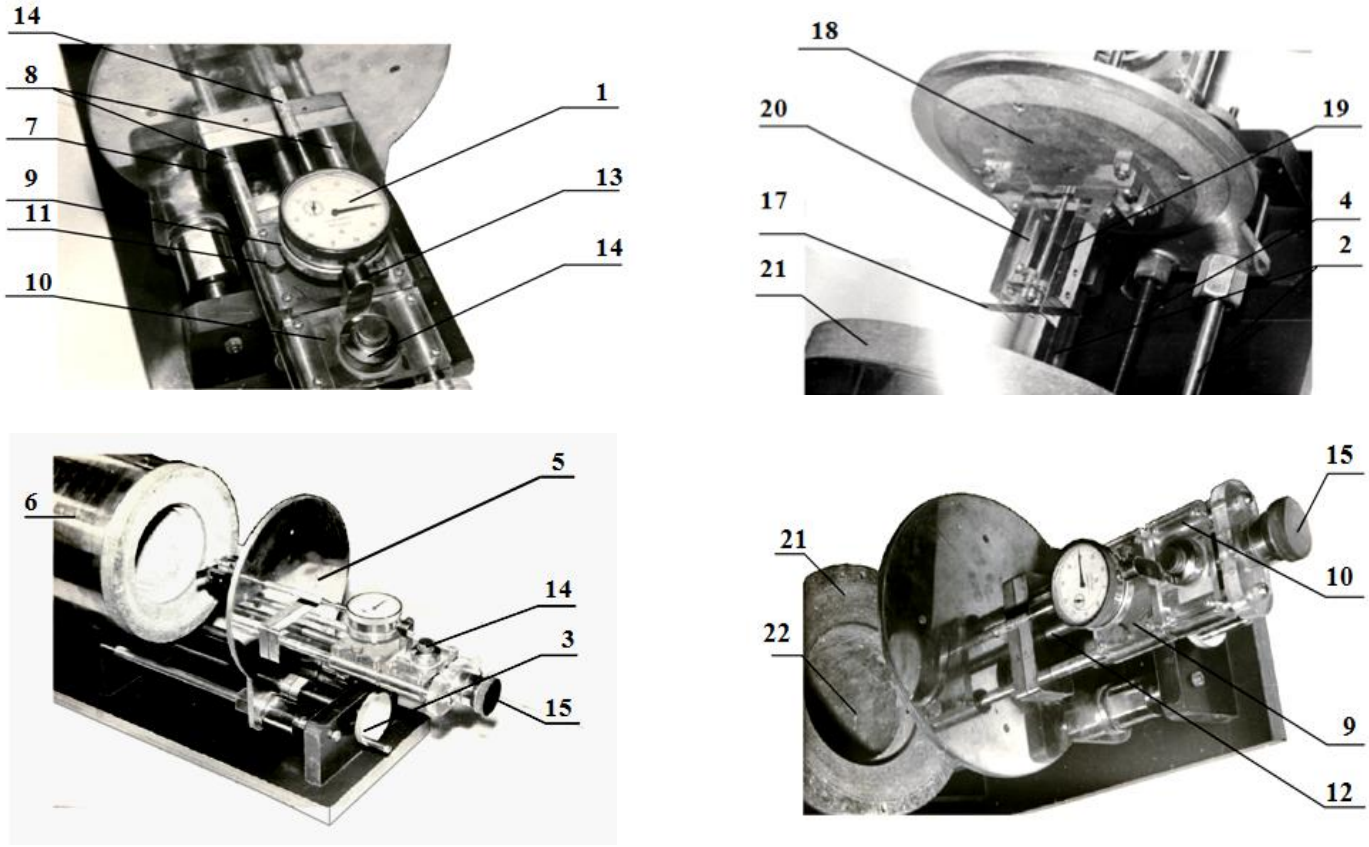
где t – толщина подложки;

ℓ – расстояние между двумя боковыми опорами;

Δh – перемещение средней части относительно плоскости концов двух боковых опор.

Перемещение Δh, необходимое для этого, измерялось с высокой точностью при помощи индикатора 1 с часовым механизмом, который жестко прикреплен к подставке (смотрите Рисунок 2.3). Основные составные части устройства расположены на массивном, перемещающемся по направляющим стержням 2 при помощи специальной ручки 3 вращающегося стержня 4 на боковой крышке из нержавеющей стали 5, а также в

термостатированном элементе 6, смонтированном внутри асбоцементного кольца 21 и трубы 22.



1 - индикатор с часовым механизмом, 2 - направляющий стержень, 3 - ручки, 4 - вращающийся стержень, 5 - боковая крышка, 6 – термостатированный элемент, 7 - теплоизолирующий кронштейн, 8 – стережень, 9- 10 каретки, 11 - фиксирующий винт, 12 – микроманипулятор, 13 – головки, 14 и 15 - ручки регулировки на микроманипуляторе, 16 - теплоизоляционный стержень, 17 - стальная подложка с наклеенным кристаллом, 18 – теплоизоляционная платформа, 19 – держатель, 20 – кронштейн, 21 - асбоцементное кольцо, 22 - труба.

Рис.2.3. Устройство для измерения влияния температуры и оптической подсветки на тензорезистивные свойства образцов при различных степенях статической деформации

С внешней стороны крышки 5 через теплоизолирующий кронштейн 7, жестко крепится платформа с двумя параллельными стержнями 8, с расположенными на них каретками 9 и 10. Перемещающаяся каретка 9

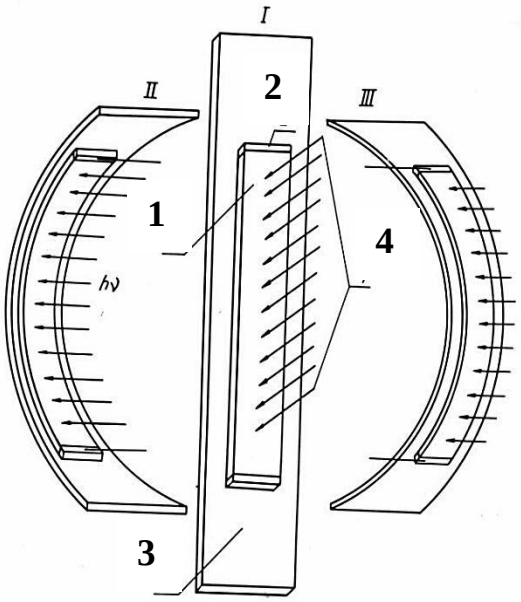
является платформой для неподвижного индикатора 1 и в нужном положении фиксируется винтом 11. А вторая каретка 10, связанная с механизмом микроманипулятора 12 и соединенная с подвижной осью индикатора 1 с помощью головки 13, выполняет функцию передачи перемещения к указанной оси. Хомутик каретки 10 после связи с осью индикатора 1 при помощи ручки 14 опускается на микроманипулятор 12. Вращая ручку микроманипулятора 15, измеряемое по шкале индикатора перемещение Δh через промежуточный теплоизоляционный стержень (из прессованного асбеста) 16 передается стальной подложке 17 с наклеенным кристаллом, расположенным на противоположной стороне крышки 5. Держательное приспособление для упругой пластинки 17 с наклеенным кристаллом смонтировано на теплоизоляционной платформе 18, связанной с внутренней поверхностью крышки 5, для предотвращения чрезмерного нагрева элементов, расположенных снаружи установки.

Крепящаяся на кронштейне 20 конструкция держателя 19 позволяет регулировать расстояние между опорными точками (величины ℓ), осуществлять как положительное, так и отрицательное перемещение, а также захватить средние части стальных пластин различной толщины (и ширины). На фронтальном торце печки 6 имеется оптическое окно, предназначенное для исследований влияния света на тензочувствительность, а также отверстие, позволяющее направлять поток жидкого азота на кристалл для низкотемпературных измерений.

Экспериментальными методами нами установлено, что под влиянием оптической подсветки при одноосном сжатии и растяжении вдоль кристаллографической оси [001] заметно меняется тензорезистивные параметры монокристаллов $TlInSe_2$ и твердых растворов на их основе.

Упругое сжатие и растяжение под действием оптической подсветки могут привести к более существенным положительным эффектам в измерениях тензочувствительности по сравнению с недеформированным состоянием.

На рисунке 2.4 представлена принципиальная схема экспериментов, проводимых под действием оптической подсветки, где указан образец (тензодатчик) 1 с электроотводами 2 на изолированной упругой подложке 3 под электромагнитным облучением 4 в трех позициях: **а** - без изгиба, **б** – при изгибе на сжатие и **с** – при изгибе на растяжение. Значения сопротивления образца, как при отсутствии, так и при наличии деформации (R_ε), которые необходимы для вычисления коэффициента тензочувствительности ($K_\varepsilon=R_\varepsilon-R_0/R_0.\varepsilon$), в основном, определялись при помощи прибора типа ВК 7 - 9.



1 – образец, 2 – омические контакты, 3 – изолированная подложка, 4 – направление света без изгиба (а), при сжатии (б) и при растяжении (с)

Рис. 2.4. Схема деформационного изгиба при измерениях электрофизических и фотоэлектрических характеристик образцов

Более точные результаты в ходе измерений были получены при использовании схемы, показанной на рисунке 2.5, с применением режима малого нагрузочного сопротивления. К стабилизированному регулирующему источнику постоянного напряжения $V_П$ последовательно подключались нагрузочное сопротивление $R_Н$ и кристалл с меняющимся под воздействием деформации ($\varepsilon=\Delta\ell/\ell$) сопротивлением R_ε.

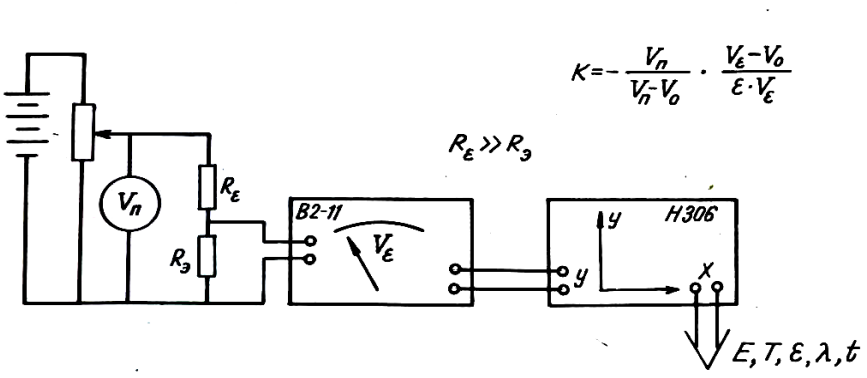


Рис. 2.5. Принципиальная схема для определения коэффициента тензочувствительности в статическом режиме [72; с.9]

Приложенное напряжение питания $V_П$ при этом распределяется между сопротивлением кристалла $R_ε$ и нагрузкой $R_Н$, то есть:

$$V_п = V_к + V_ε \tag{2.3}$$

Закон Ома для замкнутой цепи:

$$V_п = I\cdot (R_н + R_ε) \tag{2.4}$$

Таким образом, сопротивление кристалла при заданной $R_ε$ и деформации определяется по формуле:

$$R_ε = \frac{R_Н}{V_ε}\cdot\left(V_П - V_ε\right) \tag{2.5}$$

где, $V_ε = I\cdot R_Н$ - падение напряжения на нагрузочном сопротивлении при наличии относительной деформации ($ε = \Delta ε / ε \neq 0$). При отсутствии деформации ($ε = 0$) сопротивление кристалла:

$$R_0 = R_H\left(V_ε - V_0\right) \tag{2.6}$$

Из этого следует, что абсолютное изменение сопротивления кристалла под воздействием деформации ($ε \neq 0$):

$$\Delta R_{\varepsilon,0} = -R_H \cdot V_П \cdot \frac{V\varepsilon - V_0}{V\varepsilon \cdot V_0} \tag{2.7}$$

Следовательно, относительное изменение сопротивления:

$$\frac{\Delta R_{\varepsilon,0}}{R_0} = -\frac{V_П \cdot V_0}{(V_П - V_0)} \cdot \frac{\Delta V_{\varepsilon,0}}{V_\varepsilon \cdot V_0} \tag{2.8}$$

Исходя из этого, соответствующая величина коэффициента тензочувствительности определяется по соотношению:

$$K_\varepsilon = -\frac{\Delta V_{\varepsilon,0}}{V_\varepsilon \cdot \varepsilon} \tag{2.9}$$

В случае $R_Н << R$, если падение напряжения в основном приходится на кристалл ($V_П >> V$), то $\frac{V_\varepsilon}{V_\varepsilon - V_0} \approx 1$ и K - коэффициент тензочувствительности:

$$K_\varepsilon = -\frac{\Delta V_{\varepsilon,0}}{V_0 \cdot \varepsilon} \tag{2.10}$$

Следовательно, задача, связанная с определением коэффициента тензочувствительности по схеме из рисунка 2.5, соответствует измерению при наличии соответствующей статической деформации (V_ε) и падения напряжения при отсутствии (V_0). При измерениях, проводимых с низкоомными кристаллами, для более точного определении «K» следует также измерить напряжение питания, учитывая множители $\frac{V_\varepsilon}{V_\varepsilon - V_0} = \frac{R_0 + R_.}{R_0} \geq 1$ по формуле (2.9). В наибольшей степени достоверными следует считать значения «K_ε», вычисленные по формуле (2.9). Микровольтметр ВК-2-16 (или же В2-11) в комплекте с графопостроителем типа Н306 существенно облегчает задачи регистрации результатов измерений.

Вертикальный канал «У» графопостроителя Н306 при этом используется для регистрации сигнала V_ε (а также V_0), а горизонтальный

«Х»-для фиксации воздействующих факторов, например, электрического поля E, температуры Т, степени деформации ε, длины электромагнитных волн λ, времени и т.д. Естественно, что при записи вольтамперной характеристики (как при наличии деформации, также и в отсутствии деформации), температурной зависимости измеряемой величины и т.д. удобен режим двух- координатного потенциометра, а в остальных случаях – режим с блоком временной развертки. При автоматической записи тензосигнала $\Delta V_{\varepsilon,0}$ манипулятор перемещающейся кареты приводится в движение с заданной скоростью синхронным двигателем.

Вышеописанным способом определены тензометрические характеристики группы выбранных кристаллов в зависимости от времени и степени деформации и при отрицательных, и при положительных значениях последней. Статистика проводимых предварительных измерений свидетельствовала о большом значении коэффициента тензочувствительности исследуемых материалов. Незначительные расхождения в абсолютных значениях коэффициента тензочувствительности для некоторых образцов, по-видимому, обусловлены различием степени полимеризации связующего клея, неодинаковой толщиной и ползучестью слоев клея и различного рода остаточными явлениями, на которые в последующих измерениях было обращено особое внимание. В некоторых исключительных случаях учет и устранение вышеуказанных факторов привел к заметному повышению тензочувствительности исследуемых кристаллов.

Измерения, результаты которых приведены в последующих главах настоящей работы, проведены при больших деформациях, близких к предельно допустимой (~0,3%). При столь больших деформациях наблюдаемое некоторое расхождение значений повторных измерений представляются вполне естественным. При больших степенях деформации, особенно для случав «некачественной» сушки связующего клея, воспринимаемая кристаллами деформация в действительности оказывается

гораздо меньшей, чем кажущаяся деформация, следующая из расчета по соответствующему изгибу консольной балки. Наблюдаемое уменьшение коэффициента тензочувствительности для некоторых образцов и циклов измерений может быть обусловлено этой причиной. А увеличение коэффициента тензочувствительности с повышением величины относительной (положительной) деформации представляется нам более естественным фактором и, вероятно, свидетельствует о хорошей сушке клея и нормальной передаче кристаллу деформации.

III. ВЛИЯНИЕ ДЕФОРМАЦИИ НА СПЕКТРАЛЬНОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФОТОТОКА, ЛЮКС-АМПЕРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И НА ФОТОСТИМУЛИРОВАННЫЕ ТЕНЗОЭФФЕКТЫ В НЕЛЕГИРОВАННЫХ КРИСТАЛЛАХ $TlInSe_2$

§3.1. Влияние деформации на спектральные зависимости фотопроводимости и люкс - амперные характеристики кристаллов $TlInSe_2$

Деформация кристаллической решетки приводит к изменению взаимного расположения атомов в решетке, что обуславливает изменения энергетической структуры электронных состояний кристалла и изменения спектра распределения носителей в различных зонных состояниях. Это приводит к зависимости сопротивления кристалла от величины прикладываемой деформации. В результате возникает тензорезистивный эффект.

Как было отмечено в главе 1, детали зонной структуры кристаллов $TlInSe_2$ при одноосной деформации не установлены. Известно, что при деформации кристаллов ширина запрещенной зоны изменяется, однако энергии прямых оптических переходов остаются неизменными, что объясняется изменением в процессе деформации энергии непрямых оптических переходов полупроводника. Однако, характер изменения непрямых оптических переходов при деформации различными исследованиями объясняется по-разному: авторы работы [41; с.115-118] считают, что при сжатии зазор непрямого перехода увеличивается, а в работе [18; с.3040-3044] считается, что зазор при этом уменьшается. К тому же экспериментально не установлен многодолинный механизм тензорезистивного явления в $TlInSe_2$.

Исследованные нами в работах [73; с.30-31, 74; с.296-301] люкс-амперные характеристики (ЛАХ) недеформированных и отрицательно деформированных кристаллов $TlInSe_2$ подтверждают вывод работ [41; с.115-

118, 42; с.703-707] относительно изменения ширины запрещенной зоны деформированных кристаллов. ЛАХ характеризуются двумя участками (смотрите Рисунок 3.1): при малых значениях интенсивности освещающего света зависимость $I_Ф \sim L^{\alpha}$ имеет линейный характер (α=1), а при больших интенсивностях освещения – сублинейный (α=0,5). Линейный участок ЛАХ недеформированного образца в значительной степени расширяется в сторону больших значений интенсивности света при упругом сжатии, повышается при этом и удельная интегральная фоточувствительность вследствие указанного выше одноосного упругого сжатия.

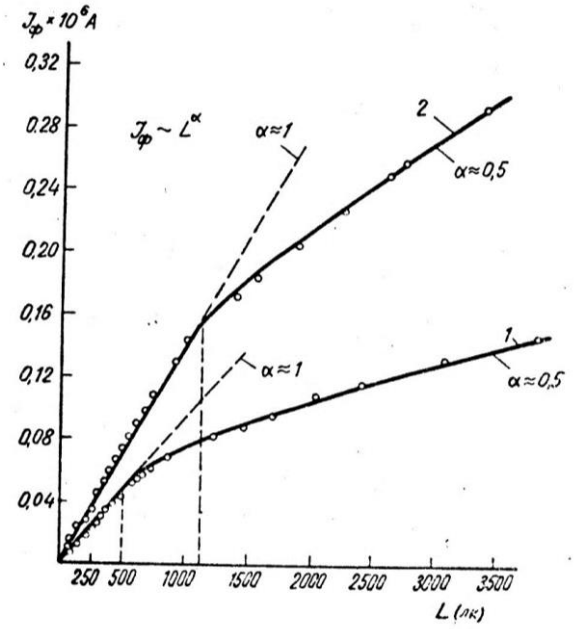


Рис.3.1. ЛАХ недеформированного (1) и отрицательно деформированного (2) образцов [73; с.30-31]

Явление расширения линейных участков на ЛАХ в общем случае определяется начальным электронным заполнением *r* – центров N^0_r: с увеличением начального электронного заполнения *r*– центров расширяется участок линейности ЛАХ [75; с.29], который можно объяснить смещением уровня Ферми в результате изменения ширины запрещенной зоны и увеличением концентрации электронов в центрах рекомбинации (*r* – центрах) и дырок в валентной зоне. Исходя из этого, можно сделать вывод о том, что при деформации кристаллов $TlInSe_2$ ширина их запрещенной зоны

изменяется. Вследствие этого смещается уровень Ферми и концентрация электронов на r – центрах увеличивается, что приводит к расширению линейных участков ЛАХ.

Таким образом, полученные нами экспериментальные результаты свидетельствуют в пользу изменения ширины запрещенной зоны и многодолинного характера электронной структуры кристаллов $TlInSe_2$. Однако в литературе не уточняется, какие именно изменения зонных переходов обуславливают тензометрические свойства кристалла и как они изменяются при деформации. Поэтому для их уточнения в работах [76; с.30-31, 77; с.94-98] нами были исследованы спектральные распределения фототока I_c и тензочувствительности K кристаллов p-$TlInSe_2$ вдоль направления [001] в широкой спектральной области энергии воздействующего света ($h\nu = 0{,}8 \div 3{,}5$ эВ) при недеформированном, положительно и отрицательно деформированном состояниях.

§3.2. Фотостимулированные тензоэффекты в кристаллах $TlInSe_2$

Нами установлено, что, как и в случае исследования фотопроводимости кристаллов $TlInSe_2$ в [76; с.30-33, 77; с.94-98], абсолютное значение фототока в положительно деформированных образцах увеличивается, а в отрицательно деформированных – уменьшается по сравнению с недеформированным образцом. При этом максимум фототока не изменяется, что свидетельствует о неизменности зазора прямых переходов кристаллов $TlInSe_2$ при различных видах деформации. На рисунке 3.2 представлены нормированные по максимуму спектры фототока в спектральной области 0,8-3,2 эВ в недеформированных (кривая 1), отрицательно деформированных (кривая 2) и положительно деформированных (кривая 3) образцах чистого монокристалла p-$TlInSe_2$ в направлении [001].

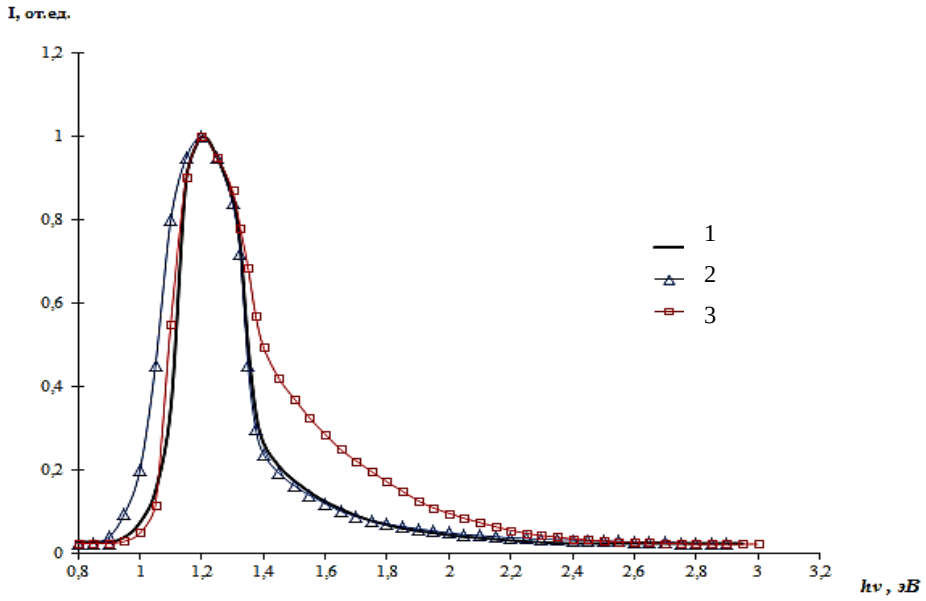


Рис.3.2. Спектральное распределение фототока в недеформированных (1), положительно деформированных (2) и отрицательно деформированных (3) образцах p-$TlInSe_2$ [76; с.30-33]

Как видно из рисунка, максимумы фототока всех исследованных кристаллов находятся при 1,20 эВ. При деформациях сжатия и растяжения изменения спектрального распределения фототока наблюдается не только в длинноволновой, но также и в коротковолновой по сравнению с максимумом фототока области спектра. Этот результат свидетельствует о том, что в кристаллах $TlInSe_2$ имеются непрямые зонные переходы не только в низкоэнергетической по сравнению максимумом фототока области, как это было показано в работе [42; с.703-707], но и в высокоэнергетической области спектра.

На рисунке 3.3 приведены спектральные распределения тензочувствительности различно деформированных кристаллов, освещенных светом в спектральной области 0,8-3,2 эВ. При положительной деформации (сжатии) кристалла наблюдается самый интенсивный пик с максимумом в 1,20 эВ, несколько менее интенсивный пик с максимумом в 2,10 эВ и некоторая структура в областях 1,6-1,70 эВ. Максимум интенсивного пика соответствует максимуму фототока кристалла (смотрите Рисунок 3.3, а). При отрицательной деформации (растяжении) кристалла максимум интенсивного

пика в 1,20 эВ сохраняется без изменения. Пик с максимумом в 2,10 эВ исчезает и четко проявляется пик с максимумом в 1,70 эВ (смотрите Рисунок 3.3, б).

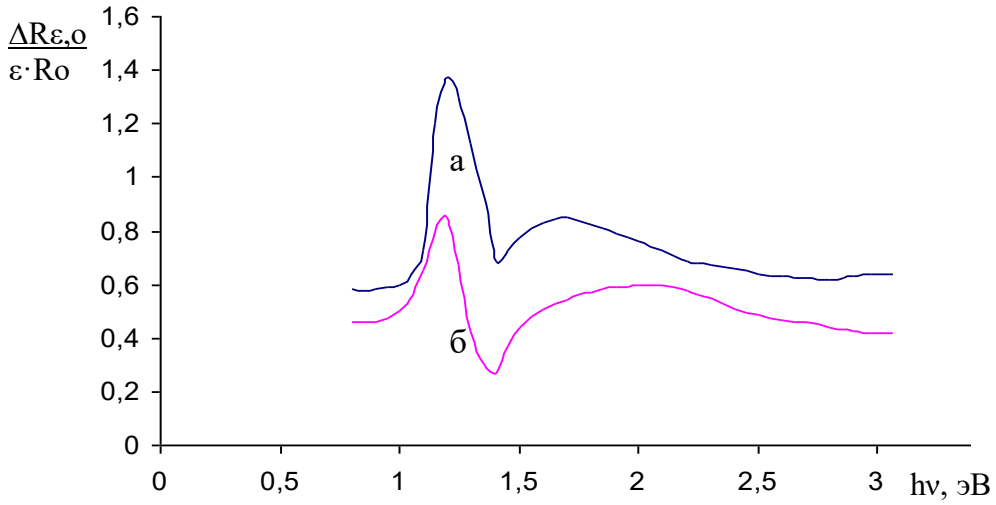


Рис.3.3. Спектральное распределение тензочувствительности положительно (а) и отрицательно (б) деформированного кристалла p-$TlInSe_2$ [76; с.30-33]

Следует отметить, что в работе [24; с.87-95] исследованы рентгеновские фотоэлектронные спектры кристаллов $TlInSe_2$, а также теоретически, применяя неограниченный метод Хартри-Фока (НМХФ), рассчитаны уровни энергетических состояний кристаллов, которые удовлетворительно согласуются между собой. Результаты расчета основных уровней валентной зоны (ВЗ) и зоны проводимости (ЗП), полученные авторами [24; с.87-95], приведены в таблице 1.2 в первой главе. В данной таблице значения энергетических уровней приведены относительно уровня Ферми, где энергетические состояния ВЗ имеют отрицательное значение относительно уровня Ферми, а энергии уровней ЗП имеют положительные значения. Поэтому для определения энергетического зазора между уровнями ЗП и ВЗ надо складывать значения энергий, приведенные в таблице. С учетом этого ширина энергетической щели между потолком ВЗ (-0,5 эВ) и дном ЗП (+0,7 эВ) составляет 1,2 эВ, что хорошо совпадает с максимумом собственного фототока и первым, наиболее интенсивным максимумом в

спектре тензочувствительности, обусловленном прямыми зонными переходами в $TlInSe_2$.

Энергетический зазор между следующим уровнем ВЗ (-0,7 эВ) и дном ЗП (+0,7 эВ) составляет 1,4 эВ, что соответствует минимуму в спектре тензочувствительности кристалла (смотрите Рисунок 3.4), находящемуся в высокоэнергетичной области относительно максимума прямых оптических переходов.

Зазор между следующим уровнем ВЗ (1,1 эВ) и дном ЗП (+0,7 эВ) составляет 1,8 эВ. Если учесть то обстоятельство, что неограниченный метод Хартри-Фока (НМХФ) при расчетах даёт 10%- завышение расчетных величин по сравнению с экспериментом [25; с. 012013(1-7)], то это значение хорошо совпадает с максимумом наблюдаемого второго пика в спектре тензочувствителности отрицательно деформированного образца.

Зазор между следующим уровнем ВЗ (-1,4 эВ) и дном ЗП имеет значение 2,1 эВ, что хорошо совпадает с максимумом второго пика в спектре тензочувствительности положительно деформированного образца. Таким образом, определенные нами максимумы и минимумы спектрального распределения тензочувствительности деформированных кристаллов $TlInSe_2$ при освещении светом различной энергии хорошо соответствуют значениям зонных состояний, определенных в [24; с.87-95] в кластере $TlIn_4Se_{16}$ (смотрите Таблицу 3.1).

Таблица.3.1

Теоретически рассчитанные в кластере $TlIn_4Se_{16}$ (по [24; с.87-95]) и экспериментально определенные в кристаллах $TlInSe_2$ зона - зонные электронные переходы

Теоретически рассчитанные в кластере $TlIn_4Se_{16}$	-	1,2	1,4	1,8	2,1	2,3	2,5	2,9
Экспериментально определенные в кристалле $TlInSe_2$	1,08	1,2	1,43	1,7	2,13	2,3	2,5	2,8

Сравнение спектрального распределения положительно и отрицательно деформированных образцов показывает (смотрите Рисунки 3.3,а и 3.3,б), что при положительной деформации появляются и увеличиваются по интенсивности полосы тензочувствительности с максимумом в 2,2 эВ, а при отрицательной деформации этот пик исчезает и наблюдается только пик в 1,7 эВ, т.е. при изменении знака деформации происходит перераспределение интенсивностей отдельных пиков тензочувствительности. Если учитывать, что максимум фотостимулированной тензочувствительности при 1,20 эВ обусловлен прямыми межзонными переходами, то можно утверждать, что все остальные, наблюдаемые в экспериментах максимумы тензочувствителности связаны непрямыми межзонными переходами, обусловленными из разных точек зоны Бриллюэна.

Подобные изменения более отчетливо проявляются в разности нормированных спектральных распределений коэффициентов тензочувствительности положительно и отрицательно деформированных кристаллов (смотрите Рисунок 3.4). Из рисунка видно, что при отрицательной деформации кристаллов, то есть, в образцах, подвергнутых сжатию, доля переходов с энергией 1,4 эВ является доминирующей, однако доля тензочувствительности при подсветке в области всех остальных переходов существенно снижается. В отличие от этого при положительной деформации (в растянутых образцах) доля переходов с энергией 1,4 эВ является наименьшей, а доля тензочувствительности при всех остальных переходах заметно увеличивается. Исходя из этого, можно сделать заключение о том, что механизм тензочувствительности кристаллов $TlInSe_2$ действительно обусловлен перетеканием зарядов из одной долины в другую из-за изменения энергетических положений долин при деформации.

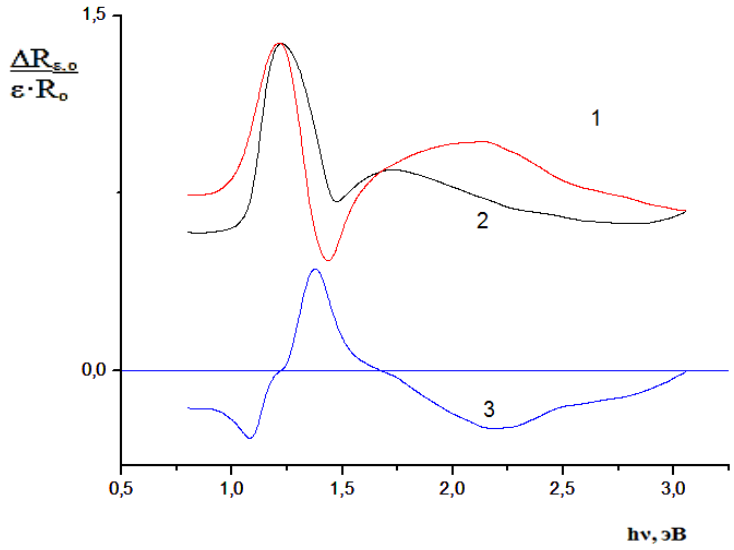


Рис. 3.4 - Спектральное распределение тензочувствительности отрицательно деформированного (1), положительно деформированного (2) кристалла TlInSe2 и разность 1 и 2 (3)

Выводы по главе 3

1. При одноосном сжатии кристалловTlInSe$_2$ по направлению [001] ширина их запрещенной зоны увеличивается. Вследствие этого смещается уровень Ферми и концентрация электронов на r-центрах увеличивается, что приводит к расширению линейных участков ЛАХ.

2. Установлено, что абсолютное значение фототока в положительно деформированных образцах увеличивается, а в отрицательно деформированных – уменьшается по сравнению с недеформированным образцом. При этом максимум фототока не изменяется, что свидетельствует о неизменности ширины прямых переходов кристаллов TlInSe$_2$ при различных видах деформации.

3. Показано, что при деформациях сжатия и растяжения в направлении [001] изменение спектрального распределения фототока наблюдается не только в длинноволновой, но также и в коротковолновой, по сравнению с максимумом фототока, области спектра. Этот результат свидетельствует о

том, что в кристаллах $TlInSe_2$ имеются непрямые зонные переходы не только в низкоэнергетической, по сравнению прямым зонным переходом, но и в высокоэнергетической области спектра. Установлено, что при одноосном сжатии ширина запрещенной зоны увеличивается, а при растяжении – уменьшается.

4. При положительных и отрицательных деформациях максимумы в спектральном распределении коэффициента тензочувствительности кристаллов $TlInSe_2$, обусловленные электронными переходами из различных долин, перераспределяются, что свидетельствуют о том, что механизм тензочувствительности кристаллов $TlInSe_2$ обусловлен перетеканием зарядов из одной долины в другую из-за изменения энергетических положений долин при деформации.

IV. ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ I И IV ГРУПП НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИСТАЛЛОВ $TlInSe_2$

§4.1. Влияние примесей I группы на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$

Известно, что введение тех или иных примесей является мощным способом управления свойствами полупроводниковых соединений [40; с.548]. Для кристаллов $TlInSe_2$ особый интерес представляют результаты исследования влияния примесей из элементов I группы периодической системы. При исследовании фотоэлектрических характеристик легированных кристаллов p-$TlInSe_2$ выявлено [78; с.46-48], что введение таких элементов I группы, как Au, Ag и Cu в структуру $TlInSe_2$ приводит к повышению как интегральной, так и спектральной фоточувствительности кристалла. Образцы $TlInSe_2$, легированные элементами первой группы, по величине коэффициента спектральной фоточувствительности в значительной степени превосходят исходные нелегированные кристаллы. Наиболее высоким коэффициентом чувствительности обладали образцы кристаллов $TlIn_{0,99}Au_{0,01}Se_2$. Установлено, что введение элементов первой группы – меди, серебра и золота, существенно повышает фоточувствительность монокристаллов $TlInSe_2$ вследствие образования в них «очувствляющих» центров, повышающих концентрацию носителей.

Так как тензорезистивные свойства кристаллов непосредственно связаны с изменениями удельной электропроводности кристаллов под действием деформаций, а введение примеси существенно изменяет электрофизическиее и фотоэлектрическиее характеристики кристаллов $TlInSe_2$, определенный интерес представляет исследование изменения тензорезистивных свойств таких кристаллов. Малые значения удельного сопротивления тензорезисторов на основе легированных кристаллов по сравнению с тензорезисторами чистых кристаллов (смотрите Таблицу 4.1),

позволяют достичь высокой чувствительности измерительной схемы при сравнительно малом значении питания ($U_п$ = 15 – 30 В). Однако работ такого рода нами не обнаружено. Поэтому нами была предпринята попытка исследовать влияние различных примесей на электрофизические и тензорезистивные характеристики кристаллов $TlInSe_2$. Некоторые электрофизические характеристики образцов приведены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Электрические параметры исследованных образцов
$Tl_{1-x}A_xInSe_2$ (A=Ag, Cu)

Состав кристалла тензодатчика	Размер образцов, мм^3	Номинальное сопротивление, Ом	Удельное сопротивление, Ом·см
p-$TlInSe_2$	0.13×0.25×10.5	6×10^{10}	2.13×10^{7}
$Tl_{0.99}Ag_{0.01}InSe_2$	0.12×0.18×9	5.2×10^{8}	1.4×10^{5}
$Tl_{0.99}Cu_{0.01}InSe_2$	0.21×0.31×7.5	10.17×10^{8}	8.82×10^{5}

Как отмечалось в [41; с.115-118, 48; с.41-42], кристаллы $TlInSe_2$ проявляют сильный тензорезистивный эффект и являются одними из перспективных материалов для изготовления тензорезисторов. Нами установлено [79; с.72-74, 80; с.137-141], что введение в монокристаллы $TlInSe_2$ примесей I группы - Ag и Cu - приводит к дополнительному увеличению коэффициента тензочувствительности вдоль кристаллографической оси [001] как при деформации сжатия, так и при деформации растяжения (смотрите Таблицу 4.2).

Наиболее сильные изменения обнаружены в кристаллах, легированных примесью Ag, где коэффициент тензочувствительности при деформации сжатия увеличивается почти 4 раза, а при деформации растяжения – почти в 5 раз по сравнению с нелегированными образцами. Предполагается, что это связано с примесными уровнями, появляющимися при легировании, с

разностью размеров атомов исходных и замещающих элементов, а также с их электроотрицательностью.

Таблица 4.2

Коэффициенты тензочувствительности K_ε кристаллов $Tl_{0.99}A_{0.01}InSe_2$ вдоль оси [001] при относительной деформации $\varepsilon=0.57\times10^{-3}$ и температуре Т= 300К (А=Ag, Cu)

Состав кристалла тензодатчика	K_ε, при сжатии	K_ε, при растяжении
p-$TlInSe_2$	538	410
$Tl_{0.99}Ag_{0.01}InSe_2$	2082	2073
$Tl_{0.99}Cu_{0.01}InSe_2$	280	862

При легировании кристаллов $TlInSe_2$ примесями серебра или меди, атомы этих элементов замещают одновалентный таллий в октаэдрической подрешетке. По шкале Полинга электроотрицательность атомов таллия - 1,45, а электроотрицательность атомов серебра и меди - 0,58 и 0,69 соответственно [81; с.292]. В связи с уменьшением значения электроотрицательности примесных атомов их способность притягивать электроны соседних атомов уменьшается и это приводит к уменьшению энергии ионизации и увеличению количества носителей в зоне в легированных образцах по сравнению с нелегированными образцами при одинаковых температурах.

Температурные зависимости электросопротивления и изменения коэффициента тензочувствительности являются важнейшими показателями полупроводниковых тензометрических материалов [82;с.215]. При использовании полупроводниковых тензодатчиков в условиях переменной температуры возникает необходимость учета этих показателей.

Известно [40;с.548], что тензочувствительность многих полупроводниковых соединений понижается с повышением температуры. Отличительной особенностью нелегированных кристаллов $TlInSe_2$ является

то, что с повышением температуры их чувствительность к деформации в значительной мере увеличивается, и коэффициент тензочувствительности растет линейно (смотрите Рисунок 4.1).

Изменение тензочувствительности в зависимости от температуры характеризуется температурным коэффициентом тензочувствительности G_{T}, который определяется по формуле:

$$G_{\mathrm{T}} = \frac{\Delta \mathrm{K} / \mathrm{K}_0}{\Delta \mathrm{T}} \cdot 100\% \qquad (4.1)$$

где ΔK — приращение коэффициента тензочувствительности при изменении температуры на ΔT, K_0 — начальный коэффициент тензочувствительности при 300K [72; с. 9, 82; с.215].

Средняя температура $\mathrm{T}_{ср}$ вычислялась по формуле:

$$\mathrm{T}_{ср} = 300 + \frac{1}{2}\Delta \mathrm{T}. \qquad (4.2)$$

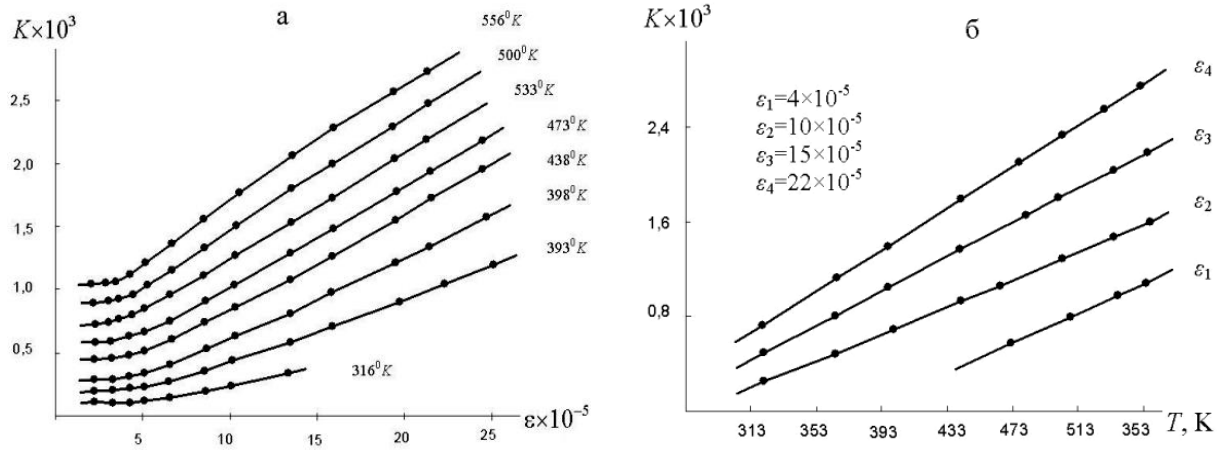


Рис.4.1. Зависимости коэффициента тензочувствительности кристаллов p-$TlInSe_2$ от степени деформации при разных температурах (а) и от температуры при разных степенях деформации (б) [83; с.11-14]

В нелегированных кристаллах $TlInSe_2$ относительное изменение коэффициента тензочувствительности на единицу градуса при изменении температуры составляет G_T=0.13÷0.15 %/град. [8; с.246]. Таким образом, тензорезисторы на основе нелегированных кристаллов $TlInSe_2$ позволяют обеспечить высокую точность регистрации в термостатированных условиях эксплуатации, а в условиях с переменной температурой необходимо вносить соответствующие температурные поправки.

Влияние температуры на тензочувствительность легированных примесями из элементов I группы периодической системы кристаллов $TlInSe_2$ до наших исследований не было определено. Поэтому в работах [83; с.11-14, 84; с.375-376] нами было исследовано влияние температуры на тензочувствительность легированных примесями элементов I группы кристаллов $TlInSe_2$.

Для монокристаллов, легированных примесью Ag, величина тензочувствительности увеличивается в температурном интервале от 240 до 475К (смотрите Таблицы 4.3, 4.4 и Рисунок 4.2), что позволяет повысить чувствительность термодатчиков.

Таблица 4.3

Изменение коэффициента тензочувствительности $Tl_{0.99}Ag_{0.01}InSe_2$ с температурой

T, K	243	303	373	473
K_ε	2420	2527	2650	2676

Таблица 4.4

Коэффициент тензочувствительности K_ε легированных кристаллов $TlInSe_2$ по сравнению с нелегированными кристаллами $TlInSe_2$ вдоль оси [001] при относительной деформации $\varepsilon = 0{,}57 \cdot 10^{-3}$ и различных температурах

T, K	Коэффициент тензочувствительности, K				
	Состав				
	$TlInSe_2$	$TlInSe_2$ <$Ag_{0,01}$>	$TlInSe_2$ <$Si_{0,01}$>	$TlInSe_2$ <$Ge_{0,01}$>	$TlInSe_2$ <$Sn_{0,01}$>
При сжатии					
300	538	2082	627	1308	658
325	607	3473	1148	1878	802
350	766	4977	1781	2642	1554
375	997	6431	2812	4287	1977
402	1293	7879	3855	5592	2570
При растяжении					
300	410	2073	1762	1073	537
325	512	3898	2724	1729	758
350	646	4726	4486	2473	1204
375	784	5551	6548	3354	1505
402	1045	7192	9776	4483	1941

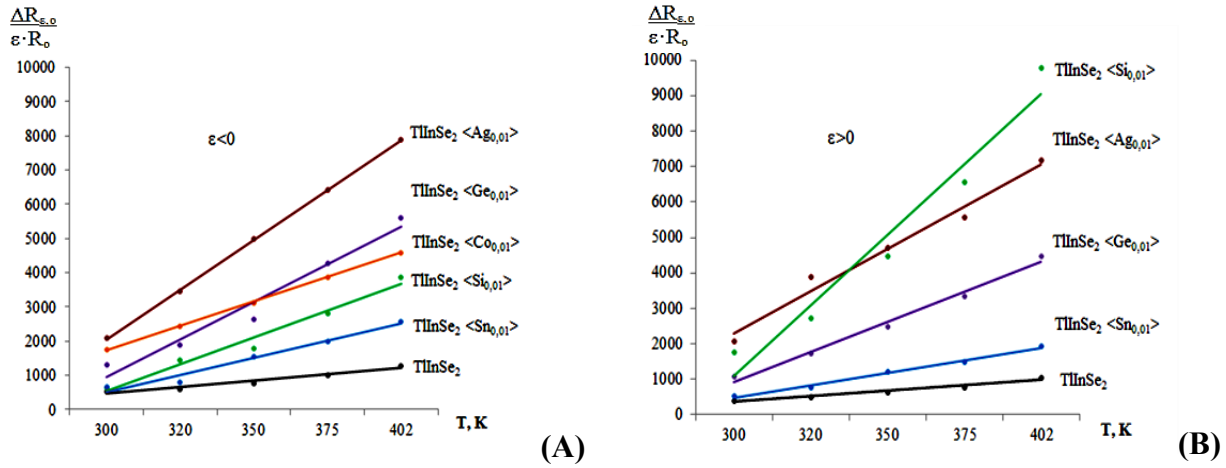


Рис. 4.2. Зависимость коэффициента тензочувствительности от температуры нелегированных и легированных кристаллов $TlInSe_2$ при деформациях сжатия (А) и растяжения (В)

Для этих образцов температурный коэффициент тензочувствительности G_T в случае сжатия при различных температурах имеет незначительную величину и находится в пределах 0.035÷0.069 %/град. (смотрите Таблицу 4.5), что даёт возможность обеспечить высокую точность регистрации в термостатированных условиях эксплуатации. При использовании этих образов в качестве терморезисторов температуру среды можно определить, исходя из начального сопротивления датчика.

Таким образом, введение примесей элементов I группы приводит к существенному увеличению тензочувствительности кристаллов $TlInSe_2$. Значение этого показателя при деформациях сжатия при температуре 410К в легированных серебром образцах относительно значения в нелегированных кристаллах при комнатной температуре увеличивается в ~5 раз. В легированных кристаллах температурный коэффициент тензочувствительности изменяется незначительно, что важно для стабильной работы тензодатчиков.

Таблица 4.5

Температурные коэффициенты тензочувствительности нелегированных и легированных примесями кристаллов $TlInSe_2$ при относительной деформации $\varepsilon = 0{,}57 \cdot 10^{-3}$ и в интервале температур от 300 до 410К

$T_{ср}$, К	Температурный коэффициент тензочувствительности, G_T (%/град.)				
	Состав				
	p-$TlInSe_2$	$TlInSe_2$ <$Ag_{0,01}$>	$TlInSe_2$ <$Ge_{0,01}$>	$TlInSe_2$ <$Si_{0,01}$>	n-$TlInSe_2$ <$Sn_{0,01}$>
При сжатии ($\varepsilon<0$)					
312,5	0,513	2,672	1,743	3,323	0,875
325,0	0,847	2,781	2,040	3,681	2,732
337,5	1,137	2,785	3,037	4,646	2,672
351,0	1,376	2,730	3,211	5,047	2,849
При растяжении ($\varepsilon>0$)					
312,5	0,995	3,521	2,445	2,184	1,646
325,0	1,151	2,560	2,610	3,092	2,484
337,5	1,216	2,237	2,834	3,621	2,403
351,0	1,518	2,421	3,116	4,459	2,563

§4.2. Влияние примесей элементов IV группы на тензорезистивные свойства кристаллов $TlInSe_2$

Для исследования влияния примесей IV группы на электрофизические и тензорезистивные характеристики кристаллов $TlInSe_2$ вводились примеси Ge, Si и Sn в расплав из расчета концентрации замещающего индий элемента в твердом расплаве по формуле $TlIn_{0.99}B_{0.01}Se_2$, где B - вводимые примеси IV группы. Некоторые электрофизические характеристики исследованных образцов приведены в таблице 4.6.

Таблица 4.6

Электрофизические параметры исследованных образцов $TlIn_{0.99}B_{0.01}Se_2$ (B=Si, Ge, Sn)

Состав кристалла тензодатчика	Размер образцов, $мм^3$	Номинальное сопротивление, Ом	Удельное сопротивление, Ом·см
p-$TlInSe_2$	0.13×0.25×10.5	6×10^{10}	2.13×10^{7}
p-$TlIn_{0.99}Si_{0.01}Se_2$	0.10×0.18×7	2.2×10^{7}	0.4×10^{4}
p-$TlIn_{0.99}Ge_{0.01}Se_2$	0.12×0.22×10.5	1.4×10^{9}	5.0×10^{5}
n-$TlIn_{0.99}Sn_{0.01}Se_2$	0.13×0.20×10.5	1.2×10^{9}	4.8×10^{5}

Как и в случае примесей I группы, коэффициент тензочувствительности легированных элементами IV группы кристаллов заметно меняется от образца к образцу в зависимости от вида примесей и зависит от измеряемого температурного интервала. Установлено [83; с.11-14, 84; с.375-376, 85; с.131-132], что введение примесей элементов IV группы в монокристаллы $TlInSe_2$ приводит к увеличению коэффициента тензочувствительности вдоль кристаллографической оси [001] как при деформации сжатия, так и при деформации растяжения при комнатной температуре (смотрите Таблицу 4.4 и рисунок 4.2).

С повышением температуры существенно увеличивается коэффициент тензочувствительности, что позволяет увеличить чувствительность термодатчиков на основе тензорезисторов. Например, значение этого показателя при деформациях растяжения при температуре 410К в легированных кремнием образцах относительно значения в нелегированных кристаллах при комнатной температуре увеличивается в ~24 раза. На рисунке 4.3 в приведены характерные зависимости коэффициента тензочувствительности от температуры в интервале температур 250–370К в кристаллах $TlInSe_2$ с примесью кремния при различных степенях деформации, которые имеют линейный характер.

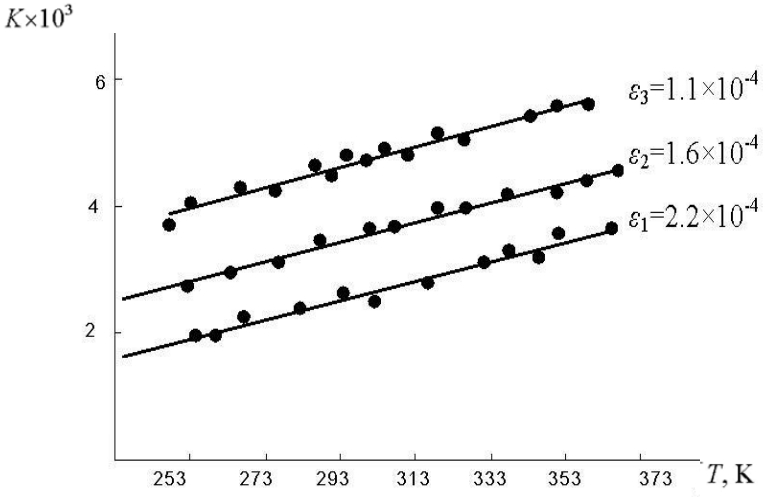


Рис.4.3. Зависимость коэффициента тензочувствительности от температуры в кристаллах $TlInSe_2$ с примесью кремния при различной степени деформации

Чувствительность тензорезистивного эффекта к температуре оказалась невысокой по сравнению с остальными образцами для кристаллов, легированных примесью олова. В зависимости от рассматриваемого интервала температур, знака деформации и типа вводимых примесей температурный коэффициент тензочувствительности G_T имеет различные значения (смотрите Таблицу 4.5).

Таким образом, введение примесей элементов IV группы приводит к увеличению тензочувствительности кристаллов $TlInSe_2$. В легированных примесями кремния кристаллах с повышением температуры существенно увеличивается коэффициент тензочувствительности (смотрите Рисунок 4.3), что позволяет увеличить чувствительность термодатчиков на основе тензорезисторов. В других легированных кристаллах коэффициент тензочувствительности в зависимости от температуры изменяется незначительно, что важно для стабильной работы тензодатчиков.

Выводы по главе 4

1. Выявлено, что введение примесей элементов I группы - Ag и Cu - в монокристаллы $TlInSe_2$ приводит к дополнительному увеличению коэффициента тензочувствительности вдоль кристаллографической оси [001] как при деформации сжатия, так и при деформации растяжения.

2. Показано, что с повышением температуры чувствительность нелегированных кристаллов к деформации значительно увеличивается и коэффициент тензочувствительности растет линейно.

3. Установлено, что в легированных примесью серебра кристаллах $TlInSe_2$ с повышением температуры коэффициент тензочувствительности увеличивается, а температурный коэффициент тензочувствительности изменяется незначительно, что важно для стабильной работы тензодатчиков.

4. Установлено, что в образцах $TlInSe_2$, легированных примесями элементов IV группы, при комнатной температуре коэффициент тензочувствительности вдоль кристаллографической оси [001] увеличивается как при деформации сжатия, так и при деформации растяжения. Существенное увеличение коэффициента тензочувствительности с повышением температуры обнаружено в образцах, легированных примесями кремния, что позволяет увеличить чувствительность термодатчиков на основе тензорезисторов.

V. ТЕНЗОРЕЗИСТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ $TlInSe_2$

§5.1 Удельные сопротивления и тензорезистивные характеристики кристаллов твердых растворов системы $TlInSe_2$ - $CuInSe_2$

В главе 4 было показано, что введение в структуру кристаллов $TlInSe_2$ примеси Cu в малых концентрациях приводит к повышению электропроводности, фоточувствительности, к увеличению коэффициента тензочувствительности и уменьшению токовых шумов и снижению темнового тока изготовленных на основе кристаллов $TlInSe_2$ фоторезисторов. Целью настоящего параграфа является изучение влияния изменения концентрации меди на некоторые электрофизические и тензорезистивные характеристики кристаллов системы $TlInSe_2$ - $CuInSe_2$, т.е. кристаллов $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$, при значениях концентрации x=0÷0,1.

В таблице 5.1 приведены результаты измерений электрофизических и фотоэлектрических свойств сплавов системы $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ в интервале концентрации меди x=0÷0,1. Видно, что удельное сопротивление ρ от концентрации меди x в интервалах x=0÷0,025 и 0,025÷0,1 линейно уменьшается, образуя характерный излом при концентрации x=0,025 (рис.5.1 и 5.2). Именно при этой концентрации меди x=0,025 наблюдается скачок коэффициентов светового сопротивления и световой чувствительности легированных образцов (смотрите Таблицу 5.1, рисунки 5.3 и 5.4). В концентрационных зависимостях коэффициента тензочувствительности K_ε системы $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$, подвергнутой деформации сжатия или растяжения, происходит излом (или скачок) также при концентрации меди x= 0,025 (смотрите Рисунок 5.5 и Таблицу 5.2) [86; с.214-217, 87; с.264-267].

Таблица 5.1

Электрофизические и фотоэлектрические параметры кристаллов $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$

Составы кристаллов тензодатчиков	Удельные сопротивления, Ом.см	Световые коэффициенты сопротивления, %/люкс	Световые коэффициенты чувствительности, %/люкс	Размеры образцов, мм^3
$TlInSe_2$	$21{,}26\times10^6$	$-1{,}03\times10^3$	$1{,}76\times10^3$	0.13×0.25×10.5
99% $TlInSe_2$-1% $CuInSe_2$	$13{,}7\times10^6$	$-4{,}01\times10^3$	$4{,}36\times10^3$	0,13×0,23×9,8
98% $TlInSe_2$-2% $CuInSe_2$	$6{,}4\times10^6$	$-7{,}21\times10^3$	$7{,}8\times10^3$	0,16×0,24×7,9
97% $TlInSe_2$-3% $CuInSe_2$	$2{,}5\times10^6$	$-3{,}56\times10^3$	$1{,}20\times10^3$	0,19×0,26×8,5
95% $TlInSe_2$-5% $CuInSe_2$	$1{,}6\times10^6$	$-4{,}25\times10^3$	$1{,}42\times10^3$	0,14×0,24×6
90% $TlInSe_2$-10% $CuInSe_2$	$1{,}31\times10^6$	-	-	0,14×0,23×6,5

Таблица5.2

Средние значения коэффициента тензочувствительности *K* сплавов $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ вдоль оси [001]

Составы сплавов тензодатчика	K_ε, при сжатии	K_ε, при растяжении
$TlInSe_2$	464	464
99% $TlInSe_2$-1% $CuInSe_2$	280	862
98% $TlInSe_2$-2% $CuInSe_2$	162	1115
97% $TlInSe_2$-3% $CuInSe_2$	122	341
95% $TlInSe_2$-5% $CuInSe_2$	149	411
90% $TlInSe_2$-10% $CuInSe_2$	300	697

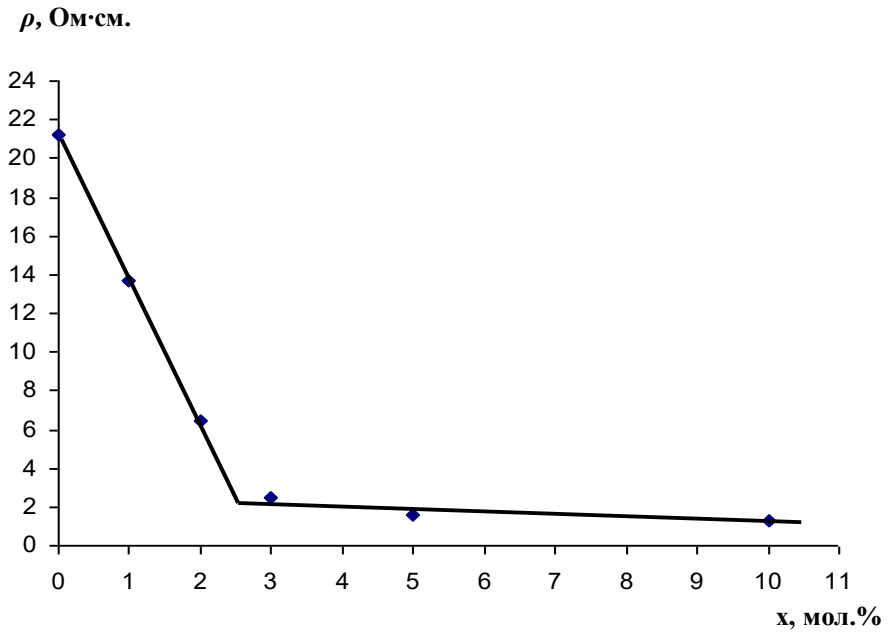


Рис.5.2. Зависимость удельного сопротивления ρ сплавов $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ от концентрации Cu

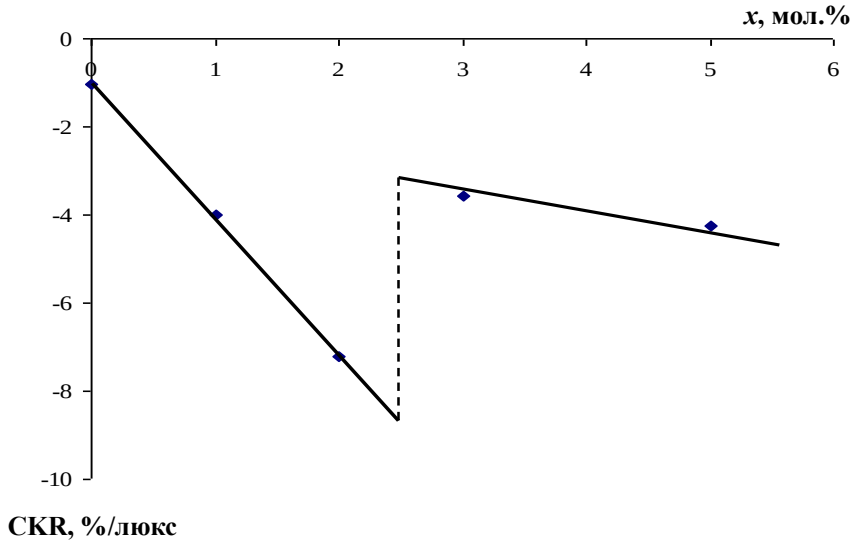


Рис.5.3. Зависимость коэффициента светового сопротивления кристаллов $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ от концентрации Cu

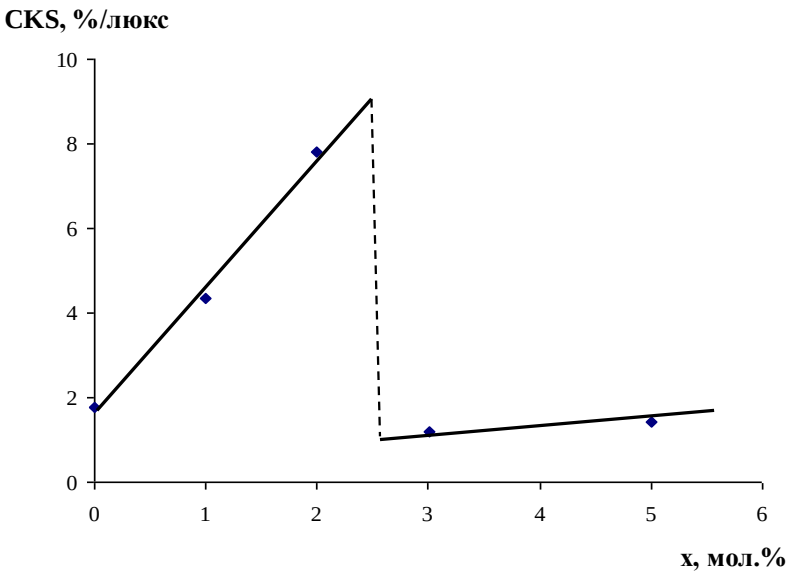


Рис.5.4. Зависимость коэффициента световой чувствительности кристаллов$Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$от концентрации Cu

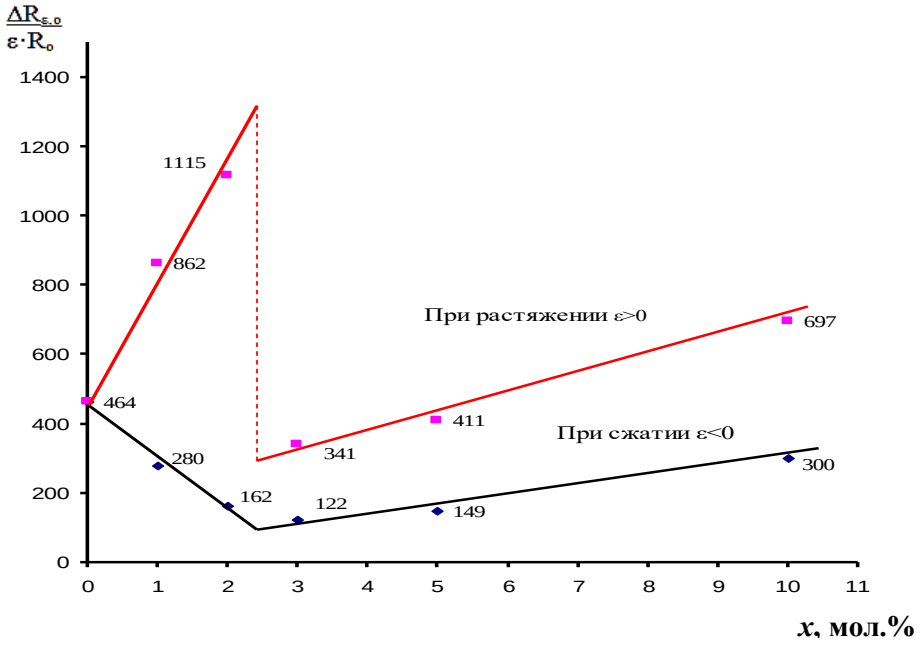


Рис.5.5. Зависимости коэффициента тензочувствительности сплавов $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ вдоль оси [001] от концентрации Cu

Как отмечалось в главе 1, авторами работы [12;с.281-285] на основании дифференциального термического и рентгенофазового анализов, а также измерений удельной электропроводности и плотности сплавов было установлено, что в системе $TlInSe_2$-$CuInSe_2$ образуются ограниченные твердые растворы, составляющие при комнатной температуре до

концентрации 2,5 мол.% со стороны $TlInSe_2$ и 1,5 мол.% со стороны $CuInSe_2$. На рентгенограммах всех исследованных сплавов проявились только линии $TlInSe_2$ или $CuInSe_2$. В интервале концентрации меди x=0÷0,025 наблюдаются линии, характерные только кристаллам $TlInSe_2$, а в интервале концентрации 0÷0,985 – только кристаллам $CuInSe_2$. В интервале концентрации меди x = 0,025÷0,985 обнаружены линии, характерные обоим соединениям, т.е. в данном концентрационном интервале сплавы являются двухфазными – они представляют собой смесь кристаллов $TlInSe_2$ и $CuInSe_2$ в различных соотношениях, т.е. они являются сплавами кристаллов $TlInSe_2$ и $CuInSe_2$.

Нами установлено, что в сплавах системы $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ в интервале x=0÷0,1 с повышением концентрации меди и при уменьшении параметров тетрагональных ячеек увеличивается удельная электропроводность сплавов, образуя характерный излом при концентрации x=0,025, что объясняется фазовым переходом в системе при этой концентрации.

Примечательно то, что обнаруженные изломы или скачки во всех исследованных и представленных нами концентрационных зависимостях системы $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ происходит именно при значении концентрации меди x=0,025. Все это показывает, что в области существования твердых растворов многие свойства системы $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$, в том числе номинальное и удельное сопротивление, коэффициенты светового сопротивления, световая чувствительность и тензочувствительность при фиксированных температурах имеют линейные концентрационные зависимости, которые претерпевают резкое изменение при переходе границы существования твердых растворов. Эти результаты показывают, что механизмы физических свойств системы $TlInSe_2$-$CuInSe_2$ в области существования твердых растворов и в области двухфазности резко отличаются. Это связано с тем, что в области твердого раствора вхождение примеси приводит к резкому локальному искажению структуры кристалла в локальной примесной области, что обуславливает резкое изменение электрофизических

характеристик твердых растворов, а в области двухфазности – две самостоятельные фазы смешаются в различных соотношениях, сохраняя свои структуры, и поэтому происходят малые концентрационные изменения различных характеристик сплавов.

§5.2. Тензорезистивные свойства твёрдых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$

В настоящем параграфе изучено влияние концентрации примеси Co на некоторые электрофизические и тензорезистивные характеристики кристаллов системы $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ при значениях концентрации x=0÷0,5 [88-92].

В таблице 5.3 приведены результаты измерений электрофизических свойств сплавов системы $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ в интервале концентрации кобальта x=0÷0,5. Полученные данные показывают, что удельное сопротивление ρ от концентрации x кобальта в интервалах x=0÷0,02 и 0,02÷0,5 линейно уменьшается, образуя характерный излом при концентрации x=0,02 (смотрите Рисунок 5.6).

Таблица 5.3

Электрофизические параметры кристаллов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$

Составы кристаллов тензодатчиков	$TlInSe_2$	$TlIn_{0,99}Co_{0,01}Se_2$	$TlIn_{0,98}Co_{0,02}Se_2$	$TlIn_{0,97}Co_{0,03}Se_2$	$TlIn_{0,95}Co_{0,05}Se_2$	$TlIn_{0,9}Co_{0,1}Se_2$	$TlIn_{0,7}Co_{0,3}Se_2$	$TlIn_{0,5}Co_{0,5}Se_2$
Удельные сопротивления, Ом.см	$6400\cdot10^4$	$3300\cdot10^4$	$510\cdot10^4$	$480\cdot10^4$	$460\cdot10^4$	$400\cdot10^4$	$194\cdot10^4$	$0,28\cdot10^4$
Размеры образцов, $мм^3$	60x15x8	60x15x8	60x15x6	60x12x8	60x15x6	60x15x8	60x15x6	60x12x8

Таблица 5.4

Коэффициенты тензочувствительности K_ε твёрдых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0,5$) по сравнению с кристаллами $TlInSe_2$ вдоль оси [001]

№	Состав кристалла тензодатчика	K_ε, при сжатии	K_ε, при растяжении	Примечание
1.	$TlInSe_2$	577	406	При относительной деформации $\varepsilon = 0,57 \cdot 10^{-3}$ T = 300K
2.	$TlIn_{0,99}Co_{0,01}Se_2$	1741	4041	
3.	$TlIn_{0,98}Co_{0,02}Se_2$	2730	6800	
4.	$TlIn_{0,97}Co_{0,03}Se_2$	2760	6830	
5.	$TlIn_{0,95}Co_{0,05}Se_2$	2800	6849	
6.	$TlIn_{0,9}Co_{0,1}Se_2$	2839	6881	
7.	$TlIn_{0,7}Co_{0,3}Se_2$	2903	6993	
8.	$TlIn_{0,5}Co_{0,5}Se_2$	2951	7143	

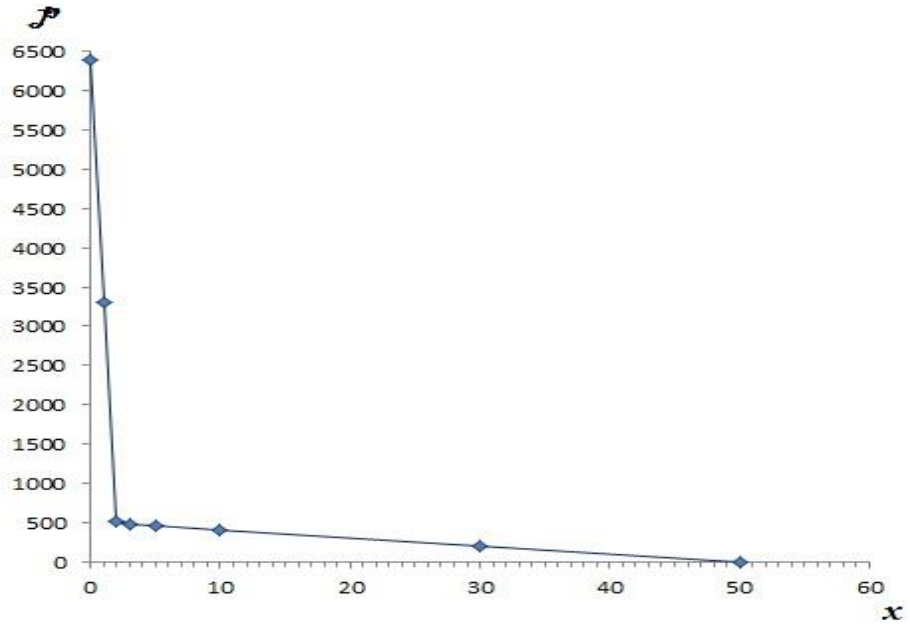


Рис.5.6. Зависимость удельного сопротивления ρ сплавов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ от концентрации Co

В концентрационных зависимостях коэффициента тензочувствительности K_ε также происходит излом именно при концентрации кобальта x=0,02 (смотрите Таблицу 5.4 и рисунок 5.7).

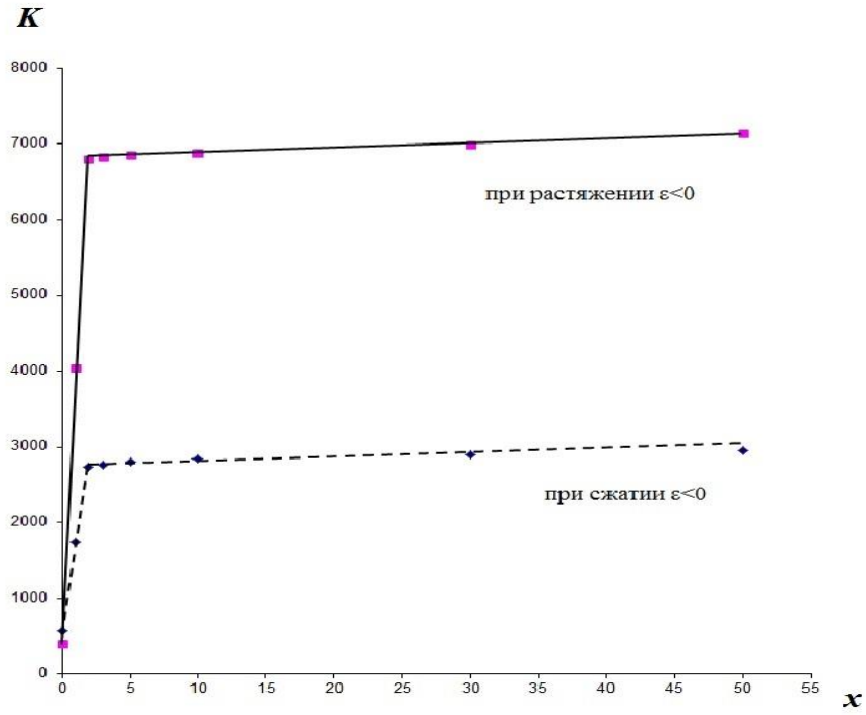


Рис.5.7. Зависимости коэффициента тензочувствительности сплавов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ вдоль оси [001] от концентрации Co

При исследовании номинальных, удельных сопротивлений и коэффициентов тензочувствительности сплавов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ в концентрационном интервале x=0÷0,5 установлено, что эти свойства претерпевают резкие изменения при концентрации кобальта x=0,02. С одной стороны, соединения $TlInSe_2$ кристаллизуются по тетрагональной сингонии с параметрами решетки a= 8,075, c=6,847 [4; с.207-220], а соединения $TlCoSe_2$ – по гексагональной сингонии с параметрами a=3,747, c=22,772 [93; с. 557–558], с другой стороны, из-за большой разницы размеров ковалентных ионных радиусов индия (1,497 Å) и кобальта (1,09 Å) эти два соединения не могут образовать неограниченный твердый раствор, а могут образовать только ограниченный твердый раствор в узком интервале концентрации. Поэтому предполагается, что, по аналогии с системой $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$, в системе $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ при концентрационном интервале

x=0÷0,02 образуются ограниченные твердые растворы, а в интервале x=0,02÷0,5 сплавы являются многофазными. Поэтому при переходе этой границы происходит резкое изменение физических свойств сплавов, что отражается в виде излома на рисунках, и что свидетельствует о резком отличии механизмов вышеуказанных явлений, установление которых требует специальных исследований.

Как видно из таблицы 5.4, во всех исследованных образцах при комнатной температуре проявляется сильный тензорезистивный эффект и при сжатии, и при растяжении кристаллов в направлении [001]. Коэффициент тензочувствительности и при положительных, и при отрицательных деформациях увеличивается с увеличением концентрации Co в твердых растворах $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$.

Температурная зависимость сопротивления образцов и изменение коэффициента тензочувствительности от температуры являются одними из важных показателей полупроводниковых тензометрических материалов [40;с.548]. Поэтому было исследовано влияние температуры твердых растворов на коэффициент тензочувствительности в температурном интервале 300К≤Т≤410К. Эксперименты показывают, что с повышением температуры образцов их чувствительность к деформации в значительной мере увеличивается во всех исследованных нами составах твердых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ (смотрите Таблицу 5.5).

Таблица 5.5

Коэффициенты тензочувствительности при сжатии кристаллов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ в зависимости от состава и температуры

№	Т, К	$TlInSe_2$	$TlIn_{0,99}Co_{0,01}Se_2$	$TlIn_{0,9}Co_{0,1}Se_2$	$TlIn_{0,5}Co_{0,5}Se_2$	Примечание
1	300	577	1741	2839	2951	При относительной деформации $\varepsilon = 0{,}57\cdot10^{-3}$
2	320	586	2442	2930	3715	
3	350	592	3170	4691	5011	
4	375	610	3930	5184	5928	
5	410	655	4242	6088	7466	

Температурные коэффициенты тензочувствительности на единицу градуса G_T в процентах приведены в таблице 5.6. G_T исследованных кристаллов заметно варьировались от образца к образцу в зависимости от концентрации Co в соединениях.

Таблица 5.6

Температурный коэффициент тензочувствительности (G_T) кристаллов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ в зависимости от состава

№	$T_{ср}$, K	$TlInSe_2$	$TlIn_{0,99}Co_{0,01}Se_2$	$TlIn_{0,9}Co_{0,1}Se_2$	$TlIn_{0,5}Co_{0,5}Se_2$	Примечание
1.	310	0,078	2,01	1,43	0,86	$G_T = \frac{\Delta K / K_0}{\Delta T} \cdot 100\%$,
2.	325	0,052	1,64	1,41	1,39	
3.	337,5	0,034	1,67	1,10	1,34	$T_{ср} = 300 + \frac{1}{2}\Delta T$
4.	355	0,052	1,31	1,04	1,39	

Величина температурного коэффициента тензочувствительности существенным образом зависит от рассматриваемых областей температурного интервала. Эти результаты показывают, что в отличие от большинства полупроводниковых тензометрических материалов в кристаллах твердых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ с повышением температуры можно увеличивать чувствительность тензорезисторов. Таким образом, тензорезисторы на основе $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ позволяют обеспечить высокую точность регистрации в термостатированных условиях эксплуатации.

Как уже отмечено, температурная зависимость сопротивления и изменение коэффициента тензочувствительности с температурой являются важнейшими показателями полупроводниковых тензометрических материалов. В случае приложения полупроводниковых тензодатчиков к деталям с переменной температурой возникает необходимость учета и изменения сопротивления и термического изменения коэффициента тензочувствительности датчиков. Изменения сопротивления датчика с температурой учитываются применением соответствующих методов компенсации, а изменения тензочувствительности – введением поправки.

Проведенные исследования показали, что кристаллы твердых растворов системы $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ благодаря относительно высокой тензочувствительности, значительной гибкости и способности скалываться на желаемые нитеобразные пластинки с зеркальными гранями в направлении максимального тензорезистивного эффекта [001], а также из-за линейной температурной зависимости тензочувствительности в интервале $300 \leq T \leq 410$К являются эффективными материалами для полупроводниковой тензометрии.

Приведенные выше экспериментальные результаты показывают, что в области однофазности исследованных твердых растворов увеличение концентрации меди или кобальта приводит к существенному линейному изменению удельного сопротивления, коэффициента светового сопротивления и коэффициента тензочувствительности изготовленных на основе кристаллов $TlInSe_2$ тензорезисторов. При переходе в область двухфазности свойства твердых растворов скачкообразно изменяются, что свидетельствует о резком отличии механизмов вышеуказанных явлений в разных концентрационных интервалах атомов замещения.

Выводы по главе 5

1. На основе исследования концентрационных зависимостей удельных сопротивлений и коэффициентов тензочувствительности сплавов $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ в системе $TlInSe_2$-$CuInSe_2$ в концентрационном интервале $x=0 \div 0{,}1$ установлено, что в области существования твердых растворов ($x=0 \div 0{,}025$) исследованные характеристики имеют линейные концентрационные зависимости, которые резко изменяются при переходе границы области существования твердых растворов.

2. При исследовании влияния соотношения компонент на электрофизические и тензорезистивные характеристики сплавов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ в концентрационном интервале кобальта $x=0 \div 0{,}5$ установлено, что в интервале $x=0 \div 0{,}02$ эти свойства имеют линейные концентрационные зависимости, которые претерпевают резкие изменения в интервале $0{,}02 \div 0{,}5$.

Предполагается, что в системе $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ при концентрационном интервале x=0÷0,02 образуются ограниченные твердые растворы, а в интервале x=0,02÷0,5 сплавы являются многофазными.

3. При комнатной температуре коэффициент тензочувствительности как при положительных, так и при отрицательных деформациях вдоль направления [001] увеличивается с увеличением концентрации Co в твердых растворах $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$.

4. Установлено, что с повышением температуры в области 300K≤T≤410K во всех исследованных составах твердого раствора $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ чувствительность к деформации в значительной мере увеличивается.

5. Исследования тензорезистивных свойств кристаллов твердых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ в интервале концентрации кобальта $0 \le x \le 0,5$, а также температурной зависимости тензочувствительности данных кристаллов в интервале 300≤T≤410K показали их перспективность как эффективных материалов для полупроводниковой тензометрии.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования, проведенного по теме диссертации доктора философии (PhD) «Тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$ и твердых растворов на его основе», сделаны следующие выводы:

1. Установлено, что при деформации одноосного сжатия кристаллов $TlInSe_2$ в направлении [001] ширина запрещенной зоны кристаллов увеличивается, а при растяжении – уменьшается. При этом абсолютное значение фототока в деформациях растяжения увеличивается, а в деформациях сжатия – уменьшается. Изменение спектрального распределения фототока наблюдается не только в длинноволновой, но и в коротковолновой по сравнению с максимумом фототока области спектра, что свидетельствует о наличии в кристаллах $TlInSe_2$ непрямых зонных переходов не только в низкоэнергетической, но и в высокоэнергетической области спектра по сравнению с прямым зонным переходом.
2. Показано, что механизм тензорезистивного эффекта в кристаллах p-$TlInSe_2$ связан с многодолинным характером электронных зон и обусловлен перетеканием зарядов из одной долины в другую из-за изменения энергетических положений долин при деформации.
3. Установлено, что введение примесей элементов I и IV групп в монокристаллы $TlInSe_2$ приводит к существенному повышению коэффициента тензочувствительности вдоль кристаллографической оси [001].
4. Показано, что с повышением температуры тензочувствительность нелегированных кристаллов к деформации значительно увеличивается и коэффициент тензочувствительности растет линейно.
5. Установлено, что в легированных элементами I и IV групп кристаллах $TlInSe_2$ с повышением температуры существенно увеличивается коэффициент тензочувствительности, что позволяет увеличить чувствительность термодатчиков на основе тензорезисторов.

6. Установлено, что в области существования твердых растворов (в концентрационном интервале x=0÷0,025) сплавов $Tl_{1-x}Cu_xInSe_2$ системы $TlInSe_2$-$CuInSe_2$ удельные сопротивления и коэффициенты тензочувствительности имеют линейные концентрационные зависимости, которые резко изменяются при переходе границы области существования твердых растворов.

7. Исследованиями влияния изменения соотношения компонент сплавов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ в концентрационном интервале кобальта x=0÷0,5 на электрофизические и тензорезистивные характеристики установлено, что в интервале x=0÷0,02 эти свойства имеют линейные концентрационные зависимости, которые претерпевают резкие изменения в интервале 0,02÷0,5.

8. Результаты проведённых исследований тензорезистивных характеристик кристаллов твердых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ в интервале концентрации кобальта $0 \le x \le 0,5$, а также исследования температурной зависимости тензочувствительности данных кристаллов в интервале $300 \le T \le 410$К показали эффективность тензорезистивных материалов, что открывает перспективное поле деятельности для дальнейших исследований в области полупроводниковой тензометрии.

В заключении я выражаю глубокую признательность администрации Института ядерной физики АН РУз за создание всех необходимых условий для своевременного выполнения данной работы, научному руководителю д.ф.-м.н., профессору И. Нуритдинову за оказанную неоценимую помощь при подготовке диссертационной работы. Выражаю искреннюю благодарность д.ф.-м.н. С.Х. Умарову за помощь и содействие в проведении экспериментов, а также сотрудникам лаборатории «Радиационной физики оптических процессов» ИЯФ АН РУз за практическую помощь в работе и постоянную поддержку.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Guseinov G.D., Ramazanzade A.M., Kerimova E.M., Ismailov M.Z. About a group of three-component being analogues to binary semiconductors of the $A^{III}B^{VI}$-type. // Physica Status Solidi. – John Wiley & Sons (UK), 1967. – Vol.22, No2. – P.117-122.

2. Guseinov G.D., Mooser E., Kerimova E.M., Gamidov R.S., Alekseev I.V., Ismailov M.Z. On some properties of $TlInS_2$ (Se_2, Te_2) single crystals // Physica Status Solidi. – John Wiley & Sons (UK), 1969. – Vol.34, No1. – P.33-34.

3. Hahn H., Weltman B. Uber ternare chalkogenide des Thalliums mit Callium und Indium. // Die Naturwissenschaften. – Berlin, 1967. – Vol.54, No2. – P.42.

4. Muller D., Eulenberger G., Hahn H. Uber ternare thallium-chalkogenidemit thalliumselenidestructures // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. – Berlin, 1973. – No398. – P.207-220.

5. Henkel W., Hochheimer H.D., Carlone C., Werner A., Ves S., v. Schnering H.G. High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides $TlGaS_2$, $TlGaSe_2$, $TlInS_2$, and $TlInSe_2$ // Physical Review. B. – APS (USA), 1982, Vol.26, Iss. 6. – P.3211.

6. Ketelaar J. A., t'Hart W. H., Moerel M., Polder D. The crystal structure of TlSe, thallous and thallosic selenide // Z. Kristallogr. – Berlin, 1939. – A101, – P.396-404.

7. Ellialtıoğlu Ş., Mete E., Shaltaf R., Allakhverdiev K., Gashimzade F., Nizametdinova M., Orudzhev G. Electronic structure of the chain-like compound TlSe // Physical review B. – APS (USA), 2004. –Vol.70. – P.195118 (1-6)

8. Умаров С. Х. Влияние структуры, состава и внешних воздействий на оптические, электрофизические и фотоэлектрические особенности монокристаллов твердых растворов $TlInS_2$ - $TlInSe_2$. // Дис… докт. физ.-мат. наук. – Ташкент: ИЯФ АН РУз, 2004. – 246 с.

9. Ismailov D.I. Electron diffraction in vestigation of phase transitionsin $A_3B_3C_2^6$ compounds. // Azerbaijan Journal of Physics. – Baku, 2004. – Vol.10, No 1. – P.29-39.

10. Mamedov N., Orudzhev G., Mimura K., Wakita K., Gushim Y., Schorr S., Nizametdinova M., Jafarova V., Hamidov S., Hashimzade F. Phonon symmetries and phase transition in TlSe and $TlInSe_2$ // Azerbaijan Journal of Physics. – Baku, 2010. – Vol.16, No 1. – P.79-82.

11. Hamidov S., Jafarova V., Schorr S., Orudzhev G., Jahangirli Z., Mamedov N. Lattice dynamics of $TlInSe_2$ studied by inelastic neutron scattering // Azerbaijan Journal of Physics. – Baku, 2008. – Vol.13, No3. – P.187-188.

12. Георгобеани А.Н., Матиев А.Х., Хамхоев Б.М., Евлоев А.М. Фазовые равновесия в системах $TlInSe_2$-$CuInSe_2$ и $TlInSe_2$-$AgInSe_2$. // Известия РАН, Неорганические материалы. – Москва, 2005. – Т.41, №5. – С. 281-285.

13. Gasanly N. M. Effect of Isomorphic Atom Substitution on the Lattice Parameters and the Optical Absorption Edge of $TlGaSe_2$-$TlInSe_2$ Mixed Crystals // Journal of the Korean Physical Society. – Korea, 2006. – Vol. 48, No. 5. – P. 914-918.

14. Mirhasan Yu.Seidov, Rauf A.Suleymanov, Ferid Salehli, Мамедов Т.Г., Хамоев Р.А. Динамика решетки. Фазовые переходы. Концентрационная зависимость температур фазовых переходов в системе твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$. // Известия национальной АН Республики Азербайджан. – Баку, 2009. №5. –С.13-17

15. S. Hosokava, N. Happo, K. Hayashi. Three-dimensional atomic image of thermoelectric material $TlInSe_2$ // International Conference on Ternary and Multinary Compounds ICTMC-17. – Baku, 2010. – P.148-149.

16. Shinya Hosokawa, Kenji Kamimura, Hiroyuki Ikemoto, Kojiro Mimura, Kazuki Wakita, Nazim Mamedov. XAFS studies of $TlInSe_2$ and spatial fluctuations in the incommensurate-commensurate phase transition range // Photon Factory Activity Report, Part B. – Tsukuba, 2013. – No31. – P.1-2.

17. Mimura Kojiro, Nogami Takafumi, Abe Koji, Wakita Kazuki, Arita Masashi, Mamedov Nazim, Orudzhev Guseyn, Namatame Hirofumi, Taniguchi Masaki, Taguchi Yukihiro, Ichikawa Kouichi. Temperature-Dependent Angle-Resolved Photoemission Spectra of $TlInSe_2$: Manifestations of Incommensurate and Commensurate Phase // Japanese Journal of Applied Physics. – IOP Publishing (Japan), 2008. – Vol.47, Issue 10. – P.8188.

18. Gashimzade F.M. Symmetry of energy bands in TlSe-type crystals // Fiz. Tveordogo Tela. – Leningrad, 1960. – No2. – P.3040-3044.

19. Гашимзаде Ф.М., Оруджев Г.С. Расчет энергетического спектра электронов тройных полупроводниковых соединений со структурой селенида таллия. // Доклады АН Азербайджанской ССР. – Баку, 1980.–Т.36, № 12. – С.18-23.

20. Guseyn Orudzhev, Nazim Mamedov, Hisao Uchiki, Nobuyuki Yamamoto, Seishi Iida, Hideyuki Toyota, Eldar Gojaev and Firudin Hashimzade. Band structure and optical functions of ternary chain $TlInSe_2$ // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – Elsevier, 2003. – Vol.64, Issue9-10. – P.1703-1706. Proc. 13th International Conference on Ternary and Multinary Compounds

21. Nazim Mamedov, Kazuki Wakita, Seiji Akita, Yoshikazu Nakayama. 1D-$TlInSe_2$: Band Structure, Dielectric Function and Nanorods // Japanese Journal of Applied Physics. – IOP Publishing, 2005. – Vol.44. – P. 709-714.

22. Оруджев Г.С., Годжаев Э.М., Кефарова Д.М. Зонная структура и диэлектрическая проницаемость соединения $TlGaTe_2$. // Физика твердого тела.– Санкт-Петербург, 2004. – Т.46, вып.5. – С.811-813.

23. Оруджев Г. С., Годжаев Э. М., Керимова Р. А., Аллахяров Э. А. Зонная структура и оптические свойства цепочечного соединения $TlInTe_2$. // Физика твердого тела. – Санкт-Петербург, 2006. – Т.48, вып.1.– С.40-43.

24. Grigas J., Talik E., Adamiec M., Lazauskas V., Nelkinas V. XPS and electronic structure of $TlInSe_2$ crystals // Lithuanian Journal of Physics. – Riga, 2007. –Vol. 47, No 1. –P. 87-95.

25. Grigas J., Talik E., Lazauskas V. XPS of incommensurate and electronic structure of thallium chalcogenides // Journal of Physics: Conference Series. – IOP Publishing, 2007. – Vol.93. – P. 012013(1-7).

26. Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Гасанов Н.З., Абасова А.З. Спектры поглощения интеркалированных и легированных полупроводников $TlMC_2^{IV}$ (*M-In,Ga*; *C-S, Se*). // XIX Международная научно-техническая конференция по фотоэлектронике и приборам ночного видения. – Москва, 2006. – С. 216.

27. Bakhyushov A.E., Agaeva M.F., Darwish A.M. Electrical and optical properties of $TlInSe_2$ single crystals // Physica Status Solidi. – John Wiley & Sons (UK), 1979. – Vol.91, No1. – P.31-34.

28. Шелег А. И., Гуртовой В. Г., Мустафаева С. Н., Керимова Э. М. Температурные зависимости электропроводности монокристаллов $TlInSe_2$ и $TlGaTe_2$ // XXII Международная Конференция «Релаксационные явления в твердых телах». – Воронеж, 2010. – С.51.

29. Senturk E., Tumbek L., Mikailov F.A., Salehli F. Dielectric relaxation in ferroelectric $TlInS_2$ layered crystals within metastable chaotic state // Crystal Research and Technology. – Wiley-VCH Verlag, 2007. – Vol.42, No6. – P.626.

30. Мадатов Р.С., Наджафов А.И., Тагиев Б.Т., Газанфаров. Особенности механизма токопрохождения в монокристаллах $TlInSe_2$.// Известия национальной АН Республики Азербайджан, Физика. – Баку, 2010. №2. – С.100-105

31. Сардарлы Р.М., Самедов О.А., Алиева Н.А., Абдуллаев А.П., Гусейнов Э.К., Гасанов И.С., Салманов Ф.Т. Поляризация, вызванная объемными зарядами, и ионная проводимость в кристаллах $TlInSe_2$ // Физика и техника полупроводников. – Санкт-Петербург, 2014. – Т. 48, вып. 4. – С.442-447.

32. Исмайлов Н.Д., Абилов Ч.И., Гасанова М.С. О фотопроводимости $TlInSe_2$. // Физика и техника полупроводников. – Санкт-Петербург, 2017. Т.51, вып. 5. –С.663-666.

33. Мустафаева С. Н. Частотная дисперсия диэлектрических свойств монокристаллов $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ // Известия национальной АН Республики Азербайджан, Физика. – Баку, 2008. – Т. 9, №3. – С.189-191.

34. Мустафаева С.Н. Влияние частоты на электрические и диэлектрические свойства монокристаллов $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ (x=0.005,0.02). // Известия РАН, Неорганические материалы. – Москва, 2010. – Т.46, № 2.– С.145-148.

35. Gasanly N. M., Yildirim T. Thermally Stimulated Current Study of Shallow Traps in As-Grown $TlInSe_2$ Chain Crystals // Acta Physica Polonica A. – Scopus 2011. – Vol.119, No3. –P.437-441.

36. Мадатов Р.С., Наджафов А.И., Мустафаев Ю.М., Газанфаров М.Р., Мовсумова И.М. Особенности электропроводности $TlInSe_2$ при фото- и рентгеновском возбуждениях. // Физика и техника полупроводников. – Санкт-Петербург, 2015. – Т.49, вып. 9. – С. 1202-1205.

37. Керимова Э. М., Мустафаева С. Н., Исмаилзаде Л. А., Заманова А. К. Рентгенопроводимость и рентгенодозиметрические характеристики кристаллов $Ag_{1-x}Tl_xInSe_2$. // Известия национальной АН Республики Азербайджан, Физика. – Баку, 2001, №25. – С. 72-75.

38. Рустамов В. Д. Радиационно-стойкие детекторы космических излучений на основе монокристаллов $TlInSe_2$. // Тезисы докладов международной конференции «Fizika - 2005». – Баку, 2005. – №189. – С.717-718.

39. Mustafaeva S. N., Kerimova E. M., Asadov M. M., Kerimov R. N. // Roentgendetectors on the base of $TlInSe_2<Li^+>$. // Azerbaijan Journal of Physics. – Baku, 2003. – T.9, No3. – P. 62-64.

40. Пикус Г.Е. Симметрия и деформационные эффекты в полупроводниках. – Москва: Наука, 1973. – 548 с.

41. Guseinov G. D., Abdullayev A.G., Ismailov M.Z. and Rustamov V.D. The piesoresistive effect in the p-$TlInSe_2$ single crystals // Materials Research Bulletin. – Elsevier, 1977. – Vol.12, No1. –P.115-118.

42. Guseinov G.D., Mateev A.K., Malsagov M.A., Umarov S.Kh., Abdullaev E.G., Yuraev N.D. Effect of Pressureon Electrical Conductivity of $TlInSe_2$ Single Crystals // Physica Status Solidi A. – John Wiley & Sons (UK), 1985. – Vol. 90. –P.703-707.

43. Рустамов В.Д., Исмаилов М.,Тагиев И.Т., Рзаева Л.А., Рафибейли Н.Ю. Влияние акустических волн, примесей и одноосной деформации на фотоэлектрические свойства монокристаллов $TlInSe_2$. // V Всесоюзная конференция по хим. физ. и техн. прим. халькогенидов; Тез. докл. - Баку, Элм. 1979. – С.114-115.

44. Годжаев Э. М., Рустамов В. Д., Дадашов М. Т. Пьезоэлектрические свойства соединения $TlInSe_2(Te_2)$ // Тезисы докладов Международной конференции «Fizika - 2005». – Баку, 2005. – С.875-878.

45. Оруджев Г.С. Расчет электронного спектра полупроводниковых соединений типа TlSe. // Автореферат ... канд. физ-мат. наук. – Баку: ИФ НАН Азербайджана, 1982. – С.3-18.

46. Gashimzade F.M., Orudzhev G.S. Effect of pressure and Temperature on the Band Structure of TlSe // Physica Status Solidi B. – John Wiley & Sons (UK), 1981, – Vol.106. – P.109.

47. Allakhverdiev K.R., Mamedov T.G., Salaev E.Yu., Efendieva I.K. The fundamental Absorbtion Spektra of $TlInSe_2$ Crystals under pressur // Physica Status Solidi B. – John Wiley & Sons (UK), 1983, –Vol.117. – P.109.

48. Умаров С.Х. Влияние температуры и оптической подсветки на тензорезистивные свойства монокристаллов p - $TlInSe_2$. // «Фундаментальные и прикладные вопросы физики»: труды конференции посвященной 60 – летию АН РУз и ФТИ. 27-28 ноября 2003. – Ташкент, 2003. – С.469-471.

49. Умаров С.Х., Джураева Л.Н., Шодиев С.Ф., Джураев Ш.Н. Физический механизм тензорезистивного эффекта монокристаллов p -

$TlInSe_2$. // «Проблемы теоретич. физики и физ. тв. тела»: Тезисы докл. Международ. конф. 24-26 апреля 1997. – Бухара, 1997. – С.144.

50. Кировская И.А., Нор П.Е., Нагибина И.Ю., Карпова Е.О. Оптические свойства твердых растворов на основе халькогенидов AIIS, AIITe. // Физика и техника полупроводников. – Санкт-Петербург, 2015. Т.49, вып.3. – с.323-327.

51. Умаров С.Х., Рустамов В.Д., Нуритдинов И. Монокристаллы $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$ ($0 \le x \le 0,3$) эффективный материал для полупроводниковой тензометрии. // Перспективные материалы. – Москва, 2002. – № 6. – С.41-42.

52. Керимова Э.М., Пашаев А.М. Воздействие внешних факторов на физические свойства низкоразмерных полупроводниковых соединений типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$ и твердых растворов на их основе, включающих переходные металлы и редкоземельные элементы. // Тезисы докладов Международной конференции «Fizika-2005». – Боку, 2005. – С.872-874.

53. Шелег А.У., Зуб Е.М., Ячковский А.Я., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М. Рентгенографические исследования кристаллов системы $(TlInSe_2)_{1-x}(TlGaTe_2)_x$ // Кристаллография. – Наука, 2012. – №57. – С.332-334.

54. Байрамов Д.Д., Исмайлов Р. М. Свойства сплавов системы $TlInSe_2$ - $TlGdSe_2$. // Известия национальной АН Республики Азербайджан, Физика. – Баку, 2000.–Т.9, №2. – С.7-9.

55. Pashaev A.M., Kerimova E.M., Mustafaeva S.N., Asadov Yu.G., Gasanov N.Z., Kerimov R.N. Growth and properties of $TlB^{III}_{1-x}Me_xSe_2$ crystals (B^{III}-In, Ga; Me-Fe, Co) // Труды Юбилейной Международной Научно-технической конференции, посвященной 15-летию Национальной Академии Авиации Азербайджана. – Баку, 2007. – С.203-210.

56. Пашаев А.М., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М., Исмаилзаде Л.А., Джаббаров А.И. Частотно-зависимые диэлектрические характеристики и термо -э.д.с. в кристаллах $(TlInSe_2)_{1-x}(TlGaTe_2)_x$ // Ученые Записки Национальной Академии Авиации. – Баку, 2013. – №15.– С.18–23.

57. Мустафаева С.Н., Асадов М.М., Джаббаров А.И., Керимова Э.М. Проводимость и термо-эдс кристаллов $(TlInSe_2)_{0.2}(TlGaTe2)_{0.8}$ // Известия РАН, Неорганические Материалы. – Москва, 2015. –№51. – С.267-271.

58. Асадов М.М., Мустафаева С.Н., Мамедов А.Н., Алджанов М.А., Керимова Э.М., Наджафзаде М.Д. Диэлектрические свойства и теплоемкость твердых растворов $(TlInSe_2)_{1-x}$ $(TlGaTe_2)_x$ // Известия РАН, Неорганические материалы. – Москва, 2015. – №51. – С. 843-849.

59. Данильчук С.П., Мирончук Г.Л., Мозолюк М.Ю., Божко В.В. Получение и фотоэлектрические свойства твердых растворов Tl_{1-x} $In_{1-x}Sn_xSe_2$ (x= 0.1÷0.25). // Физика и техника полупроводников. – Санкт-Петербург, 2016. – Т.50, вып.1. – С.39-43.

60. Умаров С. Х., Нуритдинов И. Исследование фотоэлектрических свойств твердых растворов $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$. // Перспективные материалы. – Москва, 2002. – №3. – С. 25-27.

61. Годжаев Э. М., Аллахяров Э. А., Османова С. С., Халилова Х. С. Электрофизические свойства твердых растворов $TlIn_{1-x}Gd_xSe_2$ ($0<x<0.09$). // Известия РАН, Неорганические материалы. – Москва, 2009. – Т.45, №6. – С.668-672.

62. Керимова Э.М., Гасанов Н.З., Исмаилзаде Л.А., Гасанов А.И., Байрамов С.Ф., Абдинбеков С.С., Исмайлова П.Г. Фотоэлектрические и оптические свойства монокристаллов твердых растворов $(TlGaS_2)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ // Известия национальной АН Республики Азербайджан, Физика. – Баку, 2009. – Т.9, №5. – С.137-142.

63. Керимова Э.М., Гасанов Н.З. Кристаллофизика сложных полупроводников на основе соединений типа $TlB^{III}C_2^{VI}$, включающих редкоземельные элементы и переходные металлы. // Известия национальной АН Республики Азербайджан, Физика. – Баку, 2017. – №2. –С.12-25.

64. Керимова Э.М., Мустафаева С. Н., Абасова А. З., Исмаилова Н. Г., Керимов Р. Н., Заманова А. К., Бидзинова С. М. Тензочувствительность

монокристаллов $TlMC_2^{VI}$‹Sn› (M-In, Ga, C-S, Se, Te) // Международная конференция «Fizika - 2005». – Баку, 2005. – С.868-869.

65. Годжаев Э. М., Дадашов М. Т. Тензорезистивные свойства кристаллов $TlIn_{1-x}Yb_x(Ce)Se_2$. // Известия национальной АН Республики Азербайджан, Физика. – Баку, 2009. – Т.15, №4. –С.57-60.

66. Годжаев Э.М., Халилов С.Х., Халилова Х.С., Гусейнов М.С., Сулейманова А.М. Пъезоэлектрические свойства кристаллов $TlIn_{1-x}Nd_xSe_2$. // Инженерно – физический журнал. – 2003, том 76, № 2, –С.170 – 172.

67. Matiyev A. Kh., Georgobiani A. N., Kodin V.V., Matiyev M.A. Effect of Pressure on the Electrical Conductivity of p - $TlInSe_2$ Single Crystals // International Seminar on Ferroelastic Physics ISFP-6. – Voronzeh, 2010. – Vol.397, No6.–P.198-203.

68. Мамедов Г.А., Годжаев Э.М., Гюльмаммедов К.Д., Дадашов М.Т., Рустамов В.Д. Устройство для многоточечного тензометрирования на базе кристаллов $TlIn_{1-x}Pr_xSe_2$ // Электронная обработка материалов. – Кишинёв, 2013, Т.49, №6.–С.116-119.

69. Bekir Gürbulak, Cevdet Coşkun, Seydi Doğan, Aytunç Ateş, Yahya Kemal Yoğurtçu. The Growth of p-Type A^{III} B^{III} C_2^{VI} Single Crystals // Turkish Journal of Physics. – Ankara, 2000. – No.24. –P.29-38.

70. Умаров С.Х. Синтез и выращивание монокристаллов твердых растворов $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$ ($0 \leq x \leq 1$). // Препринт № 657 ИЯФ АН РУз.– Ташкент, 2003. – С.9.

71. Годжаев Э.М., Джафарова С. Р., Гюльмамедов К.Д., Мамедов Э. М., Османова С.С. Синтез и выращивание монокристаллов $TlInSe_2$ и $TlGaSe_2$. // Известия РАН, Неорганические материалы. – Москва, 2009. – .45,№ 7,–С.790-792.

72. Умаров С.Х. К методике тензометрических измерений в статическом режиме. – Ташкент, 1992. – Деп. ВУзНИИНТИ 16. 04. 1992. № 1209 – Уз. – С.9.

73. Умаров С.Х., Назаров И. И., Ашуров Ж. Д., Хамроев Р. Р., Ходжаев У. Влияние одноосной упругой деформации на люксамперные характеристики кристаллов p-$TlInSe_2$. // Физика тараққиётида нисбийлик назарияси. – Бухоро, 2005. – С. 30-31.

74. Ашуров Ж.Д., Нуритдинов И., Умаров С.Х., Халлоков Ф.К., Ходжаев У.О. Влияние одноосной упруой деформации на люксамперные характеристики кристаллов p-$TlInSe_2$. // «Физика фанининг ривожида истеъдодли ёшларнинг ўрни» конференция мақолалари тўплами. – Тошкент, 2015. – С. 296-301.

75. Лашкарев В.Е., Любченко А.В., Шейнкман М.К. Неравновесные процессы в фотопроводниках. – Киев: Науково думка, 1981. – 29 с.

76. Ашуров Ж. Д., Умаров С. Х., Нуритдинов И., Ибрагимов Ж.Д., Рахимов Э.Т. О спектральной зависимости фото - и тензочувствительности кристаллов $TlInSe_2$. // II Международная конференция по оптическим и фотоэлектрическим явлениям в полупроводниковых микро- и наноструктурах. – Фергана, 2011. – С. 30-33.

77. Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д., Халлоков Ф.К., Ходжаев У.О. Фото- и тензочувствительность кристаллов $TlInSe_2$ // Вестник “TINBO”. – Ташкент, 2014. – №2. – С. 94-98.

78. Нуритдинов И., Умаров С.Х., Рустамов В.Д. Влияние примесей I и IV групп на фотоэлектрические свойства монокристаллов $TlInSe_2$. // Перспективные материалы. – Москва, 2003. № 1. – С.46-48.

79. Ашуров Ж. Д. Влияние примесей на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$. // Сборник материалов научно практической конференции молодых учёных. – Бухара, 2008. – С. 72-74.

80. Ашуров Ж.Д., Нуритдинов И., Умаров С.Х. Влияние примесей I и IV групп на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$. // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2008. –Т.10, №2. – С. 137-141.

81. Бацанов С.С. Структурная химия (факты и зависимости) // – Москва: Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.

82. Дина М. Полупроводниковые тензодатчики. – Москва: Энергия, 1968. – 215 с.

83. Ашуров Ж.Д., Нуритдинов И., Умаров С.Х. Влияние температуры и примесей элементов I и IV групп на тензорезистивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$. // Перспективные материалы. – Москва, 2011. – №1. – С. 11–14.

84. Nuritdinov I., Umarov S.Kh., Khallokov F. K., Ashurov J.Dj., Saidakhmedov K.Kh. Tensoresistive properties of $TlInSe_2$ momocrystals doped with elements of groups I and IV. // The International Symposium “New Tendencies of Developing Fundamental and Applied Physics: Problems, Achievements, and Prospects”. – Tashkent, 2016. – C. 375-376.

85. Умаров С.Х., Ашуров Ж.Д., Халлоков Ф.К., Ходжаев У.О. Влияние донорных примесей на тензорезестивные свойства монокристаллов $TlInSe_2$. // Тезисы докладов Республиканской научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния». – Бухара, 2016. – Т.1.– С. 131-132.

86. Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д., Халлоков Ф.К. Удельные сопротивления и тензорезистивные характеристики кристаллов твердых растворов системы $TlInSe_2$-$CuInSe_2$ // Журнал технической физики**.** – Санкт-Петербург , 2019. – Т. 89, вып.2, – С. 214-217.

87. Нуритдинов И., Умаров С.Х., Ашуров Ж.Д., Рахимов Э.Т. Удельное сопротивление и тензорезистивные характеристики кристаллов твердых растворов системы $TlInSe_2$ – $CuInSe_2$. // Сборник трудов III Международной конференции по оптическим и фотоэлектрическим явлениям в полупроводниковых микро - и наноструктурах. – Фергана, 2014. – С. 264-267

88. Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д. Тензорезистивные свойства твёрдых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$.// Перспективные материалы. – Москва, 2007. – №3. – С. 24–26.

89. Umarov S.Kh.**,** Nuritdinov I., Ashurov J.Dzh., Khallokov F. Kh. Single Crystals of $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0.5$) Solid Solutions as Effective Materials for

Semiconductor Tensometry // Technical Physics Latters. – Springer, 2017. – Vol.43, №8. –P. 730-732;

90. Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д., Халлоков Ф.К. Монокристаллы твердых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0.5$) — эффективный материал для полупроводниковой тензометрии. // Письма в Журнал технической физики. – Санкт-Петербург, 2017. –Т.43, №16. – С. 3-8.

91 Умаров С.Х., Нуритдинов И., Ашуров Ж.Д., Халлоков Ф.К., Ходжаев У.О. Монокристаллы твердых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$ ($0 \le x \le 0,5$) как перспективный материал для электронной техники. // Научный вестник Бухарского государственного университета. – Бухара, 2017. – №2. – С. 21-24.

92. И. Нуритдинов, Ж.Д. Ашуров, С.Х. Умаров. Удельное сопротивление и тензорезистивные характеристики кристаллов твердых растворов $TlIn_{1-x}Co_xSe_2$. // Материалы научно-практической Республиканской конференции с международным участием «Актуальные проблемы преподавания Физики». – Наманган, 2018. – С. 69-72.

93. Lizarraga R., Ronneteg S., Berger R., Mohn P., Nordstrom L., Eriksson O. On the magnetic structure of $TlCo_2Se_2$ // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – Elsevier, 2004. – P. 557–558.