АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН ИНСТИТУТ ЯДЕРНОЙ ФИЗИКИ

На правах рукописи УДК 621.315.592.535.21534.53.087.52

ХАЛЛОКОВ ФАРХОД КАРИМОВИЧ

СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ЛЕГИРОВАННЫХ И ОБЛУЧЕННЫХ ЭЛЕКТРОНАМИ КРИСТАЛЛОВ TIInS₂

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени доктора философии (PhD)

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор Ташметов Маннаб Юсупович

оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА І. МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРА	
ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДЕНИНИЙ ТИПА А ^{тт} В ^{тт} С ₂ ^{vt}	15
§1.1. Поверхностная топография кристаллов	15
§1.2. Кристаллическая структура полупроводниковых соединений	
типа $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C_2^{\text{VI}}$	17
§1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света	
кристаллов систем TlInS ₂ , TlInS _x Se _{2-x} (x=1) и TlIn _{1-x} Cr _x S ₂ x=0.01	28
§1.4. Оптические и механические свойства кристаллов TlInS2,	
TlInS _x Se _{2-x} (x=1) и TlIn _{1-x} Cr _x S ₂	35
§1.5. Нерешенная проблема и постановка цели и задач	
исследования	37
ГЛАВА II. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ	
ИССЛЕДОВАНИЙ	39
§2.1. Синтез монокристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера	39
§2.2. Метод облучения образцов высокоэнергетичными	
электронами	42
§2.3. Методы сканирующей электронной микроскопии и атомно-	
силовой микроскопии	43
§2.4. Рентгеноструктурный метод исследования	47
82.5 Метол спектроскопии комбинационного рассеяния света	50
	20
§2.6. Метод исследования спектров оптического поглощения	52
§2.7. Метод Ритвельда	52
§2.8. Микротвердость по методу Виккерса	55
Выводы по второй главе	56
*	50

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО	
ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ, СТРУКТУРУ И	
РАМАНОВСКИЙ СПЕКТР МОНОКРИСТАЛЛОВ TIInS2,	
TIInS _x Se _{2-x} (x=1) и TIIn _{1-x} Cr _x S ₂ (x=0,01)	58
§3.1. Влияние примесей Se и Cr на морфологию поверхности,	
кристаллическую структуру и колебательные состояния	
монокристалла TlInS ₂	58
§3.2. Влияние ускоренных электронов на поверхность, структуру	
и рамановские спектры нелегированных и легированных атомами Se и	
Сг кристаллов TlInS ₂	74
§3.3. Исследование влияния примесей и облучения быстрыми	
электронами на оптические и механические свойства кристаллов	
TlInS ₂	94
Выводы по третьей главе	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	103
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	106
СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ,	
СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ	121

ВЕДЕНИЕ

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в мире растет интерес к исследованиям новых перспективных полупроводниковых материалов, содержащих несколько элементов, с возможностью управлять их характеристиками и свойствами. Монокристаллы TIInS₂ являются одним из таких многокомпонентных сложных широкозонных полупроводников типа $A^{III}B^{III}C^{VI}_2$. Изменение состава такого полупроводника позволяет широко варьировать электрофизические, фотоэлектрические, оптические и другие свойства. Широкозонные полупроводники TIInS₂ перспективны для изготовления фотоэлектрических преобразователей, анализаторов спектров и детекторов радиационных излучений.

В настоящее время в мире проводятся многочисленные исследования твердых растворов системы TlInS₂, поскольку они позволяют управлять шириной запрещенной зоны в широком диапазоне, простирающемся от 1.22 до 2.56 эВ. С другой стороны, TlInS₂ в силу особенностей технологии изготовления, представляют собой полупроводники, запрещенная зона которых насыщена локальными уровнями. Для управления свойствами необходима полная информация о спектре локальных состояний в запрещенной зоне кристалла. Одной из особенностей полупроводниковых соединений, которая широко применяется при целенаправленном управлении их свойствами и связанными с ними техническими приложениями, является ничтожно малая концентрация примесей и дефектов структуры, а также внешним воздействиям (температуре, чувствительность к различным освещению светом, облучению, деформации и др.) и их влияние на электрофизические фотоэлектрические И характеристики. Поэтому исследование структуры и свойств легированных и облученных TlInS₂ является актуальной задачей.

В настоящее время в Узбекистане уделяется огромное внимание исследованию новых полупроводниковых материалов, используемых для изготовления детекторов и датчиков, выполнению фундаментальных

исследований мирового уровня для создания научной базы и разработки технологий с дальнейшим применением в производстве современных оборудований. Направления этих фундаментальных исследований, имеющих огромное значение для развития науки нашей страны и её широкого практического применения, отражены в Стратегии¹ развития нового Узбекистана на 2022–2026 гг.

Исследования, проведенные в данной диссертационной работе, в определенной мере соответствуют задачам, обозначенным в Указах Президента Республики Узбекистан № УП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022–2026 гг.» от 28 января 2022 года, № УП-4958 «О дальнейшем совершенствовании системы послевузовского образования» от 16 февраля 2017 года, в Постановлении Президента Республики Узбекистан № ПП-2789 «О мерах по дальнейшему совершенствованию деятельности Академии наук, организации, управления и финансирования научно-исследовательской деятельности» от 17 февраля 2017 года, 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 II. «Энергетика, энергосбережение и альтернативные источники энергии».

Степень изученности проблемы. На сегодняшний день разработана технология синтеза высокочистых и легированных различными примесями монокристаллов TlInS₂. Структура, спектроскопия и свойства кристаллов TlInS₂ активно изучаются ведущими учеными мировых исследовательских центров, в том числе японскими (S. Kashida, Y. Kobayashi, R.Matsumoto), израильскими (A.M.Panich), немецкими (W.Henkel,), азербайджанскими (K.R. Allakhverdiev, Г.Д. Гусейнов, Г.Б. Абдуллаев, С.Н. Мустафаева, N.Mamedov,

¹Указ Президента Республики Узбекистан № УП-60 «О Стратегии развития нового Узбекистана на 2022-2026 гг.» от 28 января 2022 г.

В.Д. Рустамов, Э.М. Керимова, Э.М. Годжаев), украинскими (A.V. Gomonnai, Yu.M. Azhniuk, I. Petryshynets, O.O. Gomonnai), белорусскими (А.У. Шелег, В.Г. Гуртовой), турецкими (I. Guler, N.M. Gasanly), узбекистанскими (С.Х. Умаров, И. Нуритдинов) И другими специалистами. Результаты исследованиий свидетельствуют о том, что эти соединения являются перспективными полупроводниковыми материалами для создания фотоэлектронных приборов.

В результате исследований, проведенных до настоящего времени, определена кристаллическая структура TlInS₂ и установлен фазовый переход в структуре TlInS₂ из исходной моноклинной фазы в гексагональную в тонком поверхностном слое при высоких дозах облучения гамма лучами; изучена структура, фазовая диаграмма, оптические характеристики, рамановская спектроскопия монокристалла TlInSSe типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$, полученного замещением части атомов серы атомами селена в TlInS₂, исследован структурный фазовый переход в TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}.

Однако, не изучено влияние быстрых электронов на структуру, морфологию поверхности, свойства кристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01). Такие исследования представляют интерес, так как механизмы взаимодействия электронов с веществом отличаются от механизма взаимодействия гамма изучения, что может способствовать образованию других структур и свойств. Поэтому исследования структур, дефектов и влияния электронного облучения на характеристики и закономерности физических процессов в системах TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) являются актуальной задачей.

Связь диссертационного исследования с планами научноисследовательских работ научно-исследовательского учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационная работа выполнена в рамках утвержденной Постановлением Президента № ПП-4526 от 21 ноября 2019 года программы научно-исследовательских работ Института ядерной физики АН РУз на 2020–2024 годы по темам: «Радиационно-стимулированные процессы при ядерной трансмутации легированного монокристаллического кремния» и «Радиационно-стимулированные явления и спектрально-люминесцентные характеристики в широкозонных оксидных и фторидных твердотельных материалах, перспективных для сцинтилляторов и лазеров с диодной накачкой».

Целью исследования является выявление особенностей структуры и свойств легированных и облученных электронами кристаллов TllnS₂.

Задачи исследования:

изучение влияния электронов с энергией 2 МэВ и различными флюенсами на морфологию поверхности монокристаллов $TIInS_2$, $TIInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01);

определение структуры монокристаллов и поликристаллов $TlInS_2$, $TlInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01) методом рентгеноструктурного фазового анализа;

изучение влияния электронов с энергией 2 МэВ и различными флюенсами на кристаллические структуры, структурные параметры монокристаллов и поликристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01);

исследование комбинационного рассеяния света (Рамановские спектры) в TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) до и после воздействия электронов с энергией 2 МэВ различных флюенсов;

определение размера кристаллитов и плотности дислокаций до и после облучения электронами различных флюенсов $TlInS_2$, $TlInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TlIn_1$. $_xCr_xS_2$ (x=0.01);

определение ширины запрещенных зон и микротвердости монокристаллов $TIInS_2$, $TIInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01) при воздействии электронов с энергией 2 МэВ и различных флюенсов.

Объектами исследования являются структура и свойства кристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01).

Предметом исследования являются кристаллическая структура, морфология, свойства, спектры комбинационного рассеяния кристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x = 1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) в зависимости от флюенса электронов.

Методы исследования: метод рентгеновской дифракции, полнопроф ильного анализа (Ритвельда), спектроскопия комбинационного рассеяния света, методы атомно-силовой и сканирующей электронной микроскопии, микротвердость по Виккерсу и оптическая спектроскопия.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

установлен фазовый переход из двухфазного состояния (гексагональная структура с пр.гр.Рб₃/mmc и моноклинная структура с пр.гр.С2/с) в однофазное состояние с гексагональной структурой (пр.гр. Рб₃/mmc) в монокристалле TlInS₂, индуцированный (стимулированный) облучением электронами энергией 2 МэВ и флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² и обусловленный "радиационной тряской";

впервые обнаружена радиационная стойкость моноклинной структуры (пр.гр. C2/c) в монокристаллическом и поликристаллическом TlInS_xSe_{2-x}(x=1) при облучении электронами до флюенса 2·10¹⁷ эл/см²;

определено, что частичное (x=0.01) замещение в TlInS₂ атомов индия атомами хрома способствует образованию в монокристалле TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0,01) однофазного состояния с гексагональной структурой (пр.гр. P6₃/mmc), являющейся стабильной до флюенса электронов $2 \cdot 10^{17}$ эл/см²;

впервые выявлено увеличение микротвердости монокристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ после облучения электронами флюенсом $1.5 \cdot 10^{17}$ эл/см², обусловленное ростом размера кристаллитов и уменьшением плотности дислокаций;

установлено, что замещение в монокристалле $TlInS_2$ части атомов серы атомами селена уменьшает, а замещение части атомов талия атомами индия увеличивает ширину запрещенной зоны, облучение электронами флюенсом $1.5 \cdot 10^{17}$ эл/см² монокристаллов $TlInS_2$, $TlInS_xSe_{2-x}$ и $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ уменьшает

ширину запрещенной зоны, что связано с увеличением размера кристаллитов и изменением межатомных расстояний.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

показано, что под действием электронного облучения флюенсом $1.5 \cdot 10^{17}$ эл/см² приповерхностный слой монокристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x = 1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) упрочняется;

установлено, что замещение части атомов серы в монокристалле TlInS₂ атомами селена стимулирует образование однофазного состояния с моноклинной структурой (пр.гр.C2/с) в TlInS_xSe_{2-x} (x=1);

выявлено улучшение кристалличности монокристалла при облучении электронами, связанное с радиационным отжигом дефектов (дислокаций, напряжения), образовавшихся в процессе синтеза образца.

Достоверность полученных результатов обуславливается использованием современных высокоточных оборудований и приборов и подтверждается применением комплекса дополняющих друг друга методов физического эксперимента, хорошей воспроизводимостью результатов, а также согласованностью их с существующими литературными данными и общефизическими представлениями.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов заключается в установлении закономерности влияния быстрых электронов на структуру, морфологию поверхности и свойства криаталлов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01), позволяющей развить существующие теории в широкозонных полупроводниках под действием радиации, в частности, образование дефектов под действием электронов с высокой энергией, изменение размеров кристаллитов и микротвердости, фазовых переходов.

Практическая значимость результатов исследования заключается в установлении радиационной стойкости монокристалла и поликристалла TlInS_xSe_{2-x} (x=1) при облучении электронами, что позволяет рассматривать их в качестве перспективных полупроводниковых материалов для изготовления

фотоэлектрических преобразователей, анализаторов спектров и детекторов ионизирующих излучений, тензопреобразователей.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных результатов по выявлению особенностей структуры и свойств легированных и облученных электронами кристаллов TllnS₂:

установленный фазовый переход из двухфазного состояния в однофазное с гексагональной структурой (пр.гр.Р6₃/mmc) в монокристалле TlInS₂ использован в Институте физики (письмо Института физики Министерства науки и образования Азербайджанской Республики №029-08/479 от 06.09.2022). Использование научных результатов позволило уточнить параметры кристаллической решетки склонных к полиморфным превращениям монокристаллов;

обнаруженная радиационная стойкость моноклинной структуры в монокристаллическом и поликристаллическом TlInS_xSe_{2-x} (x=1) при облучении электронами использована в рамках исследований по плановой теме лаборатории «Кристаллофизика» Института физики Министерства науки и образования Азербайджанской Республики (письмо Института физики Министерства науки и образования Азербайджанской Республики Республики №029-08/479 от 06.09.2022). Использование научных результатов позволило провести анализ зависимости физических свойств сложных полупроводников от их состава;

установленное образование в монокристалле TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0,01) однофазного состояния со стабильной до флюенса электронов 2·10¹⁷ эл/см² гексагональной структурой (пр.гр. Р6₃/mmc) использовано в рамках исследований по плановой теме лаборатории «Кристаллофизика» Института физики Министерства науки и образования Азербайджанской Республики (письмо Института физики Министерства науки и образования Азербайджанской Республики №029-08/479 от 06.09.2022). Использование научных результатов позволило провести анализ зависимости свойств сложных полупроводников от содержания примесей;

установленное увеличение микротвердости монокристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ после облучения электронами флюенсом 1.5·10¹⁷ эл/см² использовано в Институте физики Министерства науки и образования Азербайджанской Республики (письмо Института физики Министерства науки и образования Азербайджанской Республики №029-08/479 от 06.09.2022). Использование научных результатов позволило провести анализ зависимости физических свойств сложных полупроводников от их состава;

установленные изменения ширины запрещенной зоны в монокристалле TIInS₂ при легировании и облучении электронами флюенсом $1.5 \cdot 10^{17}$ эл/см² монокристаллов TIInS₂, TIInS_xSe_{2-x} и TIIn_{1-x}Cr_xS₂ использованы в рамках исследований по плановой теме «Кристаллофизика систем TIGaS(Se)₂ – Nd₂S(Se)₃, TIInS₂ - TIInSe₂ и влияние на них редкоземельных элементов» (письмо Института физики Министерства науки и образования Азербайджанской Республики №029-08/479 от 06.09.2022). Использование научных результатов позволило провести анализ зависимости физических свойств сложных полупроводников от их состава и содержания примесей.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на 4 международных и республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследований. По теме диссертации опубликованы 9 научных работ, из них 3 статьи в научных изданиях, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций, из которых 2 в зарубежных научных журналах.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы. Объем диссертации составляет 121 страницу.

Список опубликованных работ:

 Tashmetov M.Yu., Khallokov F.K., Ismatov N.B., Yuldashova I.I., Nuritdinov I., Umarov S.Kh.Study of the influence of electronic radiation on the surface, structure and Raman spectrum of a TlInS₂ single crystal // Physica B: Condensed Matter. - Elsevier (Netherlands), 2021.–Vol. 613.– id. 412879 (6pp.). (№ 1. Web of Science, IF=2.988).

- Tashmetov M.Yu., Khallokov F.K., Ismatov N.B., Yuldashova I.I., Umarov S.Kh. Electronic irradiation of TlInS_xSe_{2-x} (x=1): Morphology, structure and raman scattering// International Journal of Modern Physics B. World Scientific (Singapore), 2021. –Vol. 35, No. 8. id. 2150111 (9 pp.) (№3. Scopus, IF=1.219).
- Tashmetov M.Yu., Khallokov F.K., Ismatov N.B., Umarov S.Kh. Influence of accelerated electrons on the structure, crystallite size and surface of a TlIn₁. _xCr_xS₂ crystal with x = 0.01 // Uzbek Journal of Physics. - Tashkent: Institute of Ion-Plasma and Laser Technologies Academy of Sciences of the Republic of Uzbekistan, 2021. – Vol. 23, No. 4. –pp. 51–56 (01.00.00. №5).
- Ташметов М.Ю., Халлоков Ф.К., Исматов Н.Б., Юлдашова И.И., Нуритдинов И., Умаров С.Х. Исследование влияния электронного облучения на поверхность, структуру и рамановский спектр монокристалла TlInS₂ // Препринт ИЯФ АН РУз. –Ташкент: ИЯФ АН РУз, 2020. – № Р-9-720. – 20 с.
- Ташметов М.Ю., Халлоков Ф.К., Исматов Н.Б., Умаров С.Х. Влияние легирования и облучения электронами на ширину запрещенной зоны и микротвердость монокристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) // Препринт ИЯФ АН РУз. –Ташкент: ИЯФ АН РУз, 2022. – No 21. P – 9 – 724. – 20 с.
- Ташметов М.Ю., Халлоков Ф.К., Исматов Н.Б., Атажанова Г.У. Структура монокристалла TlInS₂ //«Современные проблемы физики»: Материалы VII Международной конференции 9-10 октября 2020. - Душанбе: изд-во «Дониш», 2020. –С.123–126.
- 7. Ташметов М.Ю., Халлоков Ф.К., Исматов Н.Б. Влияние ускоренных электронов на структуру и поверхность кристалла TlIn_{1-x}Cr_xS₂ с x=0.01 // I Международная конференция «Фундаментальные и прикладные проблемы

физики полупроводников, микро- и наноэлектроники»: Сборник материалов, 28-29 октября 2021. – Ташкент: НИИ физики полупроводников и микроэлектроники, 2021. – С. 174-176.

- Tashmetov M.Yu., Khallokov F.K., Umarov S.Kh., Khozhiev T.S. Influence of accelerated electrons on the raman spectrum of a TlInS_xSe_{2-x} (x=1) single crystal // Global Science and Innovations: Central Asia. Nur-Sultan (Kazakhstan): Bobek, 2021. №1 (13). pp. 4-8.
- Tashmetov M.Yu., Khallokov F.K. Influence of electronic radiation on the structure and surface of a TlInS_xSe_{2-x} (x=1) single crystal // "Modern Problems of Nuclear Energetics and Nuclear Technologies": Book of Abstracts of International Conference, November 23-25, 2021. Tashkent: Institute of Nuclear Physics, 2021. pp. 172–174.

ГЛАВА І. МОРФОЛОГИЯ ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРА ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТИПА А¹¹¹В¹¹¹С2^{VI}

§1.1. Поверхностная топография кристаллов

Активное использование полупроводниковых материалов для потребности современной электроники стимулирует развитие научных исследований в этой области и способствует дальнейшему изучению свойств существующих полупроводниковых материалов и созданию новых, в том числе многокомпонентных и более сложных соединений.

В настоящее время интенсивно ведутся исследования соединений, имеющих свойства полупроводников, диэлектриков, с изучением их свойств, структур, дефектов и влияния внешнего воздействия на их характеристики и закономерности физических процессов для установления возможности использования их в микроэлектронике. Исследования полупроводников типа TlSe и поиски новых полупроводниковых материалов на его основе [1,2], привели к открытию его трехкомпонентных соединений. В частности, впервые синтезированное соединение TlInSe₂ [3] являлось объектом интенсивных исследований. В этот период также разработана технология выращивания их однородных массивных и пленочных монокристаллов и проведен комплекс физических исследований, определены ширина запрещенной зоны, температурный коэффициент, эффективная масса плотности состояния, температурная зависимость, отношения подвижностей, область спектральной чувствительности и установлены закономерности изменения их в зависимости от состава и кристаллической структуры. Выявлены также перспективы прикладного применения некоторых кристаллов данного класса полупроводников [4].

Другое соединение $TIInS_2$ обладает свойствами полупроводника с термической шириной запрещенной зоны 2.45–2.56 эВ [5] и диэлектрика с оптической шириной запрещенной зоны 2.28–2.55 эВ [6]. Монокристалл $TIInS_2$ имеет слоистую структуру, в ней присутствуют дефекты (вакансии,

дислокации, напряжения), он восприимчив к внешним воздействиям, что влияет на его физические характеристики. Исследования влияния излучения на структуру и свойства, в том числе на морфологию поверхности различных кристаллов осуществлены многими исследователями [7–13]. Однако, необходимо отметить отсутствие литературных данных о результатах исследований поверхности (морфологий) соединений TllnS₂.

В связи с этим приведем данные о морфологии поверхности других объектов. Экспериментальные результаты авторов [7] свидетельствуют об изменениях морфологии поверхности, микроструктуры и сопротивления в $TaN_{0.43}$ с увеличением дозы до 1.10^{18} ион/см². Также, в работе [8] имплантацией ионами азота тантала до $1 \cdot 10^{18}$ ион/см² установлено изменение шероховатости поверхности, а отклонение формы шероховатости от Гауссовского распределения обнаружено в работе [9]. Методом атомно-силовой микроскопии (ACM) исследован рельеф поверхности нелегированных GaS и легированных GaS: Yb монокристаллов, подвергнутых гамма-облучению [10]. Установлено, что GaS характеризуется неравномерным распределением неровностей с различной высотой ~ (30-40 нм) и частотой ~ 16 нм, подвергнутых гамма-облучению. При легировании кристаллов атомами Yb распределение неоднородностей становится более упорядоченным, высота составляет ~ 25 нм, уменьшается периодичность неоднородностей ~ 13 нм. Облучение GaS гамма-квантами дозой Фу < 140 крад и легирование атомами Yb приводят к перегруппировке дефектов, в результате чего происходит уменьшение, а при дозах выше $\Phi \gamma > 140$ крад - увеличение единичного свободного объема неоднородностей. В работе [11] методами электронной микроскопии и колебательных спектров исследованы наночастицы Li, сформированные на сколотой поверхности кристаллов LiF при облучении пучком электронов с энергией 4 МэВ дозой 5·10¹⁶ см⁻². Предполагается, что при интенсивном облучении в результате ионизации происходит радиолиз и удаление фтора по межблочным границам, где оставшиеся катионы лития нейтрализуются электронами и образуют наночастицы Li, которые собираются и взаимно ориентируются в микронити. В работе [12] показано, что шероховатость кристалла NaCl (по шкале Z) исходной оптической полировки поверхности достигает 650 нм за счет частых микроканалов и наноразмерных наростов доминирующих кубических фаз NaClO₃ и Na₂O. После облучения шероховатость уменьшается вдвое из-за радиационноусиленной диффузии и открывается матрица NaCl, а новая фаза NaH вырастает в виде остроконечных конусов высотой до 100 нм; нанобороздки углубляются в результате потери хлора [12]. В работе [13] методом атомно-силовой микроскопии исследована топография поверхности кристаллов хлорида аммония при комнатной температуре. Установлено, что влага на поверхности кристалла не влияет на измерение топографии поверхности кристалла хлорида аммония в пределах 0.1–1.0 мкм повысоте.

Исследования морфологии поверхности монокристаллов и нанокерамики твердых смесей CaF₂:SrF₂:YbF₃ показали, что средняя высота шероховатости на поверхности керамики уменьшается от R_a =113 нм (исходная) до R_a = 26.7 нм (облучено до 10⁷ рад), но на поверхности кристалла увеличивается от R_a =17.2 нм (исходное) до R_a =75.2 нм (облучено до 10⁷ рад) [14]. Соотношение средней высоты бугорка шероховатости на поверхности облученного и необлученного образцов показывает, что под влиянием γ -облучения в кристалле появляется много дефектов [14].

Из вышеприведенных немногочисленных результатов исследования морфологии следует, что поверхности TlInS₂, TlInSe₂ и кристаллов с частичной заменой атомов индия другими атомами до настоящей работы не исследованы.

§1.2. Кристаллическая структура полупроводниковых соединений типа А¹¹¹В¹¹¹С₂^{VI}

Известно, что многие свойства соединений зависят от их кристаллической структуры, размера кристаллитов, стабильности к внешним воздействиям, плотности дислокации, однородности распределения дефектов и т.д. В этом плане кристаллическая структура TlInS₂ и TlInSe₂ изучена многими исследователями [4,5,6,15,16,17,18,19,20,21,22,23,24].

В одном из первых исследований [15] структуры TlInS₂ установлено существование моноклинной структуры с пространственной группой (пр.гр. C2/c) и параметрами элементарной ячейки: a=10.90 Å, b=10.94 Å, c=15.18 Å и $\beta=100.21^{0}$. В этой же работе [15] сообщено о возможности описания экспериментальных результатов в триклинной элементарной ячейке. Существование моноклинной структуры с такими же параметрами элементарной ячейки как в [15], подтверждено в работах [16,17].

Об образовании в TlInS₂ моноклинной структуры, но с другими параметрами элементарной ячейки (a=8.609 Å, b=14.904 Å, c=9.471 Å, β =110.44⁰) сообщается в работе [18]. Также установлено существование тетрагональной (пр.гр. I4/mcm) [19–20], моноклинной (пр.гр.C2/c) [21,22,23], гексагональной (пр.гр. Р6/mcc) [24], ромбоэдрической (пр.гр.R3m) [19] структур. В [24] сообщается также о существовании моноклинной (пр.гр.P2₁/m) и триклинной (пр.гр. Р) структур в TlInS₂. О соответствии структуры TlInS₂ орторомбической фазе (пр.гр. P222₁) показано в [25].

Образование различных фаз в монокристалле $TIInS_2$ по данным авторов работы [26] зависит от температуры, и при комнатной температуре существуют два политипа C- $TIInS_2$ и 2C- $TIInS_2$ с различными параметрами моноклинной ячейки. В C- $TIInS_2$ происходят два фазовых перехода: от параэлектрической фазы к несоизмеримой фазе при 215 К и от несоизмеримой фазы в ферроэлектрическую фазу при 197 К. Авторы работ [27–28] установили наличие перехода параэлектрической фазы в несоразмерную фазу при 214 К, а при 193 К в ферроэлектрическую фазу.

Необходимо отметить, что в [28] исследованиями диэлектрических потерь, пироэлектрических коэффициентов и спонтанной поляризации под давлением (до 660 MPa) и температуре (до 300 K) построена фазовая диаграмма, в которой присутствуют 8 фазовых состояний. Существование фазовых переходов в TlInS₂ подтверждено в [29] исследованиями зависимости

параметров элементарной ячейки и коэффициентов теплового расширения от температуры. По данным [15,27,30] в TlInS₂ происходит фазовый переход от параэлектрической фазы в ферроэлектрическое состояние через промежуточную несоразмерную фазу.

Существование пяти фазовых переходов установлено в [31] на основе исследований температурной зависимости диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь. Фазовый переход при температуре ~ 500°C из гексагональной фазы (пр.гр.Р6₃/mmc) в моноклинную (пр.гр.С2/с) установлен автором работы [32], где на фазовой диаграмме в моноклинной структуре существуют три политипа с параметрами элементарной ячейки с~15 Å (низкотемпературный), с ≈ 60 Å (высокотемпературный I) и с ≈ 120 Å (высокотемпературный II). Также установлено существование перехода между политипами при 650°C и 680°C, соответственно, с низкотемпературного в высокотемпературный I и с высокотемпературного I в высокотемпературный II. С точки зрения автора [32] политип с параметром элементарной ячейки с≈60 Å является стабильным по сравнению с другими, так как на политипе с с≈120 Å после четырех месяцев хранения наряду с основными рефлексами появились рефлексы от с ≈ 15 Å и с ≈ 60 Å. А в [33] рентгенодифракционным методом обнаружен фазовый переход от политипов моноклинной фазы (пр.гр.С2/с) к орторомбической фазе (пр.гр.Р2₁2₁2₁) при температуре 550°С в течение длительного времени отжига (500–700 часов).

Как отмечено выше, монокристаллы исходного соединения TlInS₂ в области температур 170–220 К претерпевают несколько последовательных фазовых переходов [34,35,36,37]. В частности, при ~220 К имеет место переход в несоразмерную фазу (ФП 1) [35], при котором происходит учетверение объема элементарной ячейки в направлении, перпендикулярном слоям, при ~200 К (ФП 2) - переход в другую (неизвестную) несоразмерную фазу, а при ~170 К (ФП 3) - переход в соразмерную фазу. Причем, ФП 3 при этом вероятно является переходом, близким ко 2- ому роду, а ФП 1 и ФП 2 соответствуют фазовым переходам 2-го рода. Замечено [34,35], что при ФП 2 (T \approx 204 K)

происходит перестройка модуляции структуры кристалла TlInS₂ и переход в сегнетоэлектрическую фазу. Показано [38], что сегнетоэлектрический фазовый переход при этом является промежуточным между типом смещения и типом «порядок - беспорядок».

В работе [39] высказано предположение о существовании у соединения TlInS₂ устойчивой 773 К модификаций, ниже более двух И высокотемпературной модификации. Эти же авторы позднее сообщили, что β-TlInS₂ имеет центросимметричную моноклинную элементарную ячейку с пространственной группой симметрии (ПГС) C_{2h}⁶. Здесь также упомянуто о модификации низкотемпературной диморфного TlInS₂, которая кристаллизуется в орторомбической структуре и имеет гексагональную подячейку.

В работе [40] получены 4 модификации TlInS₂ путем кристаллизации расплава и отжига при различных температурах: две моноклинные, триклинная и гексагональная. Определены параметры элементарной ячейки, ПГС этих модификаций (табл.1.1)

В [41] электронографическим методом определена кристаллическая структура TlInS₂ и показано, что он кристаллизуется не в тетрагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки *a*=7,74 Å, *c*=30,06 Å, которые приведены в [42], а кристаллизуется в гексагональной сингонии с параметрами элементарной ячейки a=3,83 Å, c=14,88Å, ПГС D_{2h}⁴-P₆₃/mmc, z=2. Показано, что кристаллическая структура TlInS₂ является аналогом MoS₂. В структуре MoS₂ атомы Мо расположены внутри тригональных призм, а октаэдры, расположенные между этими призматическими слоями, были пустыми. В TlInS₂ тригональные призмы заполнены Tl, структуре атомами а октаэдрические пустоты - атомами In. В основе обеих структур лежит четырехслойная анионная упаковка. Кратчайшие межатомные расстояния в структуре следующие: Tl-S=3,12 Å, In-S=2,6 Å, S-6S=3,83 Å и S-1S=4,40 Å.

В [43] показано, что тетрагональная низкотемпературная модификация TlInS₂-I при 30 кбар и 573 К переходит в ромбоэдрическую модификацию TlInS₂-II с параметрами элементарной ячейки в гексагональной упаковке a=3,83 Å, c=22,23 Å, (ПГС) D_{4h}^{1} -R3_m, Z=3. Структура TlInS₂-II является аналогом структурного типа NaFeO₂, а структура TlInS₂-III относится к структурному типу MoS₂. В таблице 1.1 приведены кристаллографические данные TlInS₂.

Таблица 1.1

Соединение	Сингония	ΠΓC	Параметры решетки, Å			Угол,β
			a	b	с	
TlInS ₂	Тетрагональная	C_{4}^{2} или C_{4}^{4}	7.74	7.64	30,03	—
β-TlInS ₂	Моноклинная	C_S^4	7.76	7.76	30,01	90°10′
β-TlInS ₂	Моноклинная	C_{S}^{4} или C_{2h}^{6}	10.95	10.85	15, 14	100°
α -TlInS ₂	Тетрагональная	I 4/mcm	8.00	8.00	6.72	_
β-TlInS ₂	Тетрагональная	I 4/mcm	7.68	7.68	29.76	_
TlInS ₂	Ромбическая	D_5^2	6.56	3.81	14.94	_
β-TlInS ₂	Моноклинная	Pz_1/m	7.76	7.76	30.01	90°10′
α -TlInS ₂	Гексагональная	P6/cc	7.67	7.67	14.98	_
TlInS ₂	Моноклинная	Pz ₁ /m	7.77	7.74	210.00	
TlInS ₂	Триклинная	ΡI	7.70	7.77	112.00	90°26′
TlInS ₂ -I	Тетрагональная		7.76		30.03	
TlInS ₂ -II	Ромбоэдрическая	R₃m	3.83		22.23	
TlInS ₂ -II	Гексагональная	P6 ₃ /mmc	3.83		14.88	

Кристаллографические данные TIInS₂[43]

В работе [44] для политипов С и 2С кристаллов β -TIInS₂ обнаружены существенные отличия в температурном положении, последовательности и характере структурных фазовых переходов. Показано, что кристаллы политипа С относятся к несобственным сегнетоэлектрикам с несоразмерной фазой, у которых сегнетоэлектрический фазовый переход первого рода происходит при температуре $T_c=197$ К и сопровождается учетверением элементарной ячейки вдоль оси с, а переход из парафазы в несоразмерную фазу относится к фазовым переходам второго рода и наблюдается при температуре $T_i = 215$ К. В кристаллах политипа 2С сегнетоэлектрический

фазовый переход происходит при температуре $T_c=202$ К и не сопровождается мультипликацией элементарной ячейки вдоль оси *с*. Для кристаллов этого политипа помимо фазового перехода в несоразмерную фазу при температуре $T_i=219$ К зарегистрирован дополнительный фазовый переход при температуре T=206 К. На рис.1.1 показана кристаллическая структура TllnS₂-II и TllnS₂-III.



Рис.1.1. Кристаллическая структура ТІІпS2-ІІ и ТІІпS2-ІІІ [19]

Исследования также подтвердили, что решетка α-TlInS₂-I – тетрагональная, β-TlInS₂-II - ромбоэдрическая, γ-TlInS₂-III – гексагональная, и эти три фазы стабильно существуют при комнатной температуре. Необходимо отметить, что в подобных слоистых кристаллах существование различных политипных модификаций - реальное явление.

Таким образом, из вышеприведенных литературных данных следует, что вопрос о структуре TllnS₂, фазовых переходах остается до конца нерешенным. Такое разнообразие структур, фазовых переходов, скорее всего, связано с условиями синтеза, наличием дефектов, влиянием температуры синтеза и скорости охлаждения образца.

Известно, что основные параметры полупроводников зависят не только от структуры, но и от присутствующих дефектов и их типа, а во многих случаях для улучшения тех или иных свойств, специально вводятся дефекты. Одним из способом создания (или отжига) дефектов является облучение образца гамма лучами, нейтронами, протонами и электронами. Влияние гамма лучей на структуру TlInS₂ изучено в единичных работах, например, в [45], где установлен фазовый переход ИЗ исходной моноклинной фазы В гексагональную фазу в тонком поверхностном слое при высоких дозах облучения (1000–1500 Мрад) гамма лучами. Исследования влияния протонов, нейтронов и электронов на структуры и структурные параметры не проведены, хотя представляют интерес, так как типы образующихся радиационных дефектов в этих случаях могут быть разными [46].

Рентгенографический анализ TlCrS₂ был также проведен [47] при комнатной температуре на дифрактометре ДРОН-3М в CuK_{α} - излучении. Результаты расчета дифрактограмм показали, что синтезированный состав TlCrS₂ индицируется на основе параметров гексагональной решетки: a=3.538 Å; c=21.962 Å; c/a~6.207; z=3; ПГС R3m; ρ_x =6.705 г/см³.

Для изучения взаимодействия TlInS₂ с TlCrS₂ было приготовлено 18 образцов. Исходные соединения TlInS₂ и TlCrS₂ синтезировали из химических элементов, взвешенных в стехиометрическом соотношении, в кварцевых ампулах, эвакуированных до остаточного давления 10⁻³ Па. Режим синтеза сплавов выбирали, основываясь на температуре плавления исходных соединений – 1050 К для TlInS₂, 1455 К для TlCrS₂. Каждый сплав нагревали выше температуры плавления исходных соединений и выдерживали в течение 7-9 часов, затем температуру в печи со скоростью 100 К/час понижали до комнатной. Синтезированные сплавы для гомогенизации отжигали в течение 480 часов при ~700 К в случае сплавов богатых TlInS₂ и в течение 570 часов при ~970 К в случае сплавов богатых TlCrS₂. Отожженные образцы в эвакуированных кварцевых ампулах с вогнутым вовнутрь концом исследовались методом дифференциально-термического анализа (ДТА),

который проводили на установке НТР-64. Предварительно термопара градуировалась по реперным веществам в интервале 430÷1560 К.

Построенная по результатам дифференциально-термического анализа (ДТА) диаграмма состояния системы TlInS₂- TlCrS₂ представлена на рис.1.2 [47].



Рис.1.2. Диаграмма состояния системы TIInS₂-TICrS₂ [47]

Эта система является квазибинарной эвтектического типа с широкими областями твердых растворов на основе TlInS₂, доходящими при 300 К до 25 мол% TlCrS₂. При соотношении компонентов 1:1 образуется эвтектика. Эвтектика плавится при 925 К и имеет состав (TlInS₂)_{0,5}(TlCrS₂)_{0,5}.

Фазовая диаграмма и диаграммы состав-свойство системы TlInS₂-TlInSe₂ изучены в [47]. Для исследования системы были использованы методы ДТА и РФА. Результаты термического анализа сплавов системы TlInS₂-TlInSe₂ показали, что в исследуемой системе имеются широкие области образования твердых растворов (рис.1.3).



Рис.1.3. Диаграмма состояния системы TIInS₂-TIInSe₂[47]

В интервале концентраций 70.0–80.0 мол% TlInS₂ предполагается двухфазная область сосуществования двух типов твердых растворов: $\alpha+\beta$, α -твердые растворы, кристаллизующиеся в структуре TlInS₂, а β – на основе TlInSe₂ [47]. Зависимости магнитной восприимчивости и плотности сплавов системы TlInS₂-TlInSe₂ от состава носят плавный характер и не противоречат диаграмме состояния.

При замещении части атомов серы атомами селена в TlInS₂ изучены [48,49] структура, фазовая диаграмма, оптические характеристики, рамановская спектроскопия TlInSSe типа $A^{III}B^{III}C_2^{VI}$. По данным авторов [48,49] структура TlInS_xSe_{2-x} является аналогом структуры TlInS₂, т.е. твердым раствором с моноклинной структурой, хотя в зависимости от режима и условий синтеза в TlInS₂ может существовать гексагональная (пр.гр. P6₃/mmc) и моноклинная (пр.гр. C2/с) [46], а также орторомбическая фазы [50].

Решетчатая структура TlInSeS состоит из периодических двумерных слоев, расположенных параллельно плоскости (001), и каждый такой последовательный слой повернут на прямой угол по отношению к

предыдущему [49]. Межслойная связь образуется между атомами Tl и Se (S), тогда как связь между атомами In и Se (S) является внутрислойной [49], а параметры элементарной ячейки моноклинной структуры TlInSeS равны соответственно: a = 0,72850 нм, b = 0,45380 нм и c = 0,78357 нм [49].

Структурный фазовый переход в TlInS_{2x}Se_{2(1-x)} изучен в [51-52] и установлено, что в диапазоне x<0,3 происходит изменение спектров комбинационного рассеяния света, обусловленного фазовым переходом от моноклинной к тетрагональной фазе. Исследованием фазовой диаграммы твердых растворов монокристалла $TIIn(S_{1-x}Se_x)_2$ в интервале $0 \le x \le 0.25$ установлено образование моноклинной фазы (пр.гр.С2/с) после синтеза [23-53] и снижение температуры низкотемпературных фазовых переходов с увеличением содержания селена. В [54] определены параметры решетки Tl₂In₂Se₃S, изучены полосные спектры в интервале температур 25-63 К и диапазоне длин волн 570-700 нм. Методами порошковой рентгеновской дифракции и оптического поглощения определены параметры моноклинной элементарной ячейки и энергия непрямой запрещенной зоны, соответственно Уменьшение параметров элементарной ячейки в TlInS_xSe_{2-x} с [54]. увеличением концентрации серы установлено в работе [53], в которой также показано, что моноклинная фаза (пр.гр.С2/с) образуется, начиная с х=0.6. На исследований основе зависимости диэлектрической проницаемости монокристаллов $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ ОТ температуры показано снижение температуры фазовых переходов при изовалентном замещении S на Se [23-55]. При частичном замещении S на Se в поликристаллах с увеличением содержания селена в твердых растворах наблюдается увеличение параметра решетки до 1% при х = 0.07 [56].

В работе [56] приведены фазовые диаграммы (x, T) и (p, T) поликристаллов $TIIn(S_{1-x}Se_x)_2$, определены барические коэффициенты температурного сдвига фазового перехода и показано, что с увеличением содержания Se аномалии диэлектрических свойств, соответствующие несоразмерным фазовым переходам, нелинейно смещаются в сторону более

низких температур. Кристаллическая структура TlInSSe изучена в [57], однако существует необходимость дальнейшего исследования в связи с отсутствием данных о воздействии внешних факторов на структуру монокристалла [57,58].

Основные параметры полупроводников зависят не только от структуры, но и от присутствующих дефектов примесей в них и их типа, а во многих случаях для улучшения тех или иных свойств специально вводятся дефекты различными методами. Одним из способов создания (или отжига) дефектов является облучение образца гамма лучами, нейтронами, протонами и электронами. Влияние гамма лучей на структуру TllnS₂ изучено в единичных работах, например, в [59], где установлен фазовый переход из исходной моноклинной фазы в гексагональную фазу в тонком поверхностном слое при высоких дозах облучения (1000–1500 Мрад) гамма лучами. Влияние электронов на структуры и структурные параметры не исследовано, хотя представляет интерес, так как типы образующихся радиационных дефектов в этих случаях могут быть разными [46].

В работах [60,61,62] изучено взаимодействие $TlInS_2$ с $TlErS_2$ и установлено, что при соотношении компонентов 1:1 образуется соединение Tl_2InErS_4 с конгруэнтным плавлением, а также твердые растворы на основе $TlInS_2$.

В работе [63] исследована система TIInS₂-TIYbS₂. Авторы утверждают, что растворимость TIYbS₂ в TIInS₂ при комнатной температуре составляет 12 мол. % и твердые растворы TIIn_{1-x}Yb_xS₂ имеют тетрагональную структуру. Следует отметить, что структура тройного соединения TlCrS₂ исследована в [64] и установлено, что TlCrS₂ имеет гексагональную симметрию с параметрами элементарной ячейки a = 3.538 Å и c = 21.92 Å [64].

§ 1.3. Спектроскопия комбинационного рассеяния света кристаллов систем TIInS₂, TIInS_xSe_{2-x} (x=1) и TIIn_{1-x}Cr_xS₂ x=0.01

Наряду с исследованиями структур методом рамановской спектрометрии интенсивно изучаются колебательные спектры [57,65,66]

TlInS₂. В [58] исследованиями поликристалла TlInS₂ установлено присутствие 11 пиков рамановской спектрометрии в интервале от 50 до 400 см⁻¹. Особенностью является обнаружение трех пиков в интервале ~ 270–325 см⁻¹ [57]. Существование 9 пиков в интервале 10–400 см⁻¹ установлено в работе [65], в которой пик с максимальной интенсивностью обнаружен при 294 см⁻¹.

В [67] исследована зависимость рамановских спектров от температуры в TlInS₂. Обнаружены новые пики и установлено изменение полуширин некоторых пиков, а также смещение пика с 292 см⁻¹ при 300 К на 290.1 см⁻¹ при 77 К. Изменение полуширин и смещение пика связано с переходом из параэлектрического состояния в ферроэлектрическую через промежуточную несоразмерную фазу [67].

Существуют единичные работы, например [17], в которой исследовано влияние радиации на рамановские спектры, где обнаружено изменение рамановских спектров в TlInS₂ после имплантации водородом и гелием по сравнению с исходным. Относительная интенсивность некоторых рамановских спектров уменьшается, относительная ширина спектра при имплантации водородом с 137 см⁻¹ сужается [17], а также имплантация He+ приводит к уширению спектральных характеристик индия и таллия, что скорее связано с разупорядочением структуры.

Одной из важных характеристик низкоразмерных халькогенидов являются колебания молекул, внутримолекулярные и межмолекуляные колебания значения энергии связи, которые изучены в TlInSSe методом романовской спектроскопии [68]. Рамановские пики при 35, 48, 67, 123, 185 и 227 см⁻¹ [69], обнаруженные в TlInSSe, отличаются от результатов исследований TlInS₂[46]. По утверждению авторов [69] рамановские пики при 48, 67 и 277 см⁻¹ соответствуют колебаниям A_g симметрии.

Исследования по изучению структуры, морфологии поверхности, романовской спектроскопии в TlInS_xSe_{2-x} (x=1) после облучения электронами в литературе отсутствуют, хотя, следует отметить, характер взаимодействия электронов с веществом отличается от взаимодействий других излучений [70].

Для монокристаллических твердых растворов TlInS_{2x}Se_{2(1-x)} подобные исследования не проведены.

На рис.1.4 представлены спектры комбинационного рассеяния света (КРС) монокристаллов TlInS_{2x}Se_{2(1-x)} (x=1; 0.8) при 300 К.



Рис. 1.4. Спектры комбинационного рассеяния света кристаллов TIInS₂ (1) и TIInS_{1,6}Se_{0,4} (2) при 300 К [19]

Как следует из сравнительного анализа этих спектров, при заданной геометрии кристаллов число и форма полос, за исключением некоторого их смещения по частоте, для кристаллов с х \neq 1 (х=0.8) оказываются такими же, как и для кристаллов с х=1. Однако число полос, их частоты и относительная интенсивность претерпевают существенные изменения в результате изменения геометрии «*z*(*yy*)*x*» на «*z*(*xz*)*y*». Некоторые из полос при этом исчезают и появляются новые (рис. 1.4). Например, если при геометрии

(xz(yy)x) число полос 8 (табл. 1.2), то при геометрии (xz(zx)y) их число достигает 10-ти, в соответствии с правилом отбора.

При дальнейшем изучении поведения колебательных спектров данных кристаллов в температурной области фазовых переходов рассуждения отнесены к геометрии (z(yy)x) (поляризации ELC).

Значения частот комбинационного рассеяния света (КРС) активных фононов в геометрии «z(yy)x» для кристаллов TlInS_{2x}Se_{2(1-x)} приведены в табл.1.2 [19]. Как следует из табличных данных, с переходом от исходных монокристаллов с x=1 к монокристаллам с x≠1, наиболее заметный сдвиг по частоте имеет место для Δv_3 , Δv_4 , Δv_6 и Δv_7 , что находится в хорошем согласии с результатами измерений спектров ИК-отражения данных кристаллов.

Таблица 1.2

Частоты оптических фононов, активных в спектрах КРС при геометрии *«z(yy)x»* монокристаллов TIInS_{2x}Se_{2(1-x)} (x=1;0.8) при 300 К [19]

Состав	Частоты, см-1							
	Δv_1	Δv_2	Δv_3	Δv_4	Δv_5	Δv_6	Δv_7	Δv_8
x=1	28	48	67	93	148	292	304	357
x=0.8	29	49	69	95	149	294	307	358

Наличие температурных фазовых переходов в кристаллах TIInS_{2x}Se_{2(1-x)} обсуждено исходя из наблюдаемых характерных температурных перестроек их спектров КРС. Для примера на рис.1.5 показана перестройка спектров КРС для одного из составов кристалла TIInS_{2x}Se_{2(1-x)} с x=0.8. Из рассмотрения данных в сравнении с аналогичными результатами для исходных кристаллов TIInS₂ [37,71] можно сделать заключения, что несмотря на заметное понижение температуры фазового перехода (на 20–30 K) при столь незначительном (на $0.3\div0.4$) замещении анионного радикала [S₂]_∞ на [Se₂]_∞ в кристаллах,

содержащих [Se₂], в основном сохраняются характерные черты спектров КРС чистых кристаллов TlInS₂ [37].



Рис.1.5. Спектры комбинационного рассеяния света монокристаллов TIInS_{2x}Se_{2(1-x)} при различных температурах (x=0.8) [19]

Также в соответствующих областях температуры, как и в чистом TlInS₂, частота мягкой моды v^{M} представляет собой типичную сегнетоэлектрическую мягкую моду, так как при повышении температуры наблюдается уменьшение ее частоты и уширение линии. При своем движении с температурой частота мягкой моды пересекает линии 27 и 22 см⁻¹ [19].

Наблюдаемое при этом изменение линий, их полуширины и формы контура (рис.1.6 и рис.1.7) свидетельствует о резонансном взаимодействии колебаний, сопровождающемся сильным возрастанием их ангармонизма. В монокристаллах $TIInS_{2x}Se_{2(1-x)}$ с отмеченным выше незначительным содержанием инородного радикала (x=0.8), взаимодействие мягкой моды с жесткими колебаниями происходит несколько раньше, чем в кристаллах чистого TlInS₂ и, соответственно, при температуре выше 165 К часть линий исчезает (рис.1.5). Такое поведение, как правило, характерно именно для мягкой испытывающей Ферми-резонанс с более моды, жесткими, низкочастотными модами той же симметрии при сегнетоэлектрическом фазовом переходе [19].

Одна из главных особенностей температурного поведения фононного спектра изученных кристаллов проявлялась в том, что колебание 40 см⁻¹ характеризуется температурной нестабильностью при фазовой перестройке.

Другая особенность фононного спектра кристаллов TlInS_{2x}Se_{2(1-x)} (x=0.8) заключается в наличии нескольких жестких колебаний в интервале $63 \div 97$ см⁻¹, претерпевающих фазовый переход (рис.1.6). Смещение точки ФП, видимо, связано с частичным растворением вводимых примесей в матрице решетки.

Таким образом, резюмируя, можно заключить, что в результате незначительного (x=0.8)замещения анионного радикала $[S_2]$ на соответствующий [Se₂] в области структурно - фазовой перестройки соответствующий ФП 2 перемещается в область более низких температур (165÷180 К). В высокочастотной области спектра обнаруживаются примерно те же особенности, что и в беспримесном образце [38]. С повышением одна из линий (рис.1.5) уменьшает температуры свою частоту и Параметры линий, интенсивность. остальных как И интенсивность высокочастотной области, не проявляют существенных аномалий В окрестности точки T_c.



Сплошные кривые - расчет в рамках модели связанных осцилляторов; пунктир - затравочные частоты

Рис. 1.6. Температурная зависимость частоты линии комбинационного рассеяния света (*a*), интегральной интенсивности (б) и полуширины (с) в монокристаллах TIInS_{2x}Se_{2(1-x)} (x=0.8) [19]





В низкотемпературной фазе при этом существует мягкая мода, которая взаимодействует с двумя жесткими колебаниями при пересечении с ними. В фононном спектре исследуемых кристаллов имеются также жесткие колебания в области 63÷97 см⁻¹, претерпевающие «смягчение» при подходе к фазовому переходу [35, 36, 37,].

§1.4. Оптические и механические свойства кристаллов TIInS₂, TIInS_xSe_{2-x} (x=1) и TIIn_{1-x}Cr_xS₂ x=0.01

Оптические свойства кристаллов TlInS₂ были исследованы в работе [72] посредством измерений спектров пропускания и отражения. Из анализов данных поглощения кристаллов TlInS₂ при комнатной температуре выявлено сосуществование непрямых и прямых переходов с ширинами запрещенных зон $E_{gd} = 2.32$ и $E_{gi} = 2.29$ эВ при D = 0 Мрад, а после гамма облучения при поглощенной дозе D=25 Мрад $E_{gd} = 2.38$ и $E_{gi} = 2.32$ эВ. Также в работе [73] исследованы спектральные и оптические параметры монокристаллов TlInS₂ с помощью спектрофотометрических измерений коэффициентов пропускания и отражения в диапазоне длин волн 200–2500 нм и определены прямые и непрямые запрещенные зоны, равные 2.34 и 2.258 эВ, соответственно.

В [74] показано, что для твердых растворов имеет место закономерное сужение запрещенной зоны по мере возрастания концентрации замещающих атомов Cr в пределах его растворимости. При этом анализ зависимостей $(\alpha\hbar\omega)^2$ от $\hbar\omega$ позволил определить минимальные энергии прямых переходов (ширину запрещенной зоны) образцов исследуемых составов при соответствующих температурах (см. таблицу 1.3) [74].

Таблица 1.3

Т, К	$E_{g}(\Im B)$					
	TlInS ₂	TlIn _{0,995} Cr _{0,005} S ₂	TlIn _{0,99} Cr _{0,01} S ₂			
77	2.583	2.571	2.558			
90		2.560	2.549			
110	2.560	2.547	2.535			
120			2.528			
150	2.540	2.528				
160			2.511			
200	2.515	2.503				
250		2.445	2.431			
290	2.393	2.382	2.374			

Температурная зависимость Eg для монокристаллов TIIn_{1-x}Cr_xS₂ [74]

В работе [49] исследованы оптические свойства TlInSeS с помощью измерений пропускания и отражения в диапазоне длин волн 500-1100 нм и определены при комнатной температуре оптические непрямые переходы с шириной запрещенной зоны 2.05 эВ и прямые переходы с шириной запрещенной зоны 2.21 эВ. Измерения пропускания, проведенные в диапазоне температур 10-300 К показали, что скорость изменения непрямой ширины запрещенной зоны с температурой составляет $\gamma = -4.7 \times 10^{-4}$ эB/K [49]. Исследованы оптическое пропускание и отражение кристаллов Tl₂In₂S₃Se в спектральной области 450 и 1100 нм и выявлено сосуществование непрямых и прямых переходов в кристаллах $Tl_2In_2S_3Se$ с шириной запрещенной зоны 2.16 и 2.42 эВ, соответственно [54]. На кристаллах $TlIn(Se_{1-x}S_x)_2$ (0.25 $\leq x \leq 1$) осуществляли пропускание в диапазоне длин волн 400-800 нм при T=10 К, и композиционная зависимость ширины запрещенной зоны при T=10 К показала, что по мере увеличения состава серы в смешанных кристаллах энергия прямой запрещенной зоны увеличивается с 2.26 эВ (x = 0.25) до 2.56 эВ (x = 1) [75].

В работе [76] изучено влияние температуры на ширину запрещенной зоны смешанных кристаллов TlInSe_{2x}S_{2(1-x)}. При этом наблюдалось увеличение размера кристаллитов и уменьшение микронапряжения, плотности дислокаций и ширины запрещенной зоны с повышением температуры.

Для решения многих материаловедческих задач очень важно оценивать твердость отдельных фаз и структурных составляющих кристаллов $TllnS_2$, $TllnS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $Tlln_{1-x}Cr_xS_2$ x=0.01. Такую возможность можно осуществить благодаря определению микротвердости по Виккерсу. Последовательное ознакомление с литературными источниками по изучению микротвердости кристаллов и полупроводников и их анализ показали, что проблемы микротвердости легированных монокристаллов $TllnS_2$ совершенно недостаточно разработаны и практически не освещены в литературе. В настоящей работе впервые проведены измерения микротвердости в
монокристаллах TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0,01) и изучено ее поведение при облучении.

§ 1.5. Нерешенная проблема и постановка цели и задачи исследования

Структурно-физические свойства полупроводниковых кристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0,01) исследованы многими учеными. Однако физические закономерности, процессы и структурные изменения, воздействия происходящие результате быстрых В электронов, ЛО настоящеговремени не изучены. В связи с этим, целью настоящего диссертационного исследования является выявление особенностей структуры и свойств легированных и облученных электронами кристаллов TlInS₂. Для облучения выбраны электроны с энергией 2 МэВ. Выбор электронов с такой энергией обусловлен толщиной образцов (длиной пробега).

В соответствии с поставленной целью необходимо решить следующие задачи:

изучить влияние электронов с энергией 2 МэВ и различными флюенсами на морфологию поверхности монокристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01);

определить структуру монокристаллов и поликристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) методом рентгеноструктурного фазового анализа;

изучить влияние электронов с энергией 2 МэВ и различными флюенсами на кристаллические структуры, структурные параметры монокристаллов и поликристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01);

исследовать комбинационное рассеяние света (Рамановские спектры) в TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) до и после воздействия электронов с энергией 2 МэВ различных флюенсов;

37

определить размеры кристаллитов и плотности дислокаций TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) до и после облучения электронами различных флюенсов;

определить микротвердость и ширину запрещенных зон монокристаллов $TlInS_2$, $TlInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01) при воздействии электронов с энергией 2 МэВ и различными флюенсами.

ГЛАВА II. МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

§2.1. Синтез монокристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера

Известно, что методы синтеза полупроводниковых соединений, таких систем как $TlA_{1-x}M_xS_2$ (A - In, Ga; M - Yb, Er, Cr) делятся на три группы: прямые, непрямые и газофазные методы синтеза [19]. Наиболее простым из них является метод однотемпературного синтеза, который является методом прямого синтеза. Согласно методу смесь компонентов, вытянутых в стехиометрическом количестве, расплавляют внутри кварцевой ампулы в вакууме, выдерживают некоторое время для гомогенизации, после чего завершают процесс синтеза и охлаждают до комнатной температуры с определенной скоростью. Преимуществом однотемпературного метода синтеза является простота соблюдения стехиометрии в процессе синтеза, чистота получаемых образцов без взаимодействия компонентов с кварцем или другими тиглями в процессе синтеза.

Кварцевые ампулы, используемые в процессах синтеза и выращивания монокристаллов, термической обработки проходят специальный процесс очистки. Для очистки ампулы заполняют плавиковой кислотой (HF) или свежеприготовленной смесью хрома (бихромата калия и серной кислоты $K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4$) и выдерживают 1–1.5 часа в первом случае и 1–2 дня во втором [19]. После очистки ампулы наполняют предварительно взвешенным стехиометрическим количеством компонентов. Наполненные ампулы вакуумируют до давления 1.33·10⁻² Ра и запаивают в пропан-кислородной лампе.

Заполненную компонентами кварцевую ампулу помещают в печь под углом 10–15° и выдерживают при постоянной температуре.

Для поддержания температуры выше точки плавления на 20–30°С смесь следует периодически перемешивать со скоростью ~3–4·10³ секунд при плавлении. Ампулу, содержащую синтезированное вещество, затем медленно

39

охлаждают до комнатной температуры в течение нескольких часов (150 К/ч), и вынимают из печи после полного остывания [19].

Сущность метода заключается в том, что для создания зародыша на границе между расплавом и кристаллом кристаллизацию проводят в поле температурного градиента [77,78]. Для того, чтобы в результате процесса не росли разориентированные кристаллы, дно тигля в котором находится образец, делается конусообразным или с капиллярным концом, или в конце тигля конической формы предусматривают одно-два расширения [77,78]. Трудности выращивания кристаллов по методу Бриджмена-Стокбаргера заключаются в необходимости обеспечения очень небольшого температурного градиента вдоль тигля, так как расплавы переохлаждаются до начала кристаллизации.

Схема установки синтеза исследованных образцов $TlInS_2$, $TlInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01) представлена на рис.2.1 Установка состоит из двухзонной печи сопротивления, обеспечивающей нужный температурный градиент, системы электрического питания, системы для измерения и записи температуры, приспособления для движения ампулы. Установка для выращивания монокристаллов имеет четыре аналогичные печи, позволяющие проводить четыре параллельных опыта. Длина печи 0.70 м, внутренний диаметр - 0.045 м. Для хорошей теплоизоляции печь, помещенную в асбестшиферную трубу и наполненную порошковым асбестом, помещали еще и в металлический ящик, наполненный асбестом.

Для выращивания монокристаллов ампулы из кварца наполняли синтезированным веществом и откачивали до 10⁻²–10⁻³ Па. Диаметр ампул для различных опытов колебался в интервале 0.01-0.03 м. Они имели различные формы дна: с коническим капиллярным окончанием и с шарообразными другом расширениями, соединенными друг С капиллярами, И т.д. $TlA_{1-x}M_xS_2$ Монокристаллы твердых растворов (Se_2) выращивают В специальных кварцевых ампулах [79]. Внутренняя стенка ампулы покрыта графитом. Ампула размещается вертикально внутри двухзонной печи. В

40

высокотемпературной зоне равновесная температура на 25–30 К выше температуры плавления (T), а в низкотемпературной на 30–40 К ниже.



1 – редуктор с электродом; 2 – самописец с электронным регулятором температуры;
3 – стабилизатор напряжения, 4 – автотрансформатор; 5 – ключ; 6 – соединительные провода; 7 – нагреватель; 8 – асбестовая изоляция; 9 – алундовая труба; 10 – внешняя изоляция; 11 – крышка из керамики; 12 – сосуд дьюара с маслом; 13 – термопары; 14 – контейнер с веществом; 15 – металлический провод для крепления контейнера [79]

Рис.2.1. Схема установки для выращивания монокристаллов методом Бриджмена-Стокбаргера (а) и распределение температуры в печи (б)

Между этими зонами размещена переходная зона с температурным градиентом 20 К/см. Ампула с веществом вводится в зону высоких температур по оси цилиндрической печи с помощью специального механизма. Через 15-20 часов стабильного режима ампула движется вниз со скоростью 0.8 мм/ч. В течение 7–8 дней ампула вещества полностью проходит переходную зону кристаллизации и достигает низкотемпературной зоны. Затем в течение 2–3

дней температуру обеих зон охлаждают до комнатной температуры. Так, монокристаллы, полученные из соединений $TIInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01), получаются в виде слоистых кристаллов типа $TIInS_2$ [79].

§2.2. Метод облучения образцов высокоэнергетичными электронами

Как известно, энергия и плотность потока электронов являются основными показателями условий облучения образцов на ускорителе электронов. Для определения плотности тока (φ_e) ускоренных электронов использовался цилиндр Фарадея диаметром 10 см² и 1 см². Погрешность измерения плотности тока электронов составляет $\delta \varphi_e \leq 10\%$ [80].

Энергия электронов определялась стандартным измерительным клином (Бельгия) из алюминия, предназначенным для измерения энергии электронов от 2 МэВ до 10 МэВ, пленочными дозиметрами типа В3110 (США), Thermo Genesys 20 (США) с спектрофотометром использованием программного обеспечения Windose for Excell 2002 (США) [80]. В измерительный клин (P4701) Riso 2 Piece Aluminum размещались дозиметрические пленки В3110 в количестве 30 штук с дистанцией 1 мм по высоте (по глубине), клин устанавливался строго перпендикулярно к направлению пучка электронов на расстоянии 1 м от источника излучения [80]. По изменению оптической плотности дозиметрической пленки В3110 на спектрофотометре Genesys 20 определялась [81] энергия электронов.

С учетом толщины исследуемых образцов и их плотности, облучение осуществлялось электронами энергией 2 МэВ. Для получения электронов с такой энергией на пути потока электронов был установлен алюминиевый барьер.

Для облучения образцы устанавливались за алюминиевым барьером перпендикулярно электронному пучку. Перед установкой образца измерялись энергия и плотность потока электронов. Для предотвращения повышения

42

температуры образца под действием радиации был установлен вентилятор. Образцы облучались ускоренными электронами с энергией ~2 МэВ при плотности тока пучка 0.375 мкА/см².

§2.3. Методы сканирующей электронной микроскопии и атомносиловой микроскопии

В сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) изпользуется последовательный способ накопления данных для построения изображения исследуемого обекта, т.е. регистрация воздействия на точки объекта осуществляется поочередно путем сканирования [82].

Принципиальная схема сканирующего электронного микроскопа (рис.2.2) включает в себя источник электронов, оптическую систему для фокусировки электронов и сканирования (электронную колонну), камеру с образцом и детекторы для регистрации сигнала, систему откачки для создания вакуума в микроскопе [82].



Рис. 2.2. Принципиальная схема СЭМ [82]

Электроны, «вылетающие» из катода, фокусируются и ускоряются, попадают на образец, происходит эмиссия вторичных электронов, которая регистрируются детектором, а на систему сбора данных поступает информация о координатах пучка на образце и величине сигнала с детектора [82].

Основной характеристикой микроскопа, наряду с увеличением, является разрешение, которое определяется как минимальное расстояние между двумя различаемыми изображениями обекта.

Сканирующий электронный микроскоп EVO MA имеет большой диапазон вращения площадки, универсален для подключения дополнительных опций, пространственное разрешение до 2 нм, диапазон увеличений -5х–10⁶х, графика имеет разрешение хуже 3072 х 2304 пикселей [83].

Методика атомно-силовой микроскопии

В основе атомно-силовой микроскопии лежит силовое взаимодействие атомов, в котором на расстоянии около одного ангстрема между атомами образца и атомом зонда (кантилевера) возникают силы отталкивания, а на больших расстояниях силы притяжения [84]. Кантилевер, перемещаясь по поверхности, реагирует на силовое взаимодействие и регистрирует рельеф поверхности [84].

Силовое взаимодействие между зондом (кантилевером) и поверхностью регистрируется зондовыми датчиками с острым зондом на конце (рис. 2.3). Сила, действующая на зонд со стороны поверхности, приводит к изгибу консоли. Регистрируя её величину, контролируется сила взаимодействия зонда с поверхностью [85].

44



Рис. 2.3. Схематическое изображение зондового датчика АСМ [85]

Качественно работу ACM можно объяснить на примере сил Ван-дер-Ваальса, где энергию взаимодействия двух атомов аппроксимируют степенной функцией - потенциалом Леннарда-Джонса [85] (рис 2.4):

$$U_{LD}(r) = U_0 \left\{ -2\left(\frac{r_0}{r}\right)^6 + \left(\frac{r_0}{r}\right)^{12} \right\}$$

Первое слагаемое в данном выражении описывает дальнодействующее притяжение, обусловленное, в основном, диполь-дипольным взаимодействием атомов. Второе слагаемое учитывает отталкивание атомов на малых расстояниях. Параметр r_o - равновесное расстояние между атомами, U_0 - значение энергии в минимуме, r- расстояние между атомами.

Потенциал Леннарда-Джонса [85] позволяет оценить силу взаимодействия зонда с образцом. Общую энергию системы можно получить, суммируя элементарные взаимодействия для каждого из атомов зонда и образца [85]. Реальное взаимодействие зонда с образцом имеет болеесложный характер [86].





Сканирующий зондовый атомно-силовой микроскоп SPM-9700HT позволяет исследовать формы и локальные свойства поверхности твердого тела. С помощью SPM-9700HT можно проводить измерения методами атомносиловой (AFM), магнитно-силовой (LFM), сканирующей туннельной микроскопии (STM), а также Кельвинмикроскопии (KFM). Графический интерфейс в среде Windows обеспечивает полное управление прибором, анализ и документирование результатов.

Сканирующий зондовый атомно-силовой микроскоп SPM-9700HT позволяет получать трехмерное изображение рельефа поверхности образцов с увеличением до миллиона раз, измерять с пространственным разрешением в доли нанометра.

Программное обеспечение для исследования частиц выделяет множество частиц из изображения, полученного с помощью SPM-9700HT, и рассчитывает характерные значения для каждой частицы, затем анализирует и показывает результаты. Это особенно подходит для статистической обработки данных, а цифровые данные можно экспортировать [87].

Трехмерные изображения рельефа поверхности образцов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) получены на сканирующем зондовом микроскопе SPM 9700HT. Исследование проводилось в контактном режиме работы сканирующего зондового микроскопа. Для этого выбирался участок образца размером 30×30 мкм и определялось количество "пиков-выступов", их полуширина и высота, до и после облучения ускоренными электронами.

§2.4. Рентгеноструктурные методы исследования структур

С помощью рассеяния рентгеновских лучей исследуются структуры монокристаллов, порошков, а также аморфных веществ.

Структура монокристаллов исследуется методом Лауэ, в котором исследуемый кристалл является неподвижным, а исследуемое рентгеновское излучение имеет непрерывный спектр [88]. На лауэграммах присутствуют дифракционные пятна, зависящие от симметрии кристалла, обработка которых позволяет определить симметрию исследуемого монокристалла.

Методом Лауэ проверяют качество монокристаллов при выборе образца для его более полного структурного исследования [88].

В методе Лауэ длина волны l излучения, параметры элементарной ячейки кристалла a,b,c, углы падающего (a_0 , b_0 , g_0) и дифракционного (a, b, g) лучей связаны соотношениями [88]:

 $a (\cos a - \cos a_0) = hl,$ $b (\cos b - \cos b_0) = kl,$ $c (\cos g - \cos g_0) = ll,$ (2.1)

где *h*, *k*, *l*–индексы миллера. Для возникновения дифракционного луча необходимо выполнение условий (2.1) Лауэ, т.е. в параллельных лучах разность хода между лучами, рассеянными атомами, отвечающими соседним узлам решётки, были равны целому числу длин волн [88]. Для полного исследования структуры монокристалла рассеянием рентгеновских лучей

определяется положение рефлексов и интенсивности дифракционных отражений, затем обрабатываются программой расшифровки структуры.

Известно, что металлы, сплавы, порошки состоят из мелких кристаллов. Для исследования структуры порошков во многих случаях используют монохроматическое излучение. Интерференционные максимумы возникают согласно теории Вульфа-Брэгга, при условии:

 $2dsin\theta = n\lambda$

где d – межплоскостное расстояние;

θ – угол между отражающей плоскостью и падающим лучом;

λ – длина волны рентгеновского излучения;

n – порядок отражения, равен положительному целому числу. На рис.2.5. показана рентгеновская дифракция в кристалле.



Рис. 2.5. Рентгеновская дифракция в кристалле [89]

В рентгенодифракционных установках в качестве источника излучения используются рентгеновские трубки из меди, молибдена и кобальта.

Основнымы узлами рентгенодифракционной установки являются коллиматор, держатель образца, детектор и система управления работой установки.

Рентгенодифракционная установка Empyrean Malvern Panalytical представляет собой многофункциональные платформы для проведения структурных исследований [89]. Дифрактометр Empyrean Malvern Panalytical позволяет измерять любые типы образцов: от порошков до тонких пленок, от наноматериалов до объемных проб. Рентгеноструктурные исследования образцов проводились на дифрактометре Empyrean с излучением Cu_{Ka} В интервале углов $2\theta_{\rm E} = 7^{\circ} - 90^{\circ}$ со скоростью сканирования 0.36 град/мин. Дифракционные данные монокристаллов, кристаллическая структура которых исследовалась, были получены на дифрактометре Rigaku Oxford diffraction (Т=300 К, графитовый монохроматор). На этом дифрактометре массив трехмерных дифракционных изображений был получен с использованием Си_{Ка}-лучей. Корректировка размеров изображения проводилась с использованием метода Psi Scan, учитывающего поглощение. Скорость сканирования колебалась от 4.8 до 11.2 град/мин в зависимости от выраженности рефлекса. После каждых 200 рефлексов стабильность кристаллов и условия эксперимента контролировали с помощью 2 базовых рефлексов. Корректировка поглощения проводилась методом «multi-scan» в программном комплексе Crys Alis Pro [90].

Метод рентгеноструктурного анализа применяют для изучения строения веществ в виде монокристаллов. В этом случае анализ, выполняемый на автоматизированном рентгеновском дифрактометре, делится на следующие этапы:

с помощью микроскопа отбирается пригодный для анализа монокристалл;

выбранный монокристалл крепится на стеклянном волокне на конце гониометра;

49

кристалл управляется видеокамерой, которая выводит на экран встроенный гониометр, а с помощью пульта дистанционного управления гониометр настраивается на центр пропускания рентгеновского излучения с помощью отвертки по осям *x*, *y* и *z* для размещения кристалла в рентгеновском направлении;

источник рентгеновского излучения направлен на монокристалл;

луч, дифрагированный от монокристалла, поглощается детектором, измеряющим интенсивность дифракционных лучей;

находятся и определяются пространственные углы;

собираются дифракционные данные и определяется структура вещества с помощью специального программного обеспечения.

§2.5. Метод спектроскопии комбинационного рассеяния света

В спектроскопии комбинационного рассеяния исследуемый образец облучается лазером. Рассеянное образцом излучение будет иметь одинаковую частоту с частотой падающего излучения, а также отличную частоту, смещенную от частоты исходного излучения лазера.

Рассеянное от образца излучение, имеющее низкую частоту по сравнению с исходным, называется стоксовой компонентой рассеяния, а с высокой частотой антистоксовой компонентой рассения. Оба эти сдвига, т.е. изменение частоты рассеянного излучения по сравнению с исходным, являются Рамановским эффектом (рис.2.6) [91].

Рамановский эффект позволяет исследовать колебания и структуру молекул, межатомные связи, наличие дефектов в исследуемом объекте, провести химическую идентификацию образцов.

Преимуществом рамановской спектроскопии являются простота пробоподготовки и большой объем получаемой информации [91].

50



Рис. 2.6. Сигналы комбинационного рассеяния представляют собой диаграммы уровней энергии, представляющие состояния [91]

Для получения информации о TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01), спектрах колебания и для интерпретации был использован Рамановский спектроскоп Confotec MR200 со следующими параметрами: пространственное разрешение: горизонтальное до 200 нм; осевое до 500 нм; спектральный диапазон: 633 нм: спектральный диапазон 60 – 6700 см⁻¹; площадь сканирования: 130 x 130 мкм; специальный блочный монохроматор-спектрограф с уникальными характеристиками обеспечивает спектральное разрешение до 0.006 нм.

В Confotec MR200 источником возбуждения является твердотельный He-Ne лазер с длиной волны 633 нм со спектральным разрешением ±0,5 см⁻¹. В процессе исследования мощность излучения лазера составляла 1.1 мВт, а время накопления сигнала 10 с.

§2.6. Метод исследования спектров оптического поглощения

Образцы для изучения спектров оптического поглощения скалывались от монокристаллического слитка с размерами $8 \times 5 \times (1 \div 2)$ мм³. Спектры оптического поглощения снимались на спектрофотометре «Лямбда 35» (Перкин Элмер) в диапазоне длин волн 190–1100 нм. При этом свет направлялся на образцы перпендикулярно слоям (параллельно кристаллографической оси *c*) [92].

Запрещенные зоны монокристаллов $TlInS_2$, $TlInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TlIn_1$. $_xCr_xS_2$ (x=0.01) определялись методом изучения оптических спектров поглощения по следующей формуле:

$$E = \frac{1237}{\lambda}$$

§2.7. Метод Ритвельда

Полученные данные на рентгеновском дифрактометре обрабатывались полнопрофильным методом Ритвельда [93]. При обработке экспериментальных результатов метод Ритвельда учитывает распределение рефлексов по углам рассеяния, интенсивность и форму пиков. В методе Ритвельда для обозначения *i*—той точки дифрактограммы вместо значения угла Брега 2 Θ_{5} используется индекс *i* и вводится уравнение

$$2\theta_i = 2\theta_0 + i \cdot \Delta 2\theta, \ i \in [0, \dots, N-1]$$
(2.2)

где $2\Theta_0$ – начальный угол съемки, $\Delta 2\Theta$ – шаг съемки, *i* – номер данной точки дифрактограммы, N – общее число точек. Тогда измеренная в точке *i* интенсивность *y* состоит из двух составляющих [93]:

$$y_i(\Im K C \Pi.) = y \, s_i \, (\Im K C \Pi.) + y \, b_i (\Im K C \Pi.),$$
 (2.3)

где y_i (эксп.) – наблюдаемая интенсивность в точке i, ys_i (эксп.) – интенсивность, определяемая структурой в точке i, $y b_i$ (эксп.) – интенсивность фона в точке *i*.

Тогда N дискретных значений интенсивности описываются с помощью некой модельной функции с количеством уточняемых параметров M (M<<N). Она определяется довольно сложным образом из модели прибора и модели кристаллической структуры [93].

$$y_i$$
(выч.) = y_i (прибор + структура)

Компоненты модельной функции, дающие вклад в расчетную интенсивность *y_{ci}* в точке *i* дифрактограммы, собственно и составляют базовое уравнение для уточнения структуры методом Ритвельда [93]:

$$y_{ci} = s \sum_{hkl} LP(2\theta_{hkl}) M_{hkl} |F_{hkl}|^2 F_{prof} (2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_{hkl} A + y_{bi}$$

$$(2.4)$$

где *s* - фактор шкалы,

 $LP(2\Theta_{hkl})$ - фактор Лоренца и поляризации в позиции рефлекса hkl,

 M_{hkl} - фактор повторяемости плоскости hkl,

 F_{prof} - профильная функция рефлекса *hkl* в точке *i*,

 $|F_{hkl}|^2$ - структурный фактор рефлекса *hkl*,

*P*_{hkl}- текстурный параметр плоскости hkl,

А - фактор поглощения,

*у*_{*bi*}- интенсивность фона в точке *i*.

Для оптимальной сходимости разность экспериментальной и вычисленной интенсивности минимизируем нелинейным методом наименьших квадратов:

 $\Sigma w_i (y_i - y_{ci})^2 \rightarrow min$, где w_i – весовой фактор в точке *i*.

Весовой фактор w_i представляется как обратная дисперсия (средне квадратичное отклонение) измеренной интенсивности в точке *i*, где статистическая ошибка отдельного измерения *y_i* (эксп.) считается подчиняющейся распределению Пуассона [93]:

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} = \frac{1}{y_i(obs)}; \qquad \sigma_i = \sqrt{y_i(obs)} = \sqrt{Z \cdot t}$$
(2.5)

где Z- число импульсов в секунду; *t*- время в точке *i*.

Усовершенствованный способ интерполяции определенных вручную точек фона используется в программе Fullprof (Rodriguez-Carvajal, 1993) [93]:

$$y_{bi,calc} = A y_{bi,obs} \cdot [(1+C) \cdot 2\Theta + D] + B$$

$$(2.6)$$

где *у_{bi,calc}* – рассчитанная интенсивность фона в точке *i*,

y_{bi,obs} – экспериментальная интенсивность фона в точке *i*, определенная вручную,

А, *В*, *С*, *D* – уточняемые параметры.

Рентгеновские пики имеют колоколообразную форму и для их аппроксимации необходимы функции, имеющие такую же форму. В методе Ритвельда используются несколько аналитических функций таких, как профильные функции $F_{prof}(2\Theta_i-2\Theta_k)$ для расчета модельной рентгенограммы [92].

Соответствие модельной и экспериментальной структуры объекта оценивается по R_B , R_w , R_F , R_{exp} , R_p .

Профильный фактор

$$R_p = \frac{\sum_{i} |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_{i} y_{io}}$$

Профильный взвешенный фактор

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_{i} w_{i} (y_{io} - y_{ic})^{2}}{\sum_{i} w_{i} y_{io}^{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Ожидаемый взвешенный профильный фактор

$$R_{\exp} = \left[\frac{N - P + C}{\sum_{i} w_{i} y_{iobs}^{2}}\right]^{\frac{1}{2}}$$

Статистические показатели χ^2

$$\chi_{\nu}^2 = \left[\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right]^2$$

Брэгговский фактор

$$R_{B} = \frac{\Sigma \left| I_{obs} - I_{calc} \right|}{\sum I_{obs}}$$

Структурный фактор

$$R_{F} = \frac{\Sigma \left| F_{obs} - F_{calc} \right|}{\sum F_{obs}}$$

Функция Гаусса

$$G = \frac{\sqrt{C_0}}{H_k \sqrt{\pi}} \exp\left[-\frac{C_0}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2\right]; C_0 = 4\ln 2$$

Функция Лоренца

$$L = \frac{2\sqrt{C_0}}{\pi H_k} \frac{1}{1 + \frac{C_0}{H_k^2} (2\theta_i - 2\theta_k)^2}; \quad C_0 = 4$$

Функция псевдо-Войта

 $pV = \eta L + (1 - \eta)G$

 $H_k = FWHM$ — ширина k — того пика на половине его высоты, 2 Θ_k — угол Брегга-Вульфа в максимальной точке k — того пика 2 Θ_i — текущий угол [93].

§ 2.8. Микротвердость по методу Виккерса

Известно, что микротвердость является одним из важных физических свойств материала, определающим во многом область его применения. Метод определения микротвердости предназначен для оценки твердости материалов очень малых объемов. Его применяют для измерения твердости мелких деталей, тонкой проволоки или ленты, тонких поверхностных слоев, покрытий и т. д.

В качестве индентора при измерении микротвердости, чаще всего, как и в случае определения твердости по Виккерсу, используют правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136°. Эта пирамида плавно вдавливается в образец при нагрузках 0.05–5 Н. Число микротвердости H_{μ} , МПа, определяется по формуле H_{μ} =1.854 \cdot 10⁵ *F*/*d*², где *F* - нагрузка, H; *d* – диагональ отпечатка, обычно 7–50 мкм; *d*²/1.854 – площадь боковой поверхности полученного пирамидального отпечатка [94–97].

Современный твердомер Micro-Vickers HVS-1000 Z способствует быстрому получению результатов. При нажатии кнопки после размещения образца на основании прибора значения твердости отображаются непосредственно на сенсорном экране. Благодаря цифровым очкам и системе расчета данных точность может достигать 0,01 мкм. Вместе с тестом на твердость с помощью оптической системы он позволяет наблюдать микроструктуру материала на четких изображениях. Твердость по Виккерсу может быть увеличена с испытательного усилия 10 г до 2 кг. Твердость и конверсионная твердость отображаются непосредственно на экране, нет необходимости проверять таблицу твердости. Твердомер Micro-Vickers HVS-1000 Z имеет возможность печати результатов на мини принтере.

Выводы по второй главе

1. На основе изучения фазовых диаграмм трехкомпонентного TlInS₂ и четырехкомпонентных систем TlInS_xSe_{2-x}, TlIn_{1-x}Cr_xS₂ в качестве объектов исследования выбраны TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0,01).

2. С целью определения элементного состава и изучения топографии поверхности монокристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x = 1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0,01) выбраны электронно-дисперсионная спектроскопия, сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) и атомно-словой микроскоп (АСМ), которые позволяют провести высокоточные измерения.

3. Рентгеноструктурный метод исследования кристаллической структуры и фазовых переходов выбран основным методом изучения структуры монокристаллов и поликристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0,01).

4. Структурный анализ рентгеноструктурных данных $TlInS_2$, $TlInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0,01) по методу Ритвельда с использованием программы FullProf, основанный на методе наименьших квадратов позволяет получить точную и полную информацию о структуре исследуемых образцов.

5. Исследование монокристаллов $TIInS_2$, $TIInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0,01) методом рамановской спектроскопии имеет ряд важных особенностей и позволяет определить изменение молекулярных колебаний и дополняет структурные исследования.

6. Для определения ширины запрещенной зоны, являющейся одним из основных электрофизических параметров полупроводников TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0,01) использован оптический метод, основанный на измерение спектров поглощения.

7. Исходя из актуальности изучения физико-механических свойств кристаллов до и после облучения электронами исследована микротведость монокристаллов $TIInS_2$, $TIInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0,01) с использованием метода Виккерса.

8. Для исследования влияния быстрых электронов на структуру и на свойства монокристаллов TllnS₂, TllnS_xSe_{2-x} (x=1) и Tlln_{1-x}Cr_xS₂ (x=0,01) использовался ускоритель электронов "Электроника У-003". Данный ускоритель позволяет облучать образцы при различных плотностях тока пучка. При этом с учетом плотности и размеров монокристаллов выбрана оптимальная энергия электронов.

ГЛАВА III. ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТЬ, СТРУКТУРУ И РАМАНОВСКИЙ СПЕКТР КРИСТАЛЛОВ TIInS₂, TIInS_xSe_{2-x} (x=1) и TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01)

§3.1. Влияние примесей Se и Cr на морфологию поверхности, кристаллическую структуру и колебательные состоянии TIInS₂

Для проведения исследования по выявлению влияния примесей Se и Cr на TlInS₂ необходимо, в первую очередь, изучить морфологию поверхности, кристаллическую структуру и колебательные состояния в TlInS₂.

На рис. 3.1.1 показан спектр элементного состава монокристалла $TlInS_2$, полученный методом электронно-дисперсионной спектроскопии, где видно, что в образце присутствуют Tl, In, и S, соответствующие исходной шихте.



Рис.3.1.1. Элементный состав TIInS₂

Из рис.3.1.2 видно, что на поверхности образца на расстоянии 8.52 µм присутствуют три высоких бугорка шероховатостей с максимальной высотой 107.11 нм и шириной 0.53 µм.



Рис.3.1.2. Состояние поверхности синтезированного TIInS₂ с указанными линиями (цветные) исследования шероховатости (*a*) и данные (b) о некоторых обнаруженных шероховатостях поверхности на отрезке G-H [46]

На рис.3.1.3 показана рентгенограмма монокристалла TlInS₂ (*a*) и некоторые ее участки (b,c,d) [46]. Проведенная обработка этой рентгенограммы в предположении образования моноклинной (пр.гр.P21/m; пр.гр.P), гексагональной (пр.гр.P6/mcc; пр.гр.Р6сс), моноклинной (пр.гр.C2/с), тетрагональной (пр.гр.I4/mcm), моноклинной (пр.гр.C2/m), триклинной (пр.гр.P1) и орторомбической (пр.гр.P2221) [26] фаз не дали полного соответствия ($R_{\rm b} = 3.98 \div R_{\rm F} = 2.76$ %).

Анализ рентгенограммы показал, ЧТО основные рефлексы на дифрактограмме соответствуют гексагональной структуре (пр.гр.Р6₃/mmc) с параметрами элементарной ячейки: a = b = 10 Å, c = 14.9218(5) Å (табл.3.1.1). Однако на рентгенограмме наряду с рефлексами, соответствующими гексагональной структуре (пр.гр.Р6₃/mmc), присутствуют дополнительные слабыми интенсивностями $2\Theta_{\rm b}=17.7560^{\circ}$, относительно отражения с 2Ө_Б=29.8560⁰, 2Ө_Б=42.2280⁰ и 2Ө_Б=69.1250⁰ (Рис.3.1.3).



Рис.3.1.3. Рентгенограмма TIInS₂ (*a*) и участки (b,c,d) рентгенограммы с рефлексами от моноклинной фазы (пр.гр.C2/с) [46]

С учетом недостаточной изученности фазовой диаграммы системы Tl-In-S, нами сделано предположение о присутствии в образце второй фазы. Выполненные расчеты показали, что рефлексы при $2\Theta_{\rm b} = 17.7560^{\circ}$, $2\Theta_{\rm b} = 29.8560^{\circ}$, $2\Theta_{\rm b} = 42.2280^{\circ}$ и $2\Theta_{\rm b} = 69.1250^{\circ}$ соответствуют моноклинной структуре (пр.гр.C2/с). Таким образом, исходный образец TlInS₂ является двухфазным с гексагональной (пр.гр.P6₃/mmc) и моноклинной (пр.гр.C2/с) элементарными ячейками (рис.3.1.4, 3.1.5).



Рис.3.1.4. Гексагональная кристаллическая структура TIInS₂ (пр.гр.Р6₃/mmc)



Рис.3.1.5. Моноклинная кристаллическая структура TIInS₂ (пр.гр.C2/с)

В табл.3.1.1 приведены результаты расчета позиций и координат атомов образца TlInS₂ в гексагональной структуре (пр.гр. P6₃/mmc). Видно, что атомы серы смещены (z=0.1136) из идеального положения (0.1250).

Таблица 3.1.1

		Коор	одинаты ат	Тепловой фактор	
N⁰	Атомы	Х	У	Z	В
1	S	0.3333	0.6667	0.1136	0.121
2	In1	0.3333	0.6667	0.7500	0.110
3	T1	0.0000	0.0000	0.0000	0.355
4	In2	0.0000	0.0000	0.2500	0.379

Позиции и координаты атомов образца TIInS₂ в пр.гр. Р6₃/mmc

Исследованный в настоящей работе монокристалл TlInS₂ является высококристалличным, о чем свидетельствует четкое расщепление рефлекса (004) при $2\Theta_{\rm b}=23.7804^{0}$ на два рефлекса Cu-K_{a1} и Cu-K_{a2} излучений. Также, в отличие от результатов в работах [14,17,26] на рентгенограмме исходного образца обнаружены новые рефлексы при $2\Theta_{\rm b}=17.7560^{0}$, $2\Theta_{\rm b}=29.8560^{0}$, $2\Theta_{\rm b}=42.2280^{0}$ и $2\Theta_{\rm b}=69.1250^{0}$.

Существование в исходном образце моноклинной фазы (пр.гр.С2/с) и рефлексов гексагональной фазы (пр.гр. $P6_3$ /mmc) свидетельствует о том, что скорее всего образование различных типов структур в TlInS₂ зависит от режима синтеза и охлаждения образца. Это подтверждается также данными авторов [31,44], где на рентгенограмме TlInS₂ обнаружены политипы моноклинной фазы [44] и гексагональная фаза (пр.гр. $P6_3$ /mmc) с тремя политипами моноклинной фазы (пр.гр.C2/c) [31].

Для получения более полной информации о структуре, а также для выяснения стойкости структуры к внешнему фактору, а точнее давлению, монокристалл $TlInS_2$ был измельчен и проведено структурное исследование (Рис.3.1.6).



Рис.3.1.6. Рентгенограмма порошка TIInS₂: I – экспериментальные и расчетные данные; II – Брэгговские отражения; III – разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными

Расшифрока структуры образца показала, что рентгенограмма соответствует моноклинной фазе (пр.гр.С2/с) с параметрами элементарной

ячейки: *a* =10.926 Å; b =10.938 Å; c = 15.208 Å. Размер области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей, соответствующий средним размерам кристаллитов, определялся по ширине дифракционных рефлексов [98]. Для расчета размера кристаллитов выбрали рефлекс с $2\theta_{\rm b}$ =23.8327⁰ и рассчитали значение полной ширины на полувысоте (FWHM). Для этого использовали формулу Шеррера [99-100]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_S \cos\theta}$$

Расчеты показали, что средний размер кристаллитов исходного образца порошка TlInS₂ составляет d = 54.7 нм.

Рамановский спектр монокристалла TlInS₂, приведеный на рис.3.1.7, содержит шесть пиков с различными интенсивностями. Анализ асимметричности формы самого интенсивного пика подгонкой Гауссианом свидетельствует о том, что он состоит из двух пиков с 280 и 290 см⁻¹.



Рис.3.1.7. Спектры рамановского рассеяния исходного TIInS₂ [46]

Когда в состав кристаллов TlInS₂ вводится определенная примесь, характеристики кристалла изменяются.

На рис. 3.1.8 показан спектр элементного состава монокристалла TlInS_xSe_{2-x}(x=1) [98], полученный методом электронно-дисперсионной

спектроскопии, откуда видно, что в образце присутствуют Tl, In, S и Se, соответствующие исходной шихте.



Рис.3.1.8. Элементный состав TIInS_xSe_{2-x} (x=1) [98]

При этом на рисунке поверхности, отснятой на сканирующем зондовом микроскопе, приведенной на рис.3.1.9, видно, что на расстоянии 3.74 мкм (отрезок E-F) присутствуют три высоких бугорка шероховатостей с максимальной высотой 9.12 нм и шириной 0.17 мкм, тогда как на поверхности беспримесных образцов на расстоянии 8.52 мкм присутствуют три высоких бугорка шероховатостей с максимальной высотой 107.11 нм и шириной 0.53 мкм (см.на рис 3.1.7). Хотя при замене в составе кристалла половины атомов S на атомы Se происходит увеличение количества бугорков, однако максимальные высоты и ширины бугорков уменьшаются, т.е. поверхность кристаллов становится более гладкой.



Рис.3.1.9. Состояние поверхности исходного монокристалла TIInS_xSe_{2-x} (x=1)с указанными линиями (цветные) исследования шероховатости (*a*) и данные (b) о некоторых обнаруженных шероховатостях поверхности на отрезке A-B;C-D;E-F;G–H [98].

Характерные спектры рентгеновской дифракции кристаллов TlInS_xSe_{2-x} (x=1) показаны на рис. 3.1.10. Рентгенодифракционные данные обрабатывались в предположении образования моноклинной структуры (пр.гр.C2/с) в кристаллах TlInS_xSe_{2-x} (x=1), что подтвердилось полученными расчетными результатами. Установлено, что моноклинной элементарной ячейке соответствуют следующие параметры: a=1.1566 нм, b=1.1223 нм, c=1.5319 нм и $\beta=100.21^{0}$.



Рис.3.1.10. Рентгенограмма монокристалла TIInS_xSe_{2-x} (x=1), облученного электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см²: I –

экспериментальные и расчетные данные; II – Брэгговские отражения; III – разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными [98]

Для получения относительно полной информации о структуре и сравнения структурных данных монокристалла и порошкообразного образца TlInS_xSe_{2-x} (x=1)проводилось рентгенодифракционное исследование порошкообразного образца TlInS_xSe_{2-x} (x=1), результаты сопоставлялись с рентгенодифракционными характеристиками монокристалла (Рис.3.1.11). Видно, что в интервале Брэгговских углов рассеяния 20_Б=10⁰-60⁰ (Рис.3.1.11) достаточное количество рефлексов, которые позволяют присутствует получить полноценную информацию о структурных характеристиках образца. Обработка польнопрофильным методом данных рентгенодифракционного исследования образца порошка TlInS_xSe_{2-x} (x=1) показала, что образец, так же как монокристалл TlInS_xSe_{2-x} (x=1), имеет моноклинную элементарную ячейку (пр.гр.C2/c) со следующими параметрами решетки: a = 1.1109 нм, b = 1.1126 нм, с = 1.535 нм, β = 100.69⁰ ипозициями, координатами атомов в элементарной ячейке (Табл.3.1.2).



Рис.3.1.11. Рентгенограмма исходного порошкообразного TIInS_xSe_{2-x} (x=1): I – экспериментальные и расчетные данные; II – Брэгговские отражения; III – разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными [98]

Необходимо отметить, что атомы S и Se, находящиеся в одинаковых позициях кристаллической решетки, в идеальном случае имеют одинаковые координаты. Однако, как показывают настоящие расчеты, координаты атомов S и Se, а также значения тепловых факторов отличаются. Например, если атомы серы, находящиеся в позициях S(4) имеют координаты x = 0.0344, y = 0.3415, z = 0.8576, тогда атомы селена, замещающие атомы серы в тех же позициях, имеют координаты x = 0.0344, y = 0.3415, z = 0.7985. В позиция x = 0.0344, y = 0.3415, z = 0.7985. В позиция S(5) атом серы имеет координаты по оси z = 0.8742, а координата атома Se(10) равна z = 0.7985, или же, координаты атома S(8) равны x = 0.0000, y = 0.4182, z = 0.8547 (Табл.3.1.2).

Позиции и координаты атомов исходного TIInS_xSe_{2-x} (x=1) в пр.гр. С2/с

[98].

-							
N⁰	Атомы	Координаты атомов			Тепловой фактор		
		x/a	y/b	z/c	В		
1	Tl(0)	0.0424	0.1905	0.5014	0.8952		
2	Tl(1)	0.2319	0.4332	0.5045	0.8952		
3	In(2)	0.1137	0.1913	0.7451	0.8710		
4	In(3)	0.1802	0.4556	0.7841	0.8710		
5	S(4)	0.0344	0.3415	0.8576	0.8670		
6	S(5)	0.1673	0.0617	0.8742	0.5130		
7	S(6)	0.1225	0.2969	0.8147	0.6568		
8	S(7)	0.0000	0.0125	0.8654	0.3696		
9	S(8)	0.0000	0.4182	0.7982	0.1489		
10	Se(9)	0.0344	0.3415	0.7985	0.8343		
11	Se(10)	0.1673	0.0617	0.8158	0.8723		
12	Se(11)	0.1225	0.2969	0.8547	0.4496		
13	Se(12)	0.0000	0.0125	0.8247	0.6791		
14	Se(13)	0.0000	0.4182	0.8547	0.6451		

Размер области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновских лучей, соответствующий средним размерам кристаллитов, определялся по ширине дифракционных рефлексов. Для расчета размера кристаллитов выбрали рефлекс с 20_Б=23.6004⁰ и рассчитали значение полной ширины на полувысоте (FWHM). Для этого использовали формулу Шеррера [99-100]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_s \cos\theta}$$

Расчеты показали, что средний размер кристаллитов исходного образца порошка TlInS_xSe_{2-x} (x=1) составляет d = 56.5 нм.

Результаты исследования Рамановской спектроскопии исходного кристалла TlInS_xSe_{2-x} (x=1) приведены на рис.3.1.12.



Рис.3.1.12. Спектры рамановского рассеяния исходного TIInS_xSe_{2-x} (x=1) [98]

Из Рис.3.1.12 видно, что хотя в спектрах рамановского рассеяния кристалла TIInS_xSe_{2-x} (x=1), как и в спектрах TIInS₂, имеются шесть пиков, однако их частоты отличаются от данных в работе [46]. Пик при 186 см⁻¹ ассиметричен и состоит из трех пиков. Расчёты ширины пика на полувысоте по функции Гаусса показали, что центр пика соответствует 186 см⁻¹. Сопоставление частот колебаний кристаллов показывает, что частоты колебания подобных колебательных групп в кристаллах TIInS_xSe_{2-x} (x=1) в среднем на 10-15 см⁻¹ смещены в низкочастотную сторону, что свидетельствуют об изменении внутримолекулярных и межмолекулярных сил связи при замене ионов S ионами Se, отличающимися атомными весами и значениями ковалентных радиусов.

На рис. 3.1.13 показан спектр элементного состава монокристалла TlIn₁. _xCr_xS₂ (x=0.01), полученный методом электронно-дисперсионной спектроскопии, откуда видно, что в образце присутствуют Tl, In, S и Cr, соответствующие исходной шихте.



Рис.3.1.13. Элементный состав TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01)

Измерения показали, что максимальное значение среднего арифметического отклонения профиля исходного кристалла $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01) составляет R_a =5.4 нм, высота средней шероховатости R_z =72.0 нм (рис.3.1.14).



Рис.3.1.14. Шероховатость поверхности монокристалла TIIn_{1-x}Cr_xS₂ x=0.01 [101]

Рентгенограмма исходного монокристалла $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01) приведена на рис.3.1.15. Обработка рентгенограммы показала, что исходный монокристалл имеет гексагональную (пр.гр.Р6₃/mmc) структуру с параметрами элементарной ячейки *a*= 3.958 Å, b= 3.958 Å, c= 14.922 Å, а координаты атомов и тепловые факторы приведены в Таблице 3.1.3.



Рис.3.1.15. Рентгенограмма монокристалла TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01): I – экспериментальные и расчетные данные; II – Брэгговские отражения; III – разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными [101]

Таблица 3.1.3

Позиции и координаты атомов монокристалла TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) в пр.гр. Р6₃/mmc

N⁰	Атомы	Коор	одинаты ат	Тепловой фактор	
		X	У	Z	В
1	T10	0.3333	0.6667	0.2500	0.669
2	In1	0.0000	0.0000	0.0000	0.878
3	S2	0.3333	0.6666	0.9037	0.913
4	Cr3	0.0000	0.0000	0.0000	0.132

Рентгенограмма исходного порошкообразного $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01), приведенная на рис.3.1.16, была обработана в предположении образования гексагональной структуры (пр.гр.Р6₃/mmc). Однако, Брэговский фактор недостоверности экспериментальных результатов для предлагаемой гексагональной структуры был высоким – $R_5 = 2.15\%$.



Рис.3.1.16. Рентгенограмма порошка TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01): I – экспериментальные и расчетные данные; II – Брэгговские отражения; III – разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными [101]

Расчеты рентгенограммы в предположении образования моноклинной элементарной ячейки, также как и в TlnS₂, показали образование в порошкообразном Tlln_{1-x}Cr_xS₂ такой же моноклинной фазы, с пространственной группой C2/с и параметрами элементарной ячейки a=10.864 Å, b=10.948 Å, c=15.151 Å. Моноклинная кристаллическая структура кристалла показана на рис.3.1.17.


Рис.3.1.17. Кристаллическая структура TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) (моноклинная структура пр.гр.С2/с) [101]

Размер области когерентного рассеяния рентгеновских лучей, соответствующий средним размерам кристаллитов, определялся по ширине дифракционных рефлексов порошкообразного образца. Для определения размера кристаллитов выбран рефлекс с $2\theta_{\rm b}=23.8064^{\circ}$ и рассчитано значение полной ширины на полувысоте.

Расчеты показали, что средний размер кристаллитов исходного порошкообразного образца $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01) составляет d = 36.87 нм.

Спектр рамановского рассеяния исходного необлученного образца TlIn₁. _xCr_xS₂ (x=0.01) показан на рис.3.1.18. Максимумы частот колебаний совпадают с частотами колебания нелегированного необлученного кристалла TlInS₂, только интенсивности колебания легированного образца несколько меньше и пики более узкие. Известно, что эти высокочастотные полосы комбинационного рассеяния TlInS₂ соответствуют «внутримолекулярным» колебаниям сравнительно жестких тетраэдрических структурных групп In₄S₁₀, связанных ионно-ковалентными связями с атомами Tl, расположенными в пустотах между ними [15,102].



Рис.3.1.18. Спектры рамановского рассеяния исходного TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01)

В области <100 см⁻¹ наблюдаются несколько новых более низко частотных полос колебаний. Так как при легировании атомы хрома входят вместо атомов индия, то полосы в области <100 см⁻¹, возможно, связаны с трансляционными колебаниями, обусловленными более слабыми взаимодействиями для связей между тетраэдрами Cr_4S_{10} и ионными силами, связывающими Tl⁺ с ионами CrS_2^- [15,30,102].

3.2. Влияние ускоренных электронов на поверхность, структуру и рамановские спектры нелегированных и легированных атомами Se и Cr TIInS₂

В предыдущем разделе было показано, что при легировании кристалла TlInS₂ атомами Se и Cr происходит увеличение количества бугорков, однако легирование приводит к уменьшению максимальной высоты и общей ширины

бугорков, т.е. поверхности легированных кристаллов становятся более гладкими. В настоящем разделе рассмотрим влияние облучения ускоренными электронами на поверхность, структуру и рамановский спектр нелегированных и легированных монокристаллов TllnS₂.

После облучения кристалла TlInS₂ флюенсом электронов $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² максимальная высота бугорков равнялась 234.03 нм, а максимальная ширина 1.49 µм на отрезке E-F длиной 7.17 µм (Рис.3.2.1). Видно, что ширина бугорка шероховатостей увеличилась по сравнению с исходным. Например, максимальная ширина бугорка в исследованных четырех направлениях (в общей сложности 16 пиков) с общей длиной 30 µм была 0.83 µм, а в облученном (в общей сложности 16 пиков) максимальная ширина равна 1.49 µм. Еще одной особенностью результата облучения TlInS₂ является то, что высота бугорка выросла от 39.63 нм в исходном до 234.03 нм в облученном образце.



Рис.3.2.1. Состояние поверхности облученного электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² образца TIInS₂ с указанными линиями (цветные) исследования шероховатости (*a*) и данные (b) о некоторых обнаруженных шероховатостях поверхности на отрезке E-F [46]

Таким образом, исследование поверхности монокристалла TlInS₂ сканирующим зондовым микроскопом показало, что облучение электронами приводит к увеличению ширины и высоты бугорков.

Рентгенографические исследования и расчеты рентгенограмм кристаллов TIInS₂, облученых электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см², показали присутствие рефлексов, соответствующих гексагональной структуре (пр.гр. P6₃/mmc) (Puc.3.2.2. (*a*, b, c, d)) и отсутствие рефлексов второй фазы (пр.гр.C2/с), обнаруженных в исходном образце (Puc.3.2.2. (d)). Наблюдается смещение рефлексов в сторону больших углов, более заметное искажение первого рефлекса с $2\Theta_{\rm b}$ =11.9060⁰ и увеличение интенсивности рефлексов (Puc.3.2.2) по сравнению с исходным образцом.



Рис.3.2.2. Участки рентгенограмм (a,b,c,d) TIInS₂ до (сплошная синяя) и после облучения электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² (точки красные) [46]

Из рис.3.2.2 видно, что в облученном TlInS₂ более заметно выражено искажение не только первого рефлекса (*a*), но и наблюдается более четкое расщепление Cu-K_{a1} и Cu-K_{a2} излучений (b, c). Форма пиков после радиационной обработки стала симметричной и узкой, а также отсутствуют рефлексы при $2\Theta_{\rm b}$ =17.7560⁰ (Puc.3.2.2(d)), $2\Theta_{\rm b}$ =29.8560⁰, $2\Theta_{\rm b}$ = 42.2280⁰ и $2\Theta_{\rm b}$ = 69.1250⁰. Расшифровка структуры облученного электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² TlInS₂ показала, что все рефлексы соответствуют моноклинной структуре (пр.гр.C2/с). Это, наряду с вышеуказанным, свидетельствует о том, что облучение электронами способствует увеличению кристалличности и образованию однофазного состояния образца. Одним из важных моментов является и то, что после облучения TlInS₂ значение координат атомов серы z=0.1207 (Табл.3.2.1) отличается от исходного (z=0.1136) (Табл.3.1.1).

Таблица 3.2.1

Позиции и координаты атомов после электронного облучения образца TIInS₂ в пр.гр. Р6₃/mmc

		Коор	одинаты ат	Тепловой фактор	
N⁰	Атомы	Х	У	Z	В
1	S	0.3333	0.6667	0.1207	0.121
2	In1	0.3333	0.6667	0.7500	0.110
3	T1	0.0000	0.0000	0.0000	0.355
4	In2	0.0000	0.0000	0.2500	0.379

Результаты рентгеновского исследования кристалла TlInS₂ в виде порошка после облучения электронами следующие: a = 10.88 Å, b = 10.95 Å, c = 15.18 Å и $\beta = 100.63^{\circ}$ моноклинная структура (пр.гр.C2/c) на (рис.3.2.3), и средний размер кристаллитов 114.32 нм.



Рис.3.2.3. Рентгенограмма облученного электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² порошкообразного TIInS₂: I – экспериментальные и расчетные данные; II – Брэгговские отражения; III – разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными

Рамановский спектр кристалла $TlInS_2$ после электронного облучения флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² приведен на рис. 3.2.4.



Рис.3.2.4. Спектры рамановского рассеяния TIInS₂, облученного электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² [46]

Измеренные рамановские спектры облученных электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² образца TlInS₂ показали (Рис.3.2.4), что интенсивности шести пиков, имеющихся в исходном не облученном образце, уменьшились по сравнению с исходными. Также центры двух пиков (110 см⁻¹, 135 см⁻¹) по сравнению с аналогичными пиками исходного образца сместились в область больших частот (смещений), а пики с 172 см⁻¹, 291 см⁻¹ и 344 см⁻¹ не изменились. После облучения образца электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² на спектрах рамановского рассеяния обнаружены новые пики при 204 и 224 см⁻¹ со слабыми интенсивностями.

Уменьшение интенсивности рамановских спектров при облучении быстрыми электронами может быть обусловлено нарушением правил отбора для рамановского рассеяния из-за разрыва связей, изменением оптических свойств материала, что может привести к росту коэффициента поглощения на длине волны возбуждения [103]. Возникающая поверхностная шероховатость в области облучения может привести к росту рассеяния и не попадания луча в объектив [103].

В отличие от [46], в данной работе в необлученном образце расшифрована вторая фаза и установлен переход из двухфазного состояния в однофазное при легировании или облучении материала, определены структурные характеристики и показано, что при облучении структура кристаллов стремится в идеальное состояние. Это явление объясняется эффектом малых доз с привлечением механизма «радиационной тряски».

Ранее, изучение воздействия гамма-излучения на свойства материалов (сплавов и полупроводников) показало существование эффекта малых доз ($D = 10^3 - 10^5$ P), при котором происходит упорядочение структуры, улучшение физических свойств материалов [104]. В частности, уменьшение дефектов в кристалле приводит к повышению проводимости [104], увеличению времени жизни неосновных носителей заряда в облученных кремниевых диодных структурах [105]. Установлена радиационная стойкость пористого кремния воздействию Ar⁺, выяснена природа фотолюминесценции (ФЛ) и зависимости

79

фотолюминесценции от интенсивности облучения [106]. На основании измерений и сравнения с монокристаллическим Si установлено различие, что связано, видимо, с развитой поверхностью пористого кремния и возможностью стока и аннигиляции дефектов [103].

Описаны эффекты влияния гамма-радиации на структуру пористого кремния, которые выражаются в уменьшении пористости [107] и снижении дефектности мезопористого кремния, повышении его стабильности и создании возможности управления зарядовыми состояниями с долговременной памятью переключенного состояния [108].

Эффект увеличения фотопроводимости кристаллов при термической обработке и облучении малыми дозами электронов и нейтронов был обнаружен также в кристаллах TlInSe₂ [109,110].

Исследовано влияние гамма-излучения малых экспозиционных доз (5-40 кР) на электрические характеристики структур на основе слоя мезопористого кремния (SiMP). Показано, что в структуре Al/SiMP/p-Si/Al воздействие гамма-квантов приводит к возрастанию проводимости слоя SiMP, смещению уровня Ферми, изменению концентрации ловушек. Обнаружена долговременная память стабильного переключенного состояния в области гистерезиса *I-V* -характеристики, управляемая дозой излучения.

Для объяснения эффекта малых доз предлагались различные механизмы [111-113], в том числе с участием неустойчивых пар радиационных дефектов. Известно, что неустойчивые пары дефектов во время облучения образуются с частотой на 1-2 порядка больше, чем устойчивые дефекты, и поэтому успевают оказать существенное влияние на процессы радиационностимулированной миграции точечных дефектов, фазовые превращения и общую эволюцию радиационных повреждений. Как на одно из характерных явлений, связанных с неустойчивыми радиационными дефектами, можно указать на "радиационную тряску" кристалла, которая похожа по своим последствиям на влияние повышенной температуры. Однако отличие "радиационной тряски" от термических флуктуаций является их более ярким выражением [112,113]. Например, в работах [114,115] показано, что при облучении образцов импульсными пучками электронов при высоких температурах (более 700 К) в ионных кристаллах KBr и LiF значение коэффициента диффузии увеличивается в 10-10³ раз по сравнению с коэффициентом термической диффузии.

Суть механизма «радиационной тряски» заключается в том, что при создании и аннигиляции френкелевских пар радиационных дефектов, в результате происходящего при этом локального изменения объема в кристалле, возникают волны упругих напряжений. Взаимодействие этих волн дефектами существующими точечными может приводить С К безактивационной миграции междоузельных атомов, влиять на вероятность безызлучательных процессов в центрах свечения и т. п. [112]. Таким образом, явление «радиационной тряски» обусловлено взаимодействием волны напряжений, возникающей при аннигиляции компонентов упругих короткоживущей («мерцающей») френкелевской пары, с локальными центрами в кристаллах. Теоретические оценки показывают, что радиационная тряска должна проявляться как в упорядоченных [112,116], так и структурнонеупорядоченных [117] веществах.

Реальность этого механизма была подтверждена результатами вычислительных [118,119] и реальных физических экспериментов [120-121].

Как было отмечено выше, на поверхности легированного монокристалла TlInS_xSe_{2-x} (x=1) на расстоянии 3.74 мкм (отрезок E-F) обнаружены три высоких бугорка шероховатостей с максимальной высотой 9.12 нм и шириной 0.17 мкм. Облучение этого образца электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² приводит к увеличению максимальной высоты бугорка до 223.10 нм, а максимальная ширина достигла 0.75 мкм на отрезке A-B, длиной 5.89 мкм (Рис.3.2.5).

Максимальная ширина бугорков в исследованных четырех направлениях с общей длиной 15.69 мкм была 0.62 мкм, а в облученном электронами флюенсом 2.10¹⁷ эл/см² максимальная ширина равна 0.75 мкм

(отрезок A-B). Таким образом, исследование поверхности монокристалла TlInS_xSe_{2-x} (x=1) сканирующим зондовым микроскопом показало, что облучение электронами приводит к увеличению и ширины, и высоты бугорков.



Рис.3.2.5. Состояние поверхности облученного TIInS_xSe_{2-x} (x=1) с указанными линиями (цветные) исследования шероховатости (*a*) и данные (b) о некоторых обнаруженных шероховатостях поверхности на отрезках A-B; C-D; E-F; G–H [98].

После облучения монокристалла TlInS_xSe_{2-x} (x=1) электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² последующее рентгенодифракционное исследование (Рис.3.2.6.) свидетельствует о сохранении исходной моноклинной структуры (пр.гр. C2/с) с параметрами элементарной ячейки: *a* =1.0969 нм, b =1.106 нм, с =1.5327 нм и β = 100.47⁰.





После облучения порошкообразного образца $TIInS_xSe_{2-x}$ (x=1) электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² проводилось рентгеноструктурное исследование (Рис.3.2.7).



Рис.3.2.7.Рентгенограмма облученного электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² порошкообразного TIInS_xSe_{2-x} (x=1): I – экспериментальные и расчетные данные; II – Брэгговские отражения; III – разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными [98]

Расчеты данных рентгеноструктурного исследования показали, что образец имеет моноклинную структуру (пр.гр.С2/с) (Рис.3.2.6) с параметрами a=1.1115 нм, b=1.1128 нм, c=1.5359 нм и $\beta=100.72^{\circ}$ позиции, координаты атомов облученного TlInS_xSe_{2-x} (x=1) приведены в Табл.3.2.1.

Из таблицы 3.2.2 видно, что координаты атомов S и Se соответствующих позиций одинаковы, однако тепловые факторы отличаются. Значения, характеризующие соответствие модельной и экспериментальной данных $R_B=2.78$, $R_F=2.05$ и $\chi^2=3.45$. Элементарная ячейка TlInS_xSe_{2-x} (x=1) с моноклинной структурой приведена на рис.3.2.8. После облучения образца ускоренными электронами с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² средний размер кристаллита увеличился до d = 65 нм.

Таблица 3.2.2

№	Атомы	Коо	рдинаты а	Тепловой фактор	
		x/a	y/b	z/c	В
1	T1(0)	0.0424	0.1905	0.3959	0.64
2	Tl(1)	0.2319	0.4332	0.1078	0.74
3	In(2)	0.1137	0.1913	0.6273	0.95
4	In(3)	0.1802	0.4556	0.8486	0.93
5	S(4)	0.0344	0.3415	0.8886	0.93
6	S(5)	0.1673	0.0617	0.6149	0.03
7	S(6)	0.1225	0.2969	0.3634	0.86
8	S(7)	0.0000	0.0125	0.7500	0.39
9	S(8)	0.0000	0.4182	0.2500	0.15
10	Se(9)	0.0344	0.3415	0.8885	0.68
11	Se(10)	0.1673	0.0617	0.6149	0.69
12	Se(11)	0.1225	0.2969	0.3634	0.36
13	Se(12)	0.0000	0.0125	0.7500	0.32
14	Se(13)	0.0000	0.4182	0.2500	0.35

Позиции и координаты атомов облученного TIInS_xSe_{2-x} (x=1) в пр.гр.С2/с

Таким образом, из результатов исследования следует, что замещение части атомов S атомами Se способствует образованию однофазного состояния с моноклинной структурой (пр.гр.C2/с).

Результаты исследования Рамановской спектроскопии исходного облученного кристалла TlInS_xSe_{2-x} (x=1) приведены на рис.3.2.9.



Рис.3.2.8. Кристаллическая структура TIInS_xSe_{2-x} (x=1) (моноклинная структура пр.гр.C2/с) [98].



Рис.3.2.9. Спектры рамановского рассеяния TIInS_xSe_{2-x} (x=1), облученного электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² [98]

было отмечено, высокочастотные полосы комбинационного Как TlInS₂ рассеяния соответствуют «внутримолекулярным» колебаниям сравнительно жестких тетраэдрических структурных групп In₄S₁₀, связанных ионно-ковалентными связями с атомами Tl, расположенными в пустотах между ними [15,102]. Между тем, более низкочастотные полосы соответствуют трансляционным колебаниям, обусловленным более слабыми взаимодействиями для связей между тетраэдрами In₄S₁₀ и ионными силами, связывающими Tl^+ с ионами InS_2^- [15,30,102]. Необходимо отметить, что некоторые результаты по рамановскому рассеянию в TlInS_xSe_{2-x} (x=1), полученные в настоящей работе, совпадают с данными [70]. Например, в обеих (нашей и [70]) работах присутствуют рамановские пики при 109, 122, 185, 277 см⁻¹ с очень небольшими смещениями, однако интенсивности рамановских пиков в $TlInS_xSe_{2-x}$ (x=1)с 277, 123 см⁻¹ отличаются от интенсивностей аналогичных пиков в [70]. По [69] замещение части атомов серы атомами селена способствует смещению рамановских пиков в TlInS₂ с 347.1, 292.2 и 281 см⁻¹ на 309, 279 и 270.7 см⁻¹ в монокристалле TlInS_{0.5}Se_{1.5}. Важной особенностью результатов рамановской спектроскопии TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlInS₂ является их кардинальное отличие, связанное с различием их структур, энергии связей и колебаниями атомов.



Рис.3.2.10. Топография поверхности монокристалла TIIn_{1-x}Cr_xS₂ с x=0.01: *а*-исходный образец; *b*- облученный дозой 2·10¹⁷ эл/см² [101].

Изучение влияния радиации на шероховатость поверхности $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01) показало, что при воздействии ускоренных электронов поверхность становится более шераховатой: увеличиваются и ширина, и высота бугорков (Рис.3.2.10, 3.2.11).

После облучения монокристалла TlIn_{1-x}Cr_xS₂ с x=0.01 электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² максимальное значение среднего арифметического отклонения профиля составляет R_a=25.2 нм и высота средней шероховатости R_z=152.9 нм.



Рис.3.2.11. Шероховатость поверхности монокристалла TIIn_{1-x}Cr_xS₂ с x=0.01 после облучения электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² [101]

Расчеты рентгенограмм показали, что параметры элементарной ячейки монокристалла TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) после облучения электронами с энергией 2 МэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см²составляют: a= 3.852 Å, b= 3.852 Å, c= 14.911 Å и α =90⁰, β =90⁰, γ =120⁰. Полученные результаты свидетельствуют о том, что объем элементарной ячейки монокристалла TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) после облучения электронами незначительно уменьшился, т.е. введение Cr в количестве 0.01 моль% слабо влияет на параметры кристаллической решетки матрицы TlInS₂. Полученные кристаллографические данные для монокристалла TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) согласуются с данными [14].



Рис.3.2.12. Рентгенограмма облученного электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² порошкообразного ТПп_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01): І – экспериментальные и расчетные данные; П – Брэгговские отражения; ПІ – разностная кривая между экспериментальными и расчетными данными [101]

Результаты расчета рентгенограммы облученного электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² порошкообразного TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) показали, что кристаллическая структура сохранилась, т.е. соответствует моноклинной структуре (пр.гр.C2/с) (Рис.3.2.14).

Расчеты показали, что средний размер кристаллитов исходного порошкообразного образца $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01) составляет d = 36.87 нм. После облучения образца ускоренными электронами с флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² средний размер кристаллитов увеличился до d = 41.76 нм.

Однако, координаты атомов, а также параметры элементарной ячейки по сравнению с исходной изменились (см. таблицу 3.2.3).

Позиции и координаты атомов облученного порошка Tlln_{1-x}Cr_xS₂

N⁰	Атомы	Коор	одинаты ат	Тепловой фактор	
		x/a	y/b	z/c	В
1	T1(0)	0.0310	0.1874	0.3828	0.84
2	Tl(1)	0.2142	0.4416	0.1195	0.91
3	In(2)	0.0998	0.1886	0.6550	0.95
4	In(3)	0.1497	0.4378	0.8451	0.85
5	Cr(4)	0.0998	0.1886	0.6550	0.15
6	Cr(5)	0.1497	0.4378	0.8451	0.13
7	S(6)	0.0482	0.3150	0.9447	0.31
8	S(7)	0.1990	0.0624	0.5554	0.02
9	S(8)	0.2392	0.1870	0.2504	0.29
10	S(9)	0.0000	0.0523	0.7500	0.67
11	S(10)	0.0000	0.4267	0.2500	0.50

(x=0.01) в моноклинной структуре (пр.гр.С2/с)

В отличие от TlInS_xSe_{2-x} (x=1) при облучении электронами кристаллов TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) рамановские спектры не претерпевают никаких изменений (рис.3.2.13).

Необходимо отметить, что экспериментальные данные о морфологии поверхности кристаллов $TIInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01) до и после облучения электронами в литературе отсутствуют.

TlInS₂ имеет по данным в работах [14, 15, 17, 18, 24, 122] различные структуры, структурные состояния, что, скорее всего, связано с особенностями синтеза, отжига и охлаждения образца.



Рис.3.2.13. Спектры рамановского рассеяния TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01), облученного электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см²

Замещение части атомов серы атомами селена, а также части атомов индия атомами хрома в TlInS₂ стимулирует образование однофазного состояния с моноклинной фазой в TlInS_xSe_{2-x} (x=1). Параметры элементарной ячейки $TlInS_xSe_{2-x}$ (x=1), определенные в настоящей работе и в [20], отличаются, что, вероятно, связано с режимом выращивания образца. Однако существует и общая тенденция в TlInS₂ и TlInS_xSe_{2-x} (x=1), заключающаяся в смещении атомов серы и селена после облучения электронами флюенсом 2·10¹⁷эл/см² в направлении к идеальному положению, причем атомы серы и селена имеют одинаковое значение координат. Еще одной общностью для $TlInS_2$, $TlInS_xSe_{2-x}$ (x=1) и $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01) является то, что во всех трех случаях после облучения электронами ширина рефлексов уменьшается, что свидетельствует об увеличении размера кристаллитов. Различием, кроме исходных структурных параметров элементарной ячейки (хотя использовался один и тот же образец в виде монокристалла и в виде порошка) монокристалла и порошкообразного TlInS_xSe_{2-x} (x=1) является то, что в монокристалле параметр ячейки а уменьшается от а=1.1566 нм до а=1.0969 нм, а в порошкообразном установлено слабое увеличение от *a*=1.1109 нм до *a*=1.1115 нм после облучения электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см².

Параметр элементарной ячейки b в монокристалле после облучения уменьшается, а в порошкообразном образце почти не изменился, параметр c в обоих образцах увеличивается после облучения их электронами.

Ранее было установлено, что исходный монокристалл TlInS₂ является двухфазным с гексагональной (пр.гр.Р6₃/mmc) и моноклинной (пр.гр.С2/с) фазами [46]. Среднее арифметическое отклонение профиля исходного кристалла TlInS₂ $R_a = 19.8$ нм, средняя максимальная высота пика $R_z = 387.6$ нм. Порошкообразный TlInS₂ с моноклинной (пр.гр.С2/с) структурой имеет параметры: a = 10.92 Å, b = 10.93 Å, c = 15.2 Å, $\beta = 100.66^{\circ}$, а средний размер кристаллитов составляет 54.7 нм.

После облучения электронами монокристалл TlInS₂ переходит из двухфазного состояния (пр.гр.Р6₃/mmc и пр.гр.С2/с) в однофазное с пр.гр.Р6₃/mmc, параметры элементарной ячейки равны: a = b = 10 Å, c = 14.923установлено, что максимальное Å [46]. Было значение среднего арифметического отклонения профиля после облучения электронами 2.1017 эл/см² составляла $R_a = 48.1$ нм, средняя высота пика $R_z = 694.4$ нм [46]. исследования Результаты кристалла TlInS₂ рентгеновского В порошкообразной форме после облучения электронами следующие: a = 10.88Å, b = 10.95 Å, c = 15.18 Å и β = 100.63⁰ моноклинная структура (пр.гр.С2/с) и средний размер кристаллитов 114.32 нм.

Исходный монокристалл TlInS_xSe_{2-x} имеет моноклинную структуру (пр.гр.C2/c) (x=1) [123] с a = 11.566 Å, b = 11.223 Å, c = 15.319 Å и $\beta = 100.21^{0}$. Облучение монокристалла TlInS_xSe_{2-x} (x=1) электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² (энергией 2 МэВ) способствовало изменению параметров элементарной ячейки с a = 10.96 Å, b = 11.06 Å, c = 15.32 Å и $\beta = 100.47^{0}$, а порошкообразный TlInS_xSe_{2-x} (x=1) состоял только из моноклинной фазы (пр.гр.C2/c) с a = 11.10 Å, b = 11.12 Å, c = 15.35 Å и $\beta = 100.69^{0}$ и со средним размером кристаллитов 56.5 нм. После облучения электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² структурное состояние сохранилось, параметры элементарной ячейки претерпели небольшое изменение по оси a, а средний размер кристаллитов увеличился до

65 нм. Таким образом, видно, что замещение части (50%) атомов серы атомами селена приводит к изменению не только параметров решетки, но и фазового состояния и размеров кристаллитов. При небольшом замещении атомов индия атомами хрома (1%) также претерпевают изменение параметры элементарной ячейки, размер кристаллитов.

Исследование TlInS_xSe_{2-x} (x=1), облученного электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см², показали (Рис.3.2.9), что спектр рамановского рассеяния соответствует результатам исходного образца. Также ширина пика на полувысоте при 277 см⁻¹ соответствовала исходной.

В таблице 3.2.4 приведены изменения структурных и поверхностных ислледованных образцов. Видно, характеристик ЧТО структурные характеристики образцов сильно изменяются при монокристаллическом и порошкообразном состояниях. По нашему мнению, это явление обусловлено тем, что свойства монокристаллов очень сильно зависят от условий выращивания кристаллов, таких как градиент температуры, скорость выращивания, охлаждение и т.д. При изменении условий роста кристаллы могут получаться в различной степени напряженных состояниях. Сильное напряжение, существенно деформировав кристалл, может также привести к изменению структуры кристалла. В порошкообразном состоянии из-за сильного развития поверхности, внутренние напряжения не так сильно изменяют структурные состояния кристаллов. Об этом свидетельствуют полученные нами данные: монокристаллы $TIInS_2$ и $TIIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01), имеющие гексагональную структуру порошкообразном состоянии В приобрели моноклинную структуру.

Структурные и поверхностные характеристики TIInS₂, TIInS_xSe_{2-x} (x=1) и

TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01), облученных ускоренными электронами флюенсом

№	Образец	a, (Å)	b, (Å)	c, (Å)	β (⁰)	Пр.гр.	Шрех. <i>R</i> _z (нм)	Отклен. <i>R</i> _a (нм)	ОКР (нм)	δ 10 ¹⁴ (м ⁻²)
	TlInS ₂ (исх. монокрис- талл)	10	10	14.921	90	P6 ₃ /mmc C2/c	19.8	387.6		
1	TlInS ₂ (обл. монокрис- талл)	10	10	14.923	90	P6 ₃ /mmc	48.1	694.4		
	TlInS ₂ (исх. порошок)	10.926	10.938	15.208	100.65	C2/c			54.7	4
	TlInS ₂ (обл. порошок)	10.881	10.955	15.185	100.63	C2/c			114.32	1
	TlInS _x Se _{2-x} (x=1)(исх. монокрис- талл)	11.566	11.223	15.319	100.21	C2/c	10.1	254.1		
2	TlInS _x Se _{2-x} (x=1)(обл. монокрис- талл)	10.969	11.060	15.327	100.47	C2/c	11.6	297.4		
	TlInS _x Se _{2-x} (x=1)(исх. порошок)	11.109	11.126	15.350	100.69	C2/c			56.5	4
	TlInS _x Se _{2-x} (x=1)(обл. порошок)	11.115	11.128	15.359	100.71	C2/c			65	3
	TlIn _{1-x} Cr _x S ₂ (x=0.01)(исх . монокрис- талл)	3.958	3.958	14.922	90	P6 ₃ /mmc	72.0	5.4		
3	TlIn _{1-x} Cr _x S ₂ (x=0.01)(обл . монокрис- талл)	3.852	3.852	14.911	90	P6 ₃ /mmc	152.9	25.2		
	TlIn _{1-x} Cr _x S ₂ (x=0.01)(исх . порошок)	10.864	10.948	15.151	100.61	C2/c			36.87	8
	ТПп _{1-х} Сr _х S ₂ (х=0.01)(обл . порошок)	10.873	10.956	15.175	100.63	C2/c			41.76	6

2·10¹⁷ эл/см²

Учитывая это обстоятельство при сравнении изменения структуры и свойств кристаллов были сопоставлены характеристики кристаллов, полученных при их порошкообразном состоянии, поскольку все исследованные кристаллы в порошкообразном состоянии находятся в моноклинной пространственной группе.

Кристаллы TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) имеют одинаковую общую химическую формулу $A^{III}B^{III}C^{VII}$. Их рентгенограммы подобны, с той лишь разницей, что рефлексы на TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) смещены в область меньших или больших дифракционных углов по сравнению с рефлексами на рентгенограмме TlInS₂. Причину этого легко понять, так как значение периодов решетки TlInS_xSe_{2-x} (*a*=11.109 Å; *b*=11.126 Å; *c*=15.350 Å) больше из-за большего размера атомов селена (1.16 Å) по сравнению с атомами серы (1.04 Å), а значение периодов решетки TlInS₂, (*a*=10.864 Å; *b*=10.948 Å, *c*=15.151 Å) меньше периода решетки TlInS₂, (*a*=10.926 Å; *b*=10.983 Å, *c*=15.208 Å) из-за меньшего размера атомов хрома (1.27 Å) по сравнению с атомами индия (1.63 Å) (табл. 3.2.5) [124].

Таблица 3.2.5

Атомные размеры кристаллообразующих частиц кристаллов TIInS₂, TIInS_xSe_{2-x} (x=1) и TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01)

Элемент	T1	In	S	Se	Cr
Атомный радиус, Å	1.70	1.63	1.04	1.16	1.27

3.3. Исследование влияния примесей и облучения быстрыми электронами на оптические и механические свойства кристаллов TIInS₂

При введении в кристаллы примеси, в зависимости от атомных размеров примеси многие физические характеристики, в том числе ширина запрещенной зоны кристалла, могут изменяться. Для выяснения и с учетом сложности получения надежных контактов для определения ширины запрещенной зоны на установке Холла, были исследованы спектры оптического поглощения нелегированных и легированных кристаллов TlInS₂, МэВ облучения электронами энергией 2 области ДО И после В По фундаментального поглощения кристаллов. методу пересечения продолжения прямолинейной части фундаментального поглощения с осью энергий излучения определялась ширина запрещеной зоны кристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ x=0.01 (Рис.3.3.1-3.3.3).



Рис.3.3.1. Спектры поглощения монокристалла TIInS₂ при различных флюенсах электронов: 1-исходный; 2- 5.5·10¹⁶ эл/см²; 3- 1.0·10¹⁷ эл/см²; 4-1.5·10¹⁷ эл/см² [125]

Из рис.3.3.1 видно, что при воздействии быстрых электронов ширина запрещенной зоны в кристалле TlInS₂ уменьшилась от $E_{g1} = 2.338$ эВ до $E_{g4} = 2.328$ эВ. В монокристалле TlInS_xSe_{2-x} (x=1) половина атомов S замещены атомами Se. Из-за увеличения параметров решетки кристалла TlInS₂ при частичном замещении атомов S на атомы Se, имеющих больше атомных размеров, ширина запрещенной зоны уменьшается от 2.338 эВ (в TlInS₂) до 2.079 эВ (в TlInS_xSe_{2-x}). При облучении же монокристаллов TlInS_xSe_{2-x} (x=1) флюенсами электронов $5.5 \cdot 10^{16}$ эл/см² и $1.5 \cdot 10^{17}$ эл/см² ширина запрещенной зоны уменьшается от 2.079 эВ соответственно до 2.069 и 2.066 эВ [125] (рис.3.3.2).





В образце TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) часть атомов In (r_a =1.63 Å) кристалла TlInS₂ замещены атомами Cr (r_a =1.27 Å), т.е. при этом параметр решетки уменьшается, что приводит к увеличению ширины запрещенной зоны от 2.338 эВ (в TlInS₂) до 2.35 эВ. Однако облучение быстрыми электронами вызывает уменьшение ширины запрещенной зоны от E_{g1}=2.35 эВ до E_{g4}=2.333 эВ [125].

Как известно, при сближении атомов кристаллической решетки электронные уровни смещаются, происходит перекрытие электронных оболочек, благодаря чему электроны могут переходить от одного атома к другому, т.е. перемещаться по кристаллу. Из-за обменного взаимодействия энергетические уровни изолированного атома расщепляются в энергетические зоны.



Рис.3.3.3. Спектры поглощения монокристалла TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) при различных флюенсах электронов: 1-исходный; 2- 5.5·10¹⁶ эл/см²; 3- 1.0·10¹⁷ эл/см²; 4-1.5·10¹⁷ эл/см² [125]

Разрешенные энергетические зоны разделены запрещенными интервалами энергии. При достижении межатомного расстояния a_0 кристалл приобретает равновесное состояние, а при дальнейшем приближении силы отталкивания атомов привышают силы притяжения. Таким образом a_0 является равновесным расстоянием атомов в кристалле. При увеличении значения a_0 ширина запрещенной зоны уменьшается, а при уменьшении – увеличивается. Когда матричный кристаллообразующий атом в кристалле замещается а томом, имеющим меньший атомный размер, межатомное расстояние x будет меньше чем a_0 , и ширина запрещенной зоны кристалла увеличивается, а когда кристаллообразующий атом замещается атомом, имеющим размер $x > a_0$, ширина запрещенной зоны кристалла уменьшается.

Поскольку обменная энергия между двумя соседними атомами зависит от степени перекрытия электронных оболочек, то уровни энергии внутренних оболочек, которые сильнее локализованы вблизи ядра, расщепляются меньше, валентных электронов. Ширина разрешенных зон чем уровни при перемещении вверх по энергетической шкале возрастает, а величина запрещенных энергетических зазоров соответственно уменьшается. Каждая зона состоит из множества энергетических уровней. Очевидно, их количество В определяется числом атомов, составляющих твердое тело. полупроводниках и диэлектрических кристаллах валентные зоны и зоны проводимости разделены запрещенной зоной [126].

Таким образом, во всех исследованных образцах облучение электронами приводит к увеличению параметров кристаллической решетки и уменьшению ширины запрещенных зон кристаллов.

Впервые установлено, что при воздействии быстрых электронов энергией 2 МэВ и флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ эл/см² наблюдается рост размера кристаллитов от 54.7 до 119.3 нм в TlInS₂, от 36.87 нм до 50.15 нм в TlIn₁. _xCr_xS₂ (x=0.01) и от 56.5 нм до 72 нм в TlInS_xSe_{2-x} (x=1), обусловленный уменьшением границ раздела за счет увеличения размера кристаллитов по нормальному механизму роста кристаллитов [125] (таблица 3.3.1).

Таблица 3.3.1

Характеристики TIInS₂, TIInS_xSe_{2-x} (x=1) и TIIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) облученных ускоренными электронами флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ эл/см² [125]

	TlInS ₂ TlInS			TlInS	$_{x}Se_{2-x}($	x=1)	$TlIn_{1-x}Cr_xS_2(x=0.01)$		
флюенс, эл/см ² , ·10 ¹⁷	0	2	3	0	2	3	0	2	3
<i>D</i> , нм	54.7	114.32	119.3	56.5	65	72	36.87	41.76	50.15
σ×10 ¹⁴ , м⁻²	4	1	1	4	3	2	8	6	4
ε, ×10 ⁻³	11.43	6.55	3.48	4.25	3.36	2.64	6.2	5.13	3.85

(D - средний размер кристаллитов; σ - плотности дислокаций; ε -

микронапряжения)

Для оценки твердости монокристаллов были проведены измерения микротвердости по Виккерсу на приборе HVS-1000. В таблице 3.3.2 приведены результаты измерения микротвердости H_{μ} монокристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ x=0.01 до и после облучения электронами. Видно, что после облучения H_{μ} растет при 50 г нагрузке за счет увеличения размера кристаллитов, это означает радиационно-индуцированное упрочнение приповерхностного слоя [125].

Таблица 3.3.2

Влияние быстрых электронов на микротвердость монокристаллов TIInS₂, TIInS_xSe_{2-x} (x=1) и TIIn_{1-x}Cr_xS₂ x=0.01 [125]

Наименование	Нагрузка,	Микротвердость по Виккерсу, HV						
образца	гр	Исходный	Облученный					
			5.5 $\cdot 10^{16}$ 1 $\cdot 10^{17}$ 1.5		$1.5 \cdot 10^{17}$			
			эл/см ²	эл/см ²	эл/см ²			
TlInS ₂	50	14.6	19.0	20.1	21.4			
$TIInS_{x}Se_{2-x}$ (x=1)	50	16.8	18.5	19.1	21.6			
$TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ (x=0.01)	50	17.9	18.2	21.5	22.9			

Выводы по третьей главе

Таким образом, облучение TlInS₂ электронами энергией 2 МэВ и флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² приводит к увеличению на поверхности образца высоты бугорка и его ширины более, чем в два раза.

Образование типа структуры и фазового состояния в TlInS₂ сильно зависит от условий синтеза, отжига и охлаждения образца. Исходный образец TlInS₂, синтезированный методом Бриджмен–Стокбаргера, содержал две фазы с гексагональной (пр.гр.Р6₃/mmc) и моноклинной структурами (пр.гр.С2/с).

Радиационная обработка TlInS₂ электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² стимулирует образование однофазного состояния с гексагональной структурой (пр.гр.Р6₃/mmc) из двухфазного (гексагонального и моноклинного) состояния.

Облучение электронами образца $TllnS_2$ с гексагональной структурой (пр.гр. $P6_3$ /mmc) способствует смещению атомов серы от z=0.1136 в исходном до z=0.1207 в облученном образце в направлении к идеальному положению, а уменьшение полной ширины пиков на полувысоте свидетельствует об увеличении размера зерен.

Рамановской спектрометрией установлено, что радиационная обработка электронами $TIInS_2$ индицирует появление новых пиков с 204 см⁻¹, 224 см⁻¹ и смещение некоторых пиков, обусловленных внутрислойной связью и межмолекулярным колебанием (284 см⁻¹).

Установлено, что замещение части атомов серы в монокристалле TlInS₂ атомами селена стимулирует образование однофазного состояния с моноклинной структурой (пр.гр.C2/с) в TlInS_xSe_{2-x} (x=1).

Координаты атомов серы и селена в исходном порошкообразном $TlInS_xSe_{2-x}$ (x=1) с моноклинной элементарной ячейкой отличаются по оси z, что связано с условиями синтеза, отжига и охлаждения образца.

Облучение TlInS_xSe_{2-x} (x=1) электронами энергией 2 МэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² способствует достижению одинаковых значений координат атомов серы и селена, смещению в направлении к идеальной позиции атомов селена и серы.

Облучение порошкообразного TlInS_xSe_{2-x} (x=1) электронами энергией 2 МэВ и флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² приводит к росту размера кристаллитов от 56.5 нм до 65 нм, что скорее всего связано с уменьшением границ раздела.

Морфология поверхности синтезированного монокристалла $TIInS_xSe_{2-x}$ (x=1) отличается от морфологии поверхности монокристалла $TIInS_2$ уменьшением высоты и ширины шероховатости в $TIInS_xSe_{2-x}$ (x=1).

Облучение монокристалла $TlInS_xSe_{2-x}$ (x=1) электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² не приводит к изменению на поверхности образца высоты бугорка, а среднее значение её ширины увеличивается более чем в десять раз.

Результаты романовской спектроскопии TlInS_xSe_{2-x} (x=1) до и после облучения электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² показали, что в отличие от TlInS₂ энергия связи между атомами не изменяется, что свидетельствует об увеличении энергии связи при замещении части атомов серы атомами селена.

Полученные результаты по влиянию ускоренных электронов на поверхность, рамановский спектр структуру И монокристалла И поликристалла TlInS_xSe_{2-x} (x=1) показали, что TlInS_xSe_{2-x} (x=1) является радиационностойким при облучении электронами энергией 2 МэВ до флюенса $2 \cdot 10^{17}$ эл/см². Эта особенность монокристалла TlInS_xSe_{2-x} (x=1) позволяет рассматривать его В качестве эффективного радиационностойкого полупроводникового материала для создания фотоэлектронных миниатюрных приборов, работающих в условиях радиационного воздействия.

Установлено, что монокристалл TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) имеет гексагональную (пр.гр.Р6₃/mmc) структуру с параметрами a=3.958 Å, b= 3.958 Å, c= 14.922 Å и α =90⁰, β =90⁰, γ =120⁰.

Установлено, что после облучения монокристалла TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) электронами флюенсом $2 \cdot 10^{17}$ эл/см² сохраняется исходная структура, максимальное значение среднего арифметического отклонения профиля увеличивается более чем в пять раз, а высота средней шероховатости увеличивается от R_z=72.0 нм до R_z=152.9 нм.

Порошкообразный TlIn_{1-x}Cr_xS₂, также как и TlInS₂, имеет моноклинную структуру (пр.гр.C2/с) с параметрами элементарной ячейки a=10.87 Å, b=10.95 Å, c=15.17 Å и $\beta=100.66^{\circ}$.

Облучение электронами энергией 2 МэВ и флюенсом $3 \cdot 10^{17}$ эл/см² порошкообразного TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) способствует росту размера кристаллитов от 36.87 нм до 50.15 нм, что, скорее всего, связано с уменьшением границ раздела.

Показано, что в порошкообразных образцах TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x = 1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) присутствует моноклинная структура (пр.гр.C2/с) и при облучении электронами не обнаружены структурные переходы, однако средний размер кристаллитов увеличился.

Показано, что микротвердость монокристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) повышается за счет увеличения размера кристаллитов после электронного облучения, то есть приповерхностный слой упрочняется под действием излучения.

Установлено, во всех образцах облучение электронами приводит к увеличению параметров кристаллической решетки и уменьшению ширины запрещенных зон кристаллов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенных исследований по диссертации на соискание ученой степени доктора философии (PhD) на тему: «Структура и свойства легированных и облученных электронами кристаллов TlInS₂» сделаны следующие выводы:

- Показано, что облучение TlInS₂ электронами энергией 2 МэВ и флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² приводит к увеличению на поверхности образца высоты бугорка и его ширины более чем в два раза.
- Установлено, что монокристалл TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) имеет гексагональную (пр.гр. P63/mmc) структуру с параметрами *a*= 3.958 Å, b= 3.958 Å, c= 14.922 Å и α=90⁰, β=90°, γ=120°.
- Установлено, что замещение части атомов серы в монокристалле TlInS₂ атомами селена стимулирует образование однофазного состояния с моноклинной структурой (пр.гр. C2/c) в TlInS_xSe_{2-x} (x=1).
- Впервые обнаружена радиационная стойкость моноклинной структуры (пр.гр. C2/c) в монокристаллическом и поликристаллическом TlInS_xSe_{2-x} (x=1) при облучении электронами энергией 2 МэВ до флюенса 2·10¹⁷ эл/см².
- 5. Установлено, что после облучения монокристалла TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) электронами флюенсом 2·10¹⁷ эл/см² сохраняется исходная гексагональная структура, максимальное значение среднего арифметического отклонения профиля увеличивается более чем в пять раз, а высота средней шероховатости увеличивается от R_z=72.0 нм до R_z=152.9 нм.
- Показано, что в порошкообразных образцах TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x = 1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) присутствует моноклинная структура (пр.гр.C2/с) и при облучении электронами структуры сохраняются, однако средний размер кристаллитов увеличивается.
- 7. Впервые установлено, что после облучения монокристаллов $TlInS_2$, $TlInS_xSe_{2-x}$ и $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ электронами энергией 2 МэВ и флюенсом $1.5 \cdot 10^{17}$

эл/см² увеличивается микротвердость и до флюенса 3·10¹⁷ эл/см² уменьшаются механические напряжения кристаллов.

- Рамановской спектрометрией установлено, что радиационная обработка электронами TlInS₂ индицирует появление новых пиков 204 см⁻¹, 224 см⁻¹ и смещение некоторых пиков, обусловленных внутрислойной связью и межмолекулярным колебанием (281 см⁻¹).
- Показано, что облучение электронами энергией 2 МэВ и флюенсом 3·10¹⁷ эл/см² порошкообразного TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) способствует росту размера кристаллитов от 36.87 нм до 50.15 нм, что, скорее всего, связано с уменьшением границ раздела.
- Впервые установлено, что замещение в монокристалле TlInS₂ части атомов серы атомами селена уменьшает, а части атомов индия атомами хрома увеличивает ширину запрещенной зоны.
- 11. Впервые установлено, что облучение электронами флюенсом 1.5·10¹⁷ эл/см² монокристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ приводит к уменьшению ширины запрещенной зоны, связанному с увеличением размера кристаллитов и изменением межатомных расстояний.

БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает огромную благодарность своему научному руководителю д.ф-м.н. проф. М.Ю. Ташметову за предложение темы и постоянную помощь при выполнении диссертационной работы. Автор выражает благодарность коллективу лаборатории «Радиационной физики и техники твердотельной электроники» и «Радиационной физики оптических процессов» ИЯФ АН РУз за поддержку и обсуждения результатов работы, уникального научного объекта Ускорителя сотрудникам электронов «Электроника У-003», Зафару Эсанову - старшему научному сотруднику лаборатории Радиационной физики оптических процессов, а также Кахрамону Маматкулову - старшему научному сотруднику Объединенного института исследований, сотрудникам лаборатории физико-химических ядерных Центра методов исследования передовых технологий Министерства инновации РУз за содействие в проведении экспериментов.

Также выражаю благодарность директору ИЯФ АН РУз д.т.н., проф. И.И. Садыкову, д.ф.-м.н., проф. Нуритдинову И., проф. Умаров С.Х. за постоянное внимание к моей работе, а также благодарен З.Ф. Фазыловой за помощь при оформлении диссертации, всему коллективу и дирекции ИЯФ АН РУз за поддержку и помощь в завершении данной работы.

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 TlInS₂ (Se₂,Te₂) single crystals // Physica Status Solidi. - John Wiley & Sons (UK),1969. – Vol.34. – No1. – P.33–34.

3. Offergeld G.R. Semiconductive materials containingallium. – USA, patent. 1963. –No 3110685.

4. Ашуров Ж.Дж. Тензорезистивные свойства монокристаллов TlInSe₂ и твердых растворов на его основе: Дис. PhD физ.-мат.наук.– Ташкент: ИЯФ АН РУз, 2019.–111с.

5. Hanias M., Anagnostopoulos A.N., Kambas K., Spyridelis J. Electrical and Optical properties of as–grown TlInS₂, TlGaSe₂ and TlGaS₂ single crystals // J. Mater. Res. Bull. – Elsevier, 1992. – Vol. 27. – P. 25–38.

6. Allakhverdiev K.R., Mammadov T.G., Suleymanov R.A., Gasanov N.Z. Deformation effects in electronic spectra of the layered semiconductors TlGaS₂, TlGaSe₂ and TlInS₂ // J. Phys.: Condens. Matter. – Great Britian, 2003. –Vol. 15. – pp. 1291–1298.

7. Ramezani A.H., Hoseinzadeh S., Bahari A. The Effects of Nitrogen on Structure, Morphology and Electrical Resistance of Tantalum by Ion Implantation Method // J. Inorg. Organomet Polym. -Plenum Press: USA, 2018. –Vol. 28(3). – pp. 847–853.

8. Ramezani A. H., Hoseinzadeh S. and Ebrahiminejad Z. Statistical and fractal analysis of nitrogen ion implanted tantalum thin films // Appl. Phys. A. - American Institute of Physics: USA, 2020. –Vol. 32. (126). –id.481.

9. Ramezani A. H., Hoseinzadeh S., Ebrahiminejad Zh., Hantehzadeh M. R. The study of mechanical and statistical properties of nitrogen ion-implanted Tantalum bulk // Optik. – Germany, 2021. –Vol. 225. – id. 165628. https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165628.

10. Asadov F.G. AFM-microscopy study of the surface of gamma-irradiated
GaS and GaS:Yb layered crystals // Journal of Radiation Researches. –Baku, 2019.
Vol. 6(2). – p. 24–29.

11. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М. Электронная микроскопия и элементный состав приповерхностного слоя кристаллов LiF, облученных электронами // Письма в ЖТФ. –Санкт-Петербург (Россия), 2019. –Том. 45, вып.4. – С. 34–37.

12. Ибрагимова Э.М., Бузриков Ш.Н., Искандаров Н.Э., Муссаева М.А. Радиолиз и структурные преобразования поверхности кристалла хлорида натрия при гамма-облучении // Узбекский физический журнал. – Ташкент, 2020. –том. 22, №5. – С. 291–301.

13. Мырзахмет М.К., Зиякажы Д., Кумисбек Г. Исследование топографии поверхности кристалла хлорида аммония с помощью атомносилового микроскопа // Вестник ЕНУ им. Л.Н. Гумилева. – Астана, 2010. – №6. –С.154–157.

14. Ashurov M.Kh., Nuritdinov I., Boyboboeva S.T., Saidahkmedov Q.Rh., Ahmedova N.Sh. Surface properties of single crystals andnanoceramics of solid solutions CaF₂:SrF₂:YbF₃ //Book of abstracts and articles of International Conference "Modern Problems of Nuclear Energetics and Nuclear Technologies", Tashkent, 23-25 November 2021. – pp. 122-123.

15. Kashida S., Kobayashi Y. X-ray study of the incommensurate phase of TlInS₂ // J. Phys.: Condens. Matter. - Great Britian, 1999. – Vol.11. – pp. 1027.

16. Gomonnai A.V., Petryshynets I., Azhniuk Yu.M., Gomonnai O.O., Roman I.Yu., Turok I.I., Solomon A.M., Rosul R.R., Zahn D.R.T. Growth and characterization of sulphur-rich $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ single crystals // Journal of Crystal Growth. – Elsevier, 2013. – Vol. 367. –pp. 35–41.

17. Кулик З.М., Самедов С.Ф., Самедов О.А., Алекперов О.З., Колодынска Д., Олеинчак А., Мехтиев Н.М. Исследование оптических и электрических свойств кристалла TlInS₂ после имплантации ионами водорода и гелия // Journal of Radiation Researches. – Baku, 2018. –vol.5, – №2. -C.62-66

18. Molina-Molina I., Avila-Godoy R., Acosta D.R., Mora A.J., Delgado G.E., Paredes-Dugarte S., Power Ch., Nieves L. Caracterizacion estructural del compuesto semiconductor laminar TlInS₂ por microscopia electronic de transmission de alta resolucion // Acta Microscopica. –Venezuela, 2014. –Vol. 23. –pp.18–22.

19. Умаров С.Х. Влияние структуры, состава и внешних воздействий на оптические, электрофизические и фотоэлектрические особенности монокристаллов твердых растворов TlInS₂ - TlInSe₂: Дис. докт. физ.-мат. наук. – Ташкент: ИЯФ АН РУз. 2004. -246 с.

20. Мушинский В.В., Караман М.И. Фотоэлектрические и люминесцентные свойства халькогенидов галлия и индия. - Кишинев: Штиинца. 1975.– 77 с.

21. Muller D., Poltmann F., Hahn H. Zur struktur ternarer Chalcogenide des Thalliums mit Aluminium, Gallium und Indium // Z. Naturforschung. - 1974. Bd. – Vol. 29. – № 1–2. – P.117–118.

22. Allakhverdiev K.R., Hashimzade F.M., Huseinova D.A., Nizametdinova M.A., Orudzhev G.S., Ulubey A.M., Kir M.H. Lattice dynamics of Ferroelectric TlInS₂ crystal// Can. J. Phys. - 2012. – Vol. 90. – pp. 407–412.

23. Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Шевцова В.В., Алиев В.А. Рентгенографические исследования кристаллографических характеристик твердых растворов TlInS_xSe_{2-x} // Кристаллография. -2014. –Том 59, № 2. – С. 231–234.

24. Isacs T.J. Determination of the crystal simmetry of the Polymorphs of thallium, indium disylphide TlInS₂ // Z. Crystallogr.- 1975. – Vol. 147, N_{2} 1–2. – P.104–108.

25. Nadjafov A.I., Alekperov O.Z., Guseinov G.G. Preparation and properties of orthorhombic TlInS₂ //Inorganic Materials. 2005. –Vol. 41. –pp. 98– 101.

108
26. Borovoi N.A., Gololobov Yu.P., Isaenko G.L., Stepanishchev N.B. Peculiarities of Phase Transitions in Polytypes of Monoclinic TlInS_{2.} // Inorganic Materials. - 2009. – Vol. 45. –pp. 1–6.

27. Panich A.N. Electronic properties and phase transitions in lowdimensional semiconductors // J.Phys.: Condens. Matter. - 2008. – Vol.20. – id.293202 (42 p).

28. Gomonnai O.O., Guranich P.P., Rigan M.Y., Roman I.Y., Slivka A.G. Effect of hydrostatic pressure on phase transitions in ferroelectric TlInS₂ // High Pressure Research. – 2008. -Vol. 28. – pp.615–619.

29. Шелег А.У., Шевцова В.В., Гуртовой В.Г., Мустафаева С.Н., Керимова Э.М. Низкотемпературные рентгенографические исследования монокристаллов TlInS₂, TlGaS₂ и TlGaSe₂ //Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. - 2013. – № 11. –С. 39–42.

30. Allakhverdiyev K.R., Turetken N., Salaev F.A., Mikailov F.A. Succession of the low temperature phase transitions in TlInS₂ // Solid State Communications. - 1995. –Vol 96, Issue 11. – pp.827–831.

31. Guranich P.P., Rosul R.R., Gomonnai O.O., Rubish V.M., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Huranych P.Phase (x, T) and (p, T) diagrams of $TIIn(S_{1-x}Se_x)_2$ polycrystal in the compositional range $0 \le x \le 0.15$ //Phase Transitions. - 2019. - Vol. 92, No 5. - pp. 508–516.

32. Наджафов А.И. Высокотемпературные межполитипные переходы и фазовая диаграмма стехиометрического TlInS₂ // Fizika. - 2007. - CILDXIII, – №1-2. –С.115–119.

33. Наджафов А.И., Алекперов О.З. Рентгенографическое исследование перехода моноклинных монокристаллов TlInS₂ в орторомбическую фазу //Известия Академии наук Азербайджана. Серия: Физика-математика и технические науки, физика и астрономия. - 2005. –№2. –С.61–69.

З4. Алиев Р.А., Аллахвердиев К.Р., Баранов А.И., Иванов Н.Р., Сардарлы
Р.М. Сегнетоэлектричество и структурные фазовые переходы в кристаллах
семейства TlInS₂ // ФТТ. - 1984. –Том. 26. – № 5. – С. 1271–1276.

35. Вархушев С.Б., Жданова В.В., Кветковский Б.Е., Окунева Н.М., Аллахвердиев К.Р., Алиев Р.А., Сардарлы Р.М. Несоразмерный фазовый переход в кристалле TlInS₂// Письма в ЖЭТФ. - 1984. –Том. 39. –№ 6. –С. 245–247.

36. Гусейнов Г.Д., Гаджиев М.М., Сардарлы Р.М. Колебательный спектр твердых растворов (TlGaSe₂)_{1-х} (TlInS₂)_х // Препринт Института физики АН АзССР №89. – Баку, 1984.– 22 с.

37. Бурлаков В.М., Виноградов Е.А., Нуров Ш., Гасанлы Н.М. Колебательные спектры кристаллов TlInS₂, TlIn_{0,95}Ga_{0,05}S₂ и TlIn(S_{0,8} Se_{0,2}) в окрестности фазовых переходов // Препринт №15. Института спектроскопии АНСССР. – Троицк (Россия), 1985. – 32 с.

38. Banys I., Grigas I., Guseinov G.D. Ferroelectric phase transitionin TlInS₂.
// Ferroelectrics. - 1987. – Vol. 67. – P. 69–72.

39. Сеидов М.Ю., Сулейманов Р.А., Салехли Ф. Влияние «отрицательного химического» давления на температуры фазовых переходов в слоистом кристалле TlInS₂ // ФТТ, 2009, т.51, вып.12, с.2365-2370.

40. Гусейнов Г.Д., Керимова Э.М., Наджафов А.И. Кристаллическая структура, рост кристаллов и физико-химический анализ систем монохалькогенидов элементов IIIБ подгруппы // Препринт ИФАН Азерб. ССР. - Баку, 1984.ч.І. – С.42.

41. Агаев К.А., Гасымов В.А., Чирагов М.И. Электронографическое определение структуры тонких пленок *TlInS*₂// Кристаллография. – Москва, 1973. – том.28, №2.– С.366.

42. Hanh H., Wallman B. Uber ternare chalkogenide des Thallium mit Gallium und Indium // Zeitschrift für Naturwissenschaften. – Germany, 1967. – vol.54, No. 2. – pp. 42.

43. Kuzoglu A. Synthese und Kristallstrukturen von T1FeS₂ und T1FeSe₂ // Naturwissenschaften. - 1974. – vol.61.– pp.125.

44. Боровой Н.А., Гололобов Ю.П., Горб А.Н., Исаенко Г.Л. Осегнето электрическом фазовом переходе в политипах кристаллов β-*TlInS*₂ // ФТТ. – Санкт-Петербург, 2008. – том.50, № 10. – С.1866.

45. Alekperov O., Mamedov N., Safarov N., Gasumov V., Nadjafov A. Gamma-Radiation Stimulated Structural Transition of Monoclinic TlInS₂ to Hexagonal Phase // Japanese Journal of Applied Physics. – Japan, 2011. – Vol. 50. - 05FD05-01 - 05FD05-04

46. Tashmetov M.Yu., Khallokov F.K., Ismatov N.B., Yuldashova I.I., Nuritdinov I., Umarov S.Kh. Study of the influence of electronic radiation on the surface, structure and Raman spectrum of a TlInS₂ single crystal // Physica B: Condensed Matter. - Elsevier, 2021. – Vol. 613. –id. 412879.

47. Рустамов П.Г., Алиев О.М. Тройные халькогениды редкоземельных элементов // Неорганические материалы. –М.: Наука, 1982. –том.18, №5. – С. 749.

48. Kalkan N., Celik S., Bas H., Ozel A. Conduction mechanisms, molecular modelling and micro-Raman studies of TlInSe₂ chalcogenide crystal // Journal of optoelectronics and advanced materials. –Romania, 2017. –Vol. 19,No. 3-4. –pp. 234 – 245.

49. Gasanly N.M. and Guler I. Temperature-tuned band gap energy and oscillator parameters of TlInSeS layered single crystals // Int. J. Mod. Phys. B. - World Scientific (Singapore), 2008. – vol.22. – pp.3931–3939.

50. Алиев С.Н., Наджафов А.И., Алекперов О.З. Получение и исследование свойств кристаллов гексагонального TlInS₂ // Изв. АН СССР, серия «Неорган. материалы», 1991, т.27, вып.3, с.621-622.

51. Gasanly N.M., Ozkan H., Culfaz A. Composition variations of lattice parameters of $TIIn(Se_{1 - x})_2$, $TIIn(Se_{1 - x}S_x)_2$, and $TIIn_{1-x}Ga_xSe_2$ mixed crystals // Crystal Research and Technology. - Great Britian,1995. – vol.30, No.1. –pp.109-113.

52. Gasanly N.M. Effect of temperature and isomorphic atom substitution on the optical absorption edge of $TIInS_{2x}Se_{2(1-x)}$ mixed crystals ($0.25 \le x \le 1$) // Crystal Research and Technology. - Great Britian, 2010. - vol.45, No. 5. -pp. 525 - 528.

53. Adamenko D., Say A., Martynyuk-Lototska I., Mys O., Kostyrko M., Gommonnai O.O., Gomonnai A.V. Vlokh R. (X, T)-phase diagram of $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ solid solutions (x = 0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15 and 0.25). Temperature dependences of thermal expansion and optical anisotropy parameters // Phase transitions. - Taylor & Francis Group (Great Britian), 2020. - vol.93, No. 9. - pp.935-944.

54. Guler I., Goksen K., Gasanly N.M., TuranR. Low-temperature visible photoluminescence and optical absorption in Tl₂In₂Se₃S semiconductor // Physica B. -Elsevier, 2007. – vol.395. – pp.116-120.

55. Seyidov M-HYu., Suleymanov R.A., Salehli F. Effect of the 'negative chemical' pressure on the temperatures of phase transitions in the TlInS₂ layered crystal // Physics of the Solid State. - Pleiades Publishing: Saint Petersburg, 2009. – vol.51. –pp. 2513–2519.

56. Seyidov M-HYu., Suleymanov R.A., Salehli F. Origin of structural instability in $TlInS_2(1-x)Se_{2x}$ solid solutions // Physica Scripta. – Royal Swedish Academy of Sciences (Sweden), 2011.- vol. 84. – id.015601.

57. Adamenko D., Krupych O., Kostyrko M., Vasylkiv Yu., Gomonnai O., Gomonnai A. and Vlokh R. Faraday effect in $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ solid solutions (x = 0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15 and 0.25) // Ukr.J.Phys.Opt. 2020. – vol.21: – pp. 178 – 183.

58. Guranich P.P., Rosul R.R., Gomonnai O.O., Rubish V.M., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Huranych P. Phase (x, T) and (p, T) diagrams of $TIIn(S_{1-x}Se_x)_2$ polycrystal in the compositional range $0 \le x \le 0.15$ //Phase Transitions. - Taylor & Francis Group (Great Britian), 2019. - vol. 92, No 5. – pp. 508–516.

59. Салманов Ф.Т, Влияние γ- облучения на прямые и непрямые межзонные оптические переходы в кристаллах TlGaSe₂ и TlInS₂. // Журнал "ИЗВЕСТИЯ". Институт Физики НАН Азербайджана. Баку. 2019. № 2. – с. 143-148.

60. Агаева С.Х., Алиева М.Х., Годжаев Э.М. Твердые растворы TlIn₁₋ _xEr_xS₂ //Неорганические материалы. –М.: Издательство Наука, 1993. – том.29. – С. 181-182.

61. Агаева С.Х. Физико-химические свойства $TIInS_2$ - $TIErS_2$ и оптическое поглощение монокристаллов $TIIn_{1-x}Er_xS_2$ (x=0,001; 0,01; 0,04) // Физико-химический анализ и неорганическое материаловедение: Сб. тезисов V респ. науч. конф. - Баку, 1999. – С. 68.

62. Гасанов Н.З., Керимова Э.М., Сеидов Ф.М., Асадов Ю.Г., Гусейнова К.М., ДжафароваС.Г. Рентгенографический анализ и край оптического поглощения твердых растворов $TlIn_{1-x}Er_xS_2$ (x = 0÷0,01) // Fizika-texnika və riyaziyyat elmləri seriyası, fizika və astronomiya. – Baku, 2015. - №2.–С. 77-81.

63. Zarbaliev M.M. TlIn_{1-x}Yb_xS₂ Solid Solutions // Inorganic Materials. -Moscow: Pleiades Publishing, 2000. - Vol. 36, No.5. - pp. 511-514.

64. Veliyev R.G., Sadikhov R.Z., Kerimova E.M., Asadov Yu.G., Jabbarov A.I. Effect of the Magnetic Phase Transition on the Charge Transport in Layered Semiconductor Ferromagnets TlCrS₂ and TlCrSe₂ // Semiconductors. – Saint Petersburg, 2009. -Vol. 43, No.9. - pp. 1175–1178.

65. Isik M., Gasanly N.M., Korkmaz F. Multiphonon absorption processes in layered structured TlGaS₂, TlInS₂ and TlGaSe₂ single crystals // Physica B. – Elsevier, 2013. – Vol.421. – pp.50–52.

66. Raul Paucar, Yong Gu Shim, Kojiro Mimura, Kazuki Wakita, Oktay Alekperov, Nazim Mamedov. Temperature dependence of low-frequency polarized Raman scattering spectra in TlInS₂ // Phys. Status Solidi C. – Wiley-VCH Verlag (Germany), 2017. – Vol.14, No. 6. – id. 1600214.

67. Raul Paucar, Kazuki Harada, Ryoya Matsumoto, Kazuki Wakita, YongGu Shim, Oktay Alekperov, Nazim Mamedov. Phase transition and Raman-active modes in TlInS₂ // Phys. Status Solidi C. –Wiley-VCH Verlag (Germany), 2013. – Vol.10, No. 7–8. – pp. 1132–1135.

68. Say A., Martynyuk-LototskaI., Mys O., Adamenko D., Kostyrko M., Gomonnai O., Vlokh R. Temperature dependences of optical indicatrix and thermal

expansion parameters of $TIIn(S_{1-x}Se_x)_2$ solid solutions (x = 0, 0.02 and 0.06) // Ukrainian Journal of Physical Optics. – Kiev (Ukraine),2020. - Vol.21, No. 2. - pp.57-64.

69. Guler I., Gasanly N.M. Raman scattering in TlInS_{2x}Se_{2(1-x)} layered mixed crystals ($0.25 \le x \le 1$): Compositional dependence of the mode frequencies and line widths // Physica B. -Elsevier, 2011. – vol.406. - pp.3374-3376.

70. Mohd Taukeer Khan, Ashraf I.M., Abdel-Wahab F., SanaaM. F., Awad AlJuman M.S., Abdullah Almohammed, Mohd. Shkir, S. AlFaify. High performance visible light photodetector based on TlInSSe single crystal for optoelectronic devices // Physica Scripta. – Royal Swedish Academy of Sciences (Sweden), 2019. – vol.94, No.10. –id.105816.

71. Гусейнов Г.Д., Бурлаков В.М., Турсункулов Т.М, Виноградов Е.А., Джураев Н.Д., Абдуллаев Е.Г. Колебательный спектр монокристаллов TlIn₁. _xFe_xS₂ // Препринт №141 Института физики АНА3.ССР. – Баку, 1985. – 33 с.

72. Сардарлы Р.М., Салманов Ф.Т., Алиева Н.А. Тип оптических переходов на краю фундаментального поглощения кристаллов TlGaSe₂ и TInS₂, подвергнутых γ –облучению // Оптика и спектроскопия. –Санкт-Петербург, 2019. - том 127, вып. 3. – С.420-424.

73. El-Nahassa M.M., Sallamb M.M., AbdAl-Wahab A.H.S.Optical and photoelectric properties of $TIInS_2$ layered single crystals // Current Applied Physics. -2009. - vol. 9. - C. 311-316.

74. Керимова Э.М., Гасанов А.И., Заманова А.К., Искендерова П.М. Оптические свойства на краю поглощения монокристаллов новых полупроводниковых соединений TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0,005; 0,01) // Материалы межд. конф. «Оптика полупроводников-2006». –Ульяновск, 2006. – С. 21-23.

75. Gasanly N.M. Low temperature absorption edge and photoluminescence study in $TlIn(Se_{1-x}S_x)_2$ layered mixed crystals // Physica B: Physics of Condensed Matter. -Elsevier, 2018. –vol. 530. - pp.82–85.

76. Omar A., Qasrawi A.F., Gasanly N.M. Temperature effects on the structural and optical properties of the TlInSe_{2x}S_{2(1-x)} mixed crystals (x=0.3) //

Journal of Alloys and Compounds. - Elsevier, 2017. - vol.724. - pp. 98-102.doi: 10.1016/j.jallcom.2017.06.337.

77. Шефтраль Н.Н. Процессы реального кристалло образования. – М.: «Наука», 1977. - С.233.

78. Лодиз Р., Паркер Р. Рост монокристаллов. – М: «Мир», 1974. - 540с.

79. Керимова Э.М. Кристаллофизика низкоразмерных халькогенидов. – Баку: «Елм», 2012. -708с.

80. Ташметов М.Ю., Исматов Н., Саидов Р.П., Махкамов Ш. Комплекс радиационной обработки на базе ускорителя электронов «Электроника У003» // Препринт ИЯФ АН РУз. – Ташкент, 2016. - № Р-9-714. -28 с.

81. Ташметов М.Ю., Қаюмов М., Махкамов Ш., Исматов Н., Саидов Р.П.,
Кульджанов Б.К., Турсунов Н.А., Ашуров М., Ибрагимова И.И., Холматов Р.
Защита от излучений ускорителя электронов «Электроника У003» // Препринт
ИЯФ АН РУз. –Ташкент, 2011. - № Р-2-696. -24 с.

82. Гоулдстейн Дж., Ньюбери Д., Эчлин П., Джой Д., Фиори Ч., Лифшин
Э. Растровая электронная микроскопия и рентгеновский микроанализ: В 2-х книгах. Книга 1. Пер. с англ. – М.: Мир, 1984. – 303 с.

83. https://analit-spb.ru/oborudovanie/po-tipu-oborudovaniya/mikroskopyi-firmyi-carl-zeiss/elektronnyie-mikroskopyi/evo-ma-10-15-25.

84. Нагорнов Ю.С., Ясников И.С., Тюрьков М.Н. Способы исследования поверхности методами атомно-силовой и электронной микроскопии. - Тольятти; ТГУ, 2012. - 58 с.

85. МироновВ.Л. Основы сканирующей зондовой микроскопии. Учебное пособие для студентов старших курсов высших учебных заведений. -Нижний Новгород (Россия), 2004. - 110 с.

86. Интернет-сайт компании HT-MДТ //http:www.ntmdt.ru.

87. <u>https://fdocuments.in/document/spm-9700ht-shimadzu-scanning-probe-</u> microscope-spm-9700ht-making-the-unknown-visible.html?page=27.

88. https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/096/524.htm.

89. Атовмян Л.О., Бородко Ю.Г. Анализ в химии (спектроскопический и рентгеноструктурный методы анализа). – Москва, 1967. – С. 102.

90. <u>http://kirensky.ru/ru/institute/labs/mc/ramansp.</u>

91. <u>https://ru.wikipedia.org/wiki:Raman_energy_levels.svg.</u>

92. Эсанов З.У. Взаимосвязь и взаимообусловленность структурных и примесных дефектных центров в некоторых силикатных кристаллах: Дис... PhD физ.-мат. наук. – Ташкент: ИЯФ АН РУз, 2019. – 107с.

93. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии. Учебное пособие. - Санкт-Петербургский университет, 2016. – 67 с.

94. Державин С.Н., Иванов А.В., Касымова. С.С., Милюков Е.Н. Микротвердость хрупких оптических материалов. –Ташкент: Изд. «Фан», 1983. –155 с.

95. Костюков Н.С., Астапова Е.С., Муминов М.И. Механическая и электрическая прочность и изменение структуры керамик при облучении. –М.: Наука, 2003. – 256 с.

96. Муссаева М.А., Ибрагимова Э.М., Каланов М.У., Муминов М.И. Образование нанодефектов в кристаллах LiF при гамма-облучении // Физика твердого тела. – Санкт-Петербург (Россия), 2006. – №12(48). – С. 2170–2174.;

97. Муссаева М.А., Каланов М.У., Ибрагимова Э.М., Муминов М.И. Влияние облучения на микротвердость и фотолюминесценцию SiO₂ // Физика и химия стекла. – Санкт-Петербург, 2006. – Том.32, №5. – С.706–716.

98. Tashmetov M.Yu., Khallokov F.K., Ismatov N.B., Yuldashova I.I., Nuritdinov I., Umarov S.Kh. Electronic irradiation of $TIInS_xSe_{2-x}$ (x=1): morphology, structure and raman scattering // International Journal of Modern Physics B. – World Scientific (Singapore), 2021. – Vol.35, No.28. – id. 2150289.

99. Klug H.P., Alexander L.E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. -John Wiley & Sons: USA, 1974. -p. 992.

100. Yuldashova I.I., Tashmetov M.Yu. The influence of electron beams to structure parameters of multi walled carbon nanotube // Physica B: Condensed Matter. – Elsevier, 2019.- vol. 571.- pp. 280-284.

101.Tashmetov M.Yu., Khallokov F.K., Ismatov N.B., UmarovS.Kh. Influence of accelerated electrons on the structure, crystallite size and surface of a $TlIn_{1-x}Cr_xS_2$ crystal with x = 0.01. // Uzbek Journal of Physics. - Tashkent, 2021.– Vol. 23, No.4. –pp.51–56.

102. Yuksek N.S., Gasanly N.M., Aydinli A. Anharmonic line shift and linewidth of the raman modes in $TlInS_2$ layered crystals // Journal of Raman Spectroscopy. – Great Britian, 2004. – vol.35, No.1. – pp.55- 60.

103. Биленко Д.И., Белобровая О.Я., Терин Д.В., Галушка В.В., Галушка И.В., Жаркова Э.А., Полянская В.П., Сидоров В.И., Ягудин И.Т. Влияние малых доз гамма-излучения на оптические свойства пористого кремния // Физика и техника полупроводников. - Санкт-Петербург (Россия), 2018. – том. 52, № 3. –С. 349-352

104. Мамонтов А.П., Чернов И.П. Эффект малых доз ионизирующего излучения. - Томск: Дельтаплан, 2009. - 286 с.

105. Рахматов А.З., Ташметов М.Ю., Сандлер Л.С. Влияние проникающей радиации на параметры кремниевого планарного высокочастотного высоковольтного выпрямительного диода // Вопросы атомной науки итехники. - 2011. - № 4. - С. 26.

106. Астрова Е.В., Витман Р.Ф., Емцев В.В. и др. Влияние γ-облучения на свойства пористого кремния // ФТП. - Санкт-Петербург (Россия), 1996. - том. 30, №. 3. -С. 507-514.

107. Abbas J.K., Najam L.A., Auob Sulaiman A.U. The Effect of Gamma Irradiation on the Structural Properties of Porous Silicon// Int. J. Physics. - Science and Education Publishing (USA), 2015. -Vol. 3, No. 1. - pp. 1-7

108. Биленко Д.И., Галушка В.В., Жаркова Э.А., Сидоров В.И., Терин Д.В., Хасина Е.И. Влияние гамма-излучения малых доз на электрофизические

свойства мезопористого кремния //Письма в ЖТФ. - Санкт-Петербург (Россия),2017. - том 43, вып. 3. - С. 56-57.

109. Нуритдинов И., Умаров С.Х. Влияние ионизирующего излучения и термообработки на фоточувствительность кристаллов TllnSe₂. // Атомная энергия. – Москва, 2000. - том. 88, вып.4. - С. 310-311.

110. Нуритдинов И., Умаров С.Х. Влияние ионизирующего излучения на фотоэлектрические и электрофизические характеристики кристаллов TlInSe₂ // "Ядерная и радиационная физика": Тезисы докладов на 3-ей межд. конф., 4-7 июня 2001. Ч.2. – Алматы (Казахстан), 2001. -С.111-118.

111. Белобровая О.Я., Галушка В.В., Исмаилова В.С., Полянская В.П., Сидоров В.И., Терин Д.В., Машков А.А. Влияние малых доз гамма-излучения на оптические свойства наноструктурированного кремния, полученного методом металл-стимулированного химического травления in situ // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Физика. – Саратов (Россия), 2020. - Том. 20, вып. 4. - С. 288-298

112. Инденбом В.Л. Новая гипотеза о механизме радиационностимулированных процессов// Письма в ЖТФ. - Санкт-Петербург (Россия), 1979. - Том. 5, № 8 - С. 489-492.

113. Инденбом В.Л. 0 природе "радиационного поля" в механизме радиационно-стимулированных явлений. //В сб.: Радиационные явления в широкозонных оптических материалах. - Ташкент: Изд-во Фан, 1979. - С. 7-8.

114. Притулов А.М., Суржиков А.П., Шумилов Н.Ю., Анненков Ю.М., Косинцев Л.Г. Явление высокотемпературной радиационно-стимулированной диффузии иновалентной примеси в ионных кристаллах // Письма в ЖТФ. – Санкт-Петербург (Россия),1989. – Т. 15, № 12. – С. 82.

115. Анненков Ю.М. Дефектообразование и массоперенос в ионных структурах при интенсивном облучении ионизирующей радиацией: Дис. ... дра физ.- мат. наук: 01.04.07. – Томск, 2002. – 471 с.

116. Инденбом В.Л. Внутренние напряжения, возникающие при облучении // Вопросы атомной науки и техники. Сер. физика радиационных

повреждений и радиационного материаловедения. –НИИ приборов: Лыткарино (Россия), 1985. -№ 2 (35). - С. 3-8.

117. Хабибуллаев П.К., Оксенгендлер В.Л., Пахаруков Ю.В. Механизм радиационной тряски в структурно-неупорядоченных веществах // ФТТ. - Санкт-Петербург (Россия),1986. -Том. 28, №10. - С. 3132-3133.

118. Жетбаева М.П., Инденбом В.Л., Кирсанов В.В., Чернов В.М. Миграция дефектов, стимулированная образованием и захлопыванием неустойчивой френкелевской пары. // Письмав ЖТФ. - Санкт-Петербург (Россия), 1979. -том. 5. - С. 1157-1161.

119. Kirsanov V.V., Zhetbaeva M.P. Impurity migration stimulated by generation and recombination of Frenkel pair. // Solid State Communications. - Elsevier Science Publishing Company, Inc. (Great Britain), 1982. - vol. 42. - pp. 343-346.

120. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Чернов С.А. Кинетика релаксации поглощения триплетных экситонов в КСl и КСl-I и эффект « радиационной тряски» // Письма в ЖТФ. - Санкт-Петербург (Россия),1983. - том. 9, № 5.-С. 294-298.

121. Алукер Э.Д., Гаврилов В.В., Чернов С.А., Эцин С.С. Размерная зависимость коэффициента диффузии в малых частицах// ФТТ. -Санкт-Петербург (Россия),1984. - Том. 26, № 5. - С. 1514–1517.

122. W.Henkel, H. D. Hochheimer, C. Carlone, A. Werner, S. Ves, and H. G.
v. Schnering. High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS₂, TlGaSe₂, TlInS₂, and TlInSe₂ // Phys. Rev. B. (1982).- vol. 26, No.5.-pp.3211-3221.

123. Veliyev R.G. The magneto-dielectric properties of condenced materials in the systems of TlInS₂-TlCr(Fe,Co)S₂, TlGaSe₂-TlCr(Fe,Co)Se₂ // Azerbaijan Journal of Physics. – Baku, 2010. - No.2.- pp. 77-83.

124. Пахомов Л.Г., Черноруков Н.Г., Сулейманов Е.В., Кирьянов К.В. Физические методы исследования неорганических веществ и материалов. Учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационнотелекоммуникационных систем». - Нижний Новгород, 2006. - с.17.

125. Ташметов М.Ю., Халлоков Ф.К., Исматов Н.Б., Умаров С.Х. Влияние легирования и облучения электронами на ширину запрещенной зоны и микротвердость монокристаллов TlInS₂, TlInS_xSe_{2-x} (x=1) и TlIn_{1-x}Cr_xS₂ (x=0.01) // Препринт ИЯФ АН РУз. –Ташкент: ИЯФ АН РУз, 2022. – No 21. Р – 9 - 724. - 20 с.

126. Привалов Е.Е. Электроматериаловедение: Учебное пособие. - Ставрополь: АГРУС, 2012. – 196 с.; https://pandia.ru/text/78/395/85146.php, C.2.

СПИСОК УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, ЕДИНИЦ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛОВ И ТЕРМИНОВ

- а,b,с (нм) параметры кристаллической ячейки,
- $d/n ({\rm HM})$ межплоскостное расстояние,
- θ -градус угол рассеяния рентгеновских лучей,
- α, β (нм) компоненты *K* и *L*-линий рентгеновского излучения,
- *E* (эВ, кэВ, МэВ) энергия ү- излучения, нейтронов, протонов, электронов,
- $N (см^{-3})$ концентрация носителей заряда,
- $P (\Gamma) -$ весовая нагрузка на алмазную пирамидку,
- е-электрон,
- E (эB) энергия,
- ИК инфракрасная область,
- УФ ультрафиолетовая область,
- $H_{\mu^{-}}(\Gamma\Pi a)$ микротвердость по Викерсу,
- $R_o ({\rm HM})$ глубина проникновения электронов в мишень,
- Z-Атомный номер,
- $A \Gamma$ /моль атомный вес,
- *h* Постоянная Планка,
- *m*^{*}- эффективная масса носителя заряда,
- $I (hA/cm^2)$ плотность тока пучка,
- $E_a (3B)$ энергия активации переноса заряда (электрона, дырки, иона)
- Ө интервал углов (радиан, градус) в спектрах дифракции Х-лучей,

РСА, РФА – рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ,

- СЭМ сканирующий электронный микроскоп,
- АСМ –атомно-силовой микроскоп,
- LFM магнитно-силовой микроскоп,
- STM сканирующей туннельной микроскоп.