

ДВНЗ "Ужгородський національний університет"
Міністерство освіти і науки України

Кваліфікаційна наукова
праця на правах рукопису

УДК 535.375.5; 538.91; 538.958; 543.42; 544.147; 544.18

ДИСЕРТАЦІЯ

ГОМОННАЙ ОЛЕКСАНДР ОЛЕКСАНДРОВИЧ

**ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕЛЕКТРОННИХ І ФОНОННИХ СТАНІВ
У КРИСТАЛАХ ТИПУ $TlInS_2$ В ОБЛАСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ
І ПРИ ПРОСТОРОВОМУ ОБМЕЖЕННІ**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Подається на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



_____ *Олександр ГОМОННАЙ*

Ужгород – 2025

АНОТАЦІЯ

Гомоннай О.О. Трансформація електронних і фононних станів у кристалах типу TlInS_2 в області фазових переходів і при просторовому обмеженні. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків. – ДВНЗ ”Ужгородський національний університет”, Міністерство освіти і науки України, Ужгород, 2025.

Дисертацію присвячено з’ясуванню природи та особливостей фізичних процесів у шаруватих халькогенідних сегнетоелектриках типу TlInS_2 в області фазових переходів і при легуванні та просторових обмеженнях і можливостей формування композитів на їх основі. З цією метою методами функціоналу густини проведено розрахунки фізичних характеристик кристалів TlInS_2 , $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ і наночарів TlInS_2 та експериментальні дослідження оптичних (еліпсометрія, раманівське розсіювання, двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання) та пружних властивостей кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ і з’ясовано умови кристалізації TlInS_2 та TlInSe_2 у аморфних плівках та формування нанокристалів різної морфології TlInS_2 , SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у композитах на основі As_2S_3 і TlInSe_2 у склі As_2Se_3 .

При розв’язанні фундаментальних і прикладних задач у роботі отримано результати, які мають наукову новизну. В рамках першопринципного підходу в різних наближеннях (DFT/PBE-D, DFT/LDA-D+U) проведено дослідження енергетичних зонних спектрів, повних та парціальних густин електронних станів кристалів TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$. Встановлено, що вершина валентної зони утворена p -станами сірки, тоді як дно зони провідності формується головним чином p -станами всіх атомів кристала TlInS_2 з домішкою s -станів In. Діапазон валентної зони ($0 \div -16$) eV розділяється на чотири піддіапазони. Найглибший

енергетичний піддіапазон ($-16 \div -14$) eV сформований з d -станів індію. Піддіапазон ($-12 \div -7.5$) eV формується з s -станів сірки та d -станів талію, а стани Tl-5d також можуть відповідати низькоенергетичному піку близько -10 eV. Піддіапазон ($-7 \div -5$) eV походить від p -станів атомів S і s -станів атомів In і Tl. Піддіапазон ($-5 \div -0$) eV пов'язаний із сильним внеском p -станів атомів сірки, гібридизованих з p -станами атомів індію та талію. З'ясовано, що ізовалентне заміщення атомів сірки атомами селену у кристалі TlInS₂ суттєво не змінює його енергетичного зонного спектру, а обумовлює участь у формуванні вершини валентної зони і дна зони провідності також p -орбіталей атомів селену.

У наближеннях DFT/PBE-D+U розраховано дійсну та уявну частини діелектричної функції, спектральні поляризаційні залежності коефіцієнтів поглинання, показників відбивання та коефіцієнтів екстинкції кристалів TlInS₂ і TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂, для яких виявлено незначну анізотропію. Результати розрахунків порівняно з отриманими експериментальними даними оптичної спектроскопії (оптичне поглинання та еліпсометрія). Встановлено, що визначені енергії критичних точок можуть бути пов'язані з міжзонними переходами з $2p$ станів сірки у верхній частині валентної зони до $5p$ станів талію в нижній частині зони провідності.

У результаті спектроеліпсометричних досліджень кристалів TlIn(S_{1-x}Se_x)₂ ($0 \leq x \leq 0.25$) в області 1–5 eV у температурному інтервалі 133 К–300 К проведено аналіз обумовлених ізовалентним заміщенням та температурою змін спектральних залежностей дійсної та уявної частин діелектричної функції, показника заломлення та коефіцієнта екстинкції. Зі спектральних залежностей другої похідної діелектричної проникності визначено енергії критичних точок, амплітуди, параметри уширення та фазові кути, проаналізовано їх концентраційну залежність і виявлено особливості, пов'язані з фазовими переходами у цих об'єктах.

Методом GGA/PBE-D для кристалів TlInS₂ та TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂ в напрямку високосиметричних точок зони Бріллюена розраховано дисперсійні криві фононів та парціальні густини фононних станів, власні вектори для деяких значень фононних частот та визначено їх симетрію. Виявлено, що у впорядкованому

твердому розчині $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ спостерігається область динамічної нестабільності, сформована коливаннями атомів In та Se і обумовлена тим, що у зв'язку зі внесенням у структуру атомів селену порушується енергетична цілісність тетраедральної структури груп InS_4 , яка призводить до поліямності ефективного потенціалу, в якому відбувається рух іонів. Мала глибина локальних мінімумів цього потенціалу, а також резонансні явища є причиною динамічної нестабільності коливних станів у вказаному частотному інтервалі.

У результаті досліджень спектрів раманівського розсіювання світла кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в інтервалі $0 < x \leq 0.25$ при найменшому досягнутому прояві фонон-фононної взаємодії (30 K) проаналізовано композиційну поведінку частот, напівширин та інтегральних інтенсивностей фононних мод. З'ясовано, що в низькочастотній області спектрів спостерігається переважно одномодовий тип поведінки, водночас зі збільшенням вмісту атомів селену як у низькочастотній області (42, 64 та 82 cm^{-1}), так і у високочастотній області ($190\text{--}220 \text{ cm}^{-1}$) з'являються нові смуги, очевидно, пов'язані з коливаннями змішаних комплексів $\text{In}_4\text{S}(\text{Se})_{10}$, які можуть мати різну кількість ізовалентних атомів S та Se, утворюючи структури $\text{In}_4\text{S}_{10-y}\text{Se}_y$, де y – цілі числа від 1 до 9.

У результаті досліджень у температурному діапазоні 30 – 300 K спектрів раманівського розсіювання світла монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 < x \leq 0.25$) на основі аналізу температурних залежностей характеристик фононних смуг виявлено, крім типових змін (незначне зниження частоти, збільшення напівширини та інтегральної інтенсивності зі зростанням температури, які пов'язані з ангармонічністю коливань ґратки та зміною об'єму кристала), також зміни, зумовлені фазовими переходами, що фіксуються в різних діапазонах частот і включають помітне зниження частоти, значне збільшення напівширини та перерозподіл інтенсивності декількох смуг, а також помітну зміну загального вигляду спектру з температурою, що обумовлено зміною числа активних мод оптичних фононів.

Використовуючи наближення умовно деформованого стану та відповідність критеріям Борна, методом DFT-D + U розраховано значення тринадцяти

незалежних пружних констант C_{ij} для кристалів TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ і за співвідношенням Крістофеля отримано значення поширення швидкостей звуку в площинах (001), (010) та (100), які порівняно з відомими експериментальними даними для кристала TlInS_2 . Розраховано значення об'ємного модуля B , модуля Юнга E , модуля зсуву G , коефіцієнта Пуассона σ та співвідношення П'ю (B/G) для кристалів TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$.

У результаті досліджень температурних залежностей діелектричних, дилатометричних і оптичних (двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання, еліпсометрія, раманівське розсіювання світла) властивостей кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в області фазових переходів, з урахуванням дилатометричних даних встановлено їх фазову T - x діаграму в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$ і з'ясовано, що передбачувана кількома групами авторів точка Ліфшиця при $x \approx 0.05$ не реалізується.

Досліджено доменну структуру в кристалі TlInS_2 в області існування фаз високого тиску на p , T -фазовій діаграмі та виявлено, що при зростанні тиску вище за 550 МПа при переході у фази високого тиску в площині шарів кристала фіксуються сегнетоеластичні домени, які проявляються у вигляді тканиноподібної структури і при більших тисках є «замороженими», а у проміжній фазі спостерігаються динамічні ефекти.

Проведено квантово-хімічні розрахунки електронних властивостей для наночарів TlInS_2 різної товщини з використанням коду Vienna Ab Initio Simulation Package на основі теорії функціоналу електронної густини, при цьому використано функцію обмінно-кореляційного функціоналу Форде-Берка-Ернцгергофа в рамках узагальненого градієнтного наближення. У результаті моделювання фізичних властивостей надкомірки, яка містить від одного до трьох шарів, отримано енергетичні зонні спектри, повні густини електронних станів та діелектричні функції і показано, що зі збільшенням кількості наночарів у надкомірці існує тенденція до зменшення значень ширини забороненої зони та діелектричної проникності.

Методами мікроскопії показано можливість створення умов для реалізації процесів кристалізації аморфних тонких (10–200 нм) плівок TlInS_2 та TlInSe_2 в результаті дії лазерного випромінювання певної густини потужності, яка внаслідок теплового ефекту обумовлює утворення кристалітів, причому у плівках TlInSe_2 кристаліти мають видовжену форму і орієнтовані у площині плівки і їх формування супроводжується утворенням у місці падіння лазерного променя кристалітів TlSe та In_2Se_3 .

Методом мікроскопії склоподібних систем Tl-In-As-S та Tl-In-As-Se різного хімічного складу показано, що в них під дією лазерного випромінювання відбувається формування нанокристалів TlInS_2 і TlInSe_2 , та встановлено, що цей процес є незворотним і характеризується пороговим значенням густини потужності лазерного випромінювання, яке залежить від довжини хвилі, та обумовлений не чисто термічними ефектами, а переважно різким зменшенням в'язкості скла під дією світла та відповідним зростанням мобільності атомів у матеріалі, що проявляється у вигляді перенесення маси від місця падіння лазерного пучка, а також веде до формування енергетично більш вигідних кристалічних включень.

За результатами мікроскопії, сканувальної електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу з'ясовано можливості формування нанокристалів сегнетоелектриків різної морфології, зокрема, обумовлене фотопластичним ефектом утворення нанокристалів SbSI у плівках $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.45}(\text{SbSI})_{0.55}$ при дії лазерного випромінювання певної довжини хвилі та густини потужності, і кристалітів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ внаслідок термообробки матеріалів $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ різного хімічного складу.

Практичне значення отриманих результатів полягає в тому, що розроблені розрахункові підходи в теоретичному описі електронних і фононних станів кристалів TlInS_2 , $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ та наночарів TlInS_2 можуть бути застосовані при теоретичному моделюванні фізичних характеристик інших класів халькогенідних сполук у яких присутні ван-дер-ваальсівські зв'язки при легуванні і просторовому обмеженні, і можуть бути використані для розробки нових ефективних методик

синтезу та вирощування об'єктів з характеристиками, оптимальними для конкретних випадків практичного застосування.

Встановлена $T-x$ діаграма кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ і уточнена $p-T$ діаграма кристала TlInS_2 можуть стимулювати розвиток теоретичних і експериментальних досліджень фазових переходів і полікритичних явищ у конденсованих системах.

Результати та висновки щодо умов формування сегнетоелектричних нанокристалів різної морфології TlInS_2 , TlInSe_2 , SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у результаті дії лазерного випромінювання різної довжини хвилі та густини потужності та/або внаслідок термообробки можуть бути використані для створення новітніх матеріалів для різноманітних областей практичного застосування.

Ключові слова: фероїки, шаруваті кристали, плівки, скла, нанокристали, фазові переходи, фазові діаграми, електронна структура, пружні та коливні характеристики, оптичні властивості, методи теорії функціоналу густини, раманівське розсіювання, еліпсометрія

ABSTRACT

Gomonnai O.O. Transformation of electronic and phonon states in crystals of TlInS_2 type in the region of phase transitions and space limitation. – Manuscript copyright.

Thesis for a scientific degree of Doctor of Physical and Mathematical Sciences, specialty 01.04.10 – Physics of Semiconductors and Dielectrics. – Uzhhorod National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Uzhhorod, 2025.

The thesis is devoted to elucidation of the nature and specific features of physical processes in layered chalcogenide ferroelectrics of TlInS_2 type in the region of phase transition as well as upon doping and spatial confinement and possibilities of formation of composites on their base. For this purpose density functional theory (DFT) calculations of physical characteristics of TlInS_2 and $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystals and TlInS_2 nanolayers were performed as well as experimental studies of optical (ellipsometry, Raman

scattering, birefringence, angle of optical indicatrix rotation, absorption) and elastic properties of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ crystals and conditions of crystallisation of TlInS_2 and TlInSe_2 in amorphous films and formation of TlInS_2 , SbSI and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ nanocrystals of various morphology in composites based on As_2S_3 and TlInSe_2 in As_2Se_3 glass were elucidated.

Having solved fundamental and applied problems, the thesis presents results of scientific novelty. In the framework of *ab initio* approach, different approximations (DFT/PBE-D, DFT/LDA-D+U) were used to study the energy band structure, full and partial densities of electron states of TlInS_2 and $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystals. It is stated that the valence band top is formed by *p*-states of sulphur while the bottom of the conduction band is formed mostly by *p*-states of all atoms of the TlInS_2 crystal with an admixture of *s*-states of In. The valence band range ($0 \div -16$) eV is divided into four subranges. The deepest energy subrange ($-16 \div -14$) eV is formed by *d*-states of indium. The subrange ($-12 \div -7.5$) eV is formed by *s*-states of sulphur and *d*-states of thallium while Tl-5*d* states can also correspond to the low-energy peak near -10 eV. The subrange ($-7 \div -5$) eV originates from *p*-states of S atoms and *s*-states of In and Tl atoms. The subrange ($-5 \div -0$) eV is related to a strong contribution of *p*-states of sulphur atoms hybridized with *p*-states of indium and thallium atoms. It is shown that isovalent substitution of sulphur by selenium atoms in TlInS_2 crystal does not essentially change its energy band spectrum, but rather determines participation of *p*-orbitals of selenium atoms in the formation of the top of the valence band and the bottom of the conduction band.

The DFT/PBE-D+U approximations were used to calculate the real and imaginary parts of the dielectric function, spectral polarization dependences of absorption coefficients, reflection indices and extinction coefficients of TlInS_2 and $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystals, for which a slight anisotropy was found. The calculation results were compared to the experimentally obtained optical spectroscopic data (optical absorption and ellipsometry). It is shown that the determined critical point energies can be related to interband transitions from *2p* states of sulphur in the upper part of the valence band to *5p* states of thallium in the lower part of the conduction band.

Based on the spectroscopic ellipsometry studies of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 < x \leq 0.25$) crystals in the 1–5 eV range in the temperature interval 133 K–300 K, isovalent

substitution-related and temperature-related variations of spectral dependences of the real and imaginary parts of the dielectric function, refractive index and extinction coefficient are analysed. From the spectral dependences of the second derivative of the dielectric function the critical point energies, amplitudes, broadening parameters and phase angles are determined, their compositional dependences are analysed and singularities related to phase transitions in these objects are determined.

GGA/PBE-D method was used for TlInS_2 and $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystals in the direction towards the Brillouin zone high-symmetry points to calculate phonon dispersion curves and partial densities of phonon states, eigenvectors for some values of phonon frequencies and to determine their symmetry. It is shown that in an ordered $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ solid solution a region of dynamic instability is observed, formed by the vibrations of In and Se atoms and caused by the fact that, due to introduction of selenium atoms in the crystal structure, the energetic integrity of the tetrahedral structure of InS_4 groups is violated, thereby resulting in a multiwell effective potential, in which the motion of ions occurs. Small depth of the local minima of this potential as well as resonance effects lead to the dynamic instability of vibrational states in this frequency range.

Based on Raman scattering studies of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ performed at lowest achieved phonon-phonon coupling (30 K), compositional behaviour of phonon mode frequencies, halfwidths, and integrated intensities in the $0 < x \leq 0.25$ range is analysed. In the lower-frequency part of the spectra predominantly one-mode behaviour is observed while at the increasing content of selenium new bands appear both in the low-frequency range (42, 64, and 82 cm^{-1}) and in the high-frequency range ($190\text{--}220 \text{ cm}^{-1}$), evidently related to the vibrations of mixed $\text{In}_4\text{S}(\text{Se})_{10}$ complexes which may contain different number of isovalent S and Se atoms, forming $\text{In}_4\text{S}_{10-y}\text{Se}_y$ structures where y are integers from 1 to 9.

Raman scattering studies of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 < x \leq 0.25$) single crystals in the temperature interval 30 – 300 K and analysis of temperature dependences of the phonon band characteristics revealed, besides typical changes (slight frequency decrease, increase of halfwidth and integrated intensity with temperature related to anharmonicity of the lattice vibrations and variation of the crystal volume), another type of changes related to phase transitions which are revealed in different frequency ranges and include noticeably

decreasing frequency, substantial broadening and redistribution of intensities of some bands as well as a noticeable variation of the spectrum in general with temperature due to a change of the number of optical phonon active modes.

Using the ab initio calculations of the intently deformed unit cell and correspondence to the Born criteria, DFT-D + U method was applied to calculate the values of thirteen independent elastic constants C_{ij} for TlInS_2 and $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystals. From the Christoffel relationships sound velocities in (001), (010), and (100) planes were obtained, which were compared to the known experimental values for the TlInS_2 crystal. Bulk modulus B , Young modulus E , shear modulus G , Poisson coefficient σ , and Pugh's ratio (B/G) were calculated for the TlInS_2 and $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystals.

Based on the studies of temperature dependences of dielectric, dilatometric, and optical (birefringence, angle of optical indicatrix rotation, absorption, ellipsometry, Raman scattering) characteristics of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ crystals in the phase transition range with the account of dilatometric data, their T - x phase diagram is built in the compositional range $0 \leq x \leq 0.25$ and it is concluded Lifshitz point $x \approx 0.05$, predicted by several groups of authors, is not achieved.

Domain structure in the TlInS_2 crystal is studied in the range of existence of high-pressure phases in the p , T -phase diagram. It is shown that at increasing pressure above 550 MPa at the transition to the high-pressure phases ferroelastic domains are observed within the plane of the crystal layers which are revealed as a tissue-like structure, is "frozen" at elevated pressures while in the intermediate phase dynamic effects are observed.

Quantum-chemical calculations of electronic properties for TlInS_2 nanolayers of various thickness are performed using Vienna Ab Initio Simulation Package code based on electronic density functional theory, Perdew-Burke-Ernzerhof exchange-correlation functional being used in the framework of the generalized gradient approximation. By modeling physical properties of a supercell, containing from one to three layers, energy band spectra, full densities of electron states, and dielectric functions are obtained. It is shown that with increasing number of nanolayers in the supercell there is a trend to the decrease of the energy bandgap and dielectric permittivity.

Micro-Raman scattering technique was applied to show the possibility of conditions for crystallization processes in thin (10–200 nm) amorphous TlInS_2 and TlInSe_2 films under illumination by laser light of a certain power density which, due to its thermal effect, leads to the formation of crystallites. In the TlInSe_2 films the crystallites are oblong and oriented within the film plane, their formation is accompanied by the formation of TlSe and In_2Se_3 crystallites in the laser spot.

Micro-Raman spectroscopy of Tl-In-As-S and Tl-In-As-Se glasses of various chemical composition shows that illumination by laser light leads to the formation of TlInS_2 and TlInSe_2 nanocrystals in these glasses. This process is found to be irreversible and characterized by a threshold value of the laser beam power density, depending on the laser wavelength. This effect is not purely thermal, but caused mostly by a drastic decrease of the glass viscosity under illumination and, accordingly, increasing mobility of atoms in the material revealed as radial mass transfer from the laser spot and formation of energetically favourable crystalline inclusions.

Based on the data of micro-Raman spectroscopy, scanning electron microscopy, and X-ray diffraction, possibilities for the formation of nanocrystals of ferroelectrics of various morphology are studied, in particular, formation of SbSI nanocrystals in $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.45}(\text{SbSI})_{0.55}$ films due to the photoplastic effect under illumination by laser light of appropriate wavelength and power density, and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ crystallites under thermal treatment of $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ materials of various chemical composition.

Practical importance of the results obtained consists in the fact that the calculation approaches elaborated in the theoretical description of electron and phonon states of the TlInS_2 and $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystals as well as TlInS_2 nanolayers can be applied at theoretical modeling of physical characteristics of other classes of chalcogenide compounds possessing van der Waals bonds upon doping and spatial confinement, and can be helpful for working out new efficient techniques for the synthesis and growth of objects with characteristics, optimal for targeted applications.

The built $T-x$ diagram of the $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ crystals and refined $p-T$ diagram of the TlInS_2 crystal can stimulate the development of theoretical and experimental studies of phase transitions and multicritical phenomena in condensed systems.

Results and conclusions on the conditions of formation of ferroelectric TlInS_2 , TlInSe_2 , SbSI , and $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ nanocrystals of various morphology under laser illumination of various wavelength and power density and/or upon thermal treatment can be used for the fabrication of novel materials for various applications.

Key words: ferroics, layered crystals, films, glasses, nanocrystals, phase transitions, phase diagrams, electronic structure, elastic and vibrational characteristics, optical properties, density functional theory methods, Raman scattering, ellipsometry

СПИСОК НАУКОВИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ, в яких опубліковані основні результати дисертації

Статті в журналах першого квартиля (Q1) за класифікацією SCImago:

1. Gomonnai, O.O., Gordan, O., Guranich, P.P., Slivka, A.G., Gomonnai, A.V., Zahn, D.R.T. (2017). Temperature-dependent dielectric functions and interband critical points of sulfur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ layered solid solution crystals. *Applied Surface Science*, 424 (3), 383-388. doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.228. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка експериментальних результатів, теоретичний аналіз та інтерпретація отриманих даних, написання статті).
2. Guranich, P.P., Rosul, R.R., Gomonnai, O.O., Slivka, A.G. Roman, I.Yu., Gomonnai, A.V. (2014). Ferroelasticity of TlInS_2 crystal. *Solid State Communication*, 184, 21–24. doi.org/10.1016/j.ssc.2013.12.034. (Особистий внесок: участь у обговоренні результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).
3. Azhniuk, Yu.M., Villabona, A., Gomonnai, A.V., Rubish, V.M., Marjan, V.M., Gomonnai, O.O., Zahn, D.R.T. (2014). Raman and AFM studies of $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.45}(\text{SbSI})_{0.55}$ thin films and bulk glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 396-397, 36-40. doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.015. (Особистий внесок: проведення досліджень раманівської спектроскопії та обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні експериментальних результатів, участь у написанні статті).

4. 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. (2013). Growth and characterisation of sulphur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 367 (1), P. 35-41. doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.01.008. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка й аналіз та пояснення експериментальних результатів, участь у написанні статті).

Статті в журналах другого квантиля (Q2) за класифікацією SCImago:

5. Martynyuk-Lototska, I., Roman, I., Gomonnai, O., Kryvyu, T., Mys, O., Vlokh, R. (2018). Acoustic and elastic anisotropies of acoustooptic Tl_3PSe_4 crystals. *Acta Acustica united with Acustica*, 104 (6), 956-962. doi.org/10.3813/AAA.919261. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, участь у проведенні аналізу експериментальних результатів, участь у написанні статті).

6. Azhniuk, Yu.M., Gomonnai, A.V., Rubish, V.M., Rigan, M.Yu., Solomon, A.M., Gomonnai, O.O., Guranich, O.G., Petryshynets, I., Zahn, D.R.T. (2013). *In situ* Raman observation of laser-induced formation of TlInSe_2 crystallites in Tl-In-As-Se glass. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (10). 1452-1458. doi.org/10.1016/j.jpics.2013.05.005). (Особистий внесок: проведення досліджень раманівської спектроскопії та обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні експериментальних результатів, участь у написанні статті).

Статті в журналах третього квантиля (Q3) за класифікацією SCImago:

7. Azhniuk, Yu.M., Gomonnai, A.V., Lopushansky, V.V., Gomonnai, O.O., Babuka, T., Loya, V.Y., Voynarovych, I.M. (2023). Laser-induced transformations in thermally evaporated thin TlInSe_2 films studied by Raman spectroscopy. *Ukrainian Journal of Physics*, 68 (12), 816-821. doi.org/10.15407/ujpe68.12.816. (Особистий внесок: проведення досліджень раманівської спектроскопії та обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні експериментальних результатів, участь у написанні статті).

8. Babuka, T., Gomonnai, O., Glukhov, K.E., Kharkhalis, LYu., Gomonnai, A.V., Makowska-Janusik, M. (2022). The first principle study of substitutional impurities' effect on elastic properties of TlInS_2 layered crystal. *Low Temperature Physics*, 48 (1),

57-63. doi.org/10.1063/10.0008965. (Особистий внесок: участь у проведенні теоретичних розрахунків, обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні результатів, участь у написанні статті).

9. Babuka, T., Gomonnai, O.O., Glukhov, K.E., Kharkhalis, L.Yu., Gomonnai, A.V., Makowska-Janusik, M. (2021). Theoretical and experimental studies of electronic and optical properties of layered $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ ferroelectric crystal. *Integrated Ferroelectrics*, 220, 18-29. doi.org/10.1080/10584587.2021.1921531. (Особистий внесок: участь у проведенні теоретичних розрахунків, обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні результатів, участь у написанні статті).

10. Adamenko, D., Say, A., Martynyuk-Lototska, I., Mys, O., Kostyrko, M., Gomonnai, O.O., Gomonnai, A.V., Vlokh, R. (2020). (x, T) -phase diagram of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 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*, 93 (9), 935-944. doi.org/10.1080/01411594.2020.1813292. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень та аналізу експериментальних результатів, участь у написанні статті).

11. Say, A., Martynyuk-Lototska, I., Mys, O., Adamenko, D., Kostyrko, M., Gomonnai, O., Vlokh, R. (2020). Temperature dependences of optical indicatrix and thermal expansion parameters of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions ($x = 0, 0.02$ and 0.06). *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 21 (2), 57-64. doi: 10.3116/16091833/21/2/57/2020. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень та аналізі експериментальних результатів, участь у написанні статті).

12. Adamenko, D., Krupych, O., Kostyrko, M., Gomonnai, O., Gomonnai, A., Vlokh, R. (2020). Faraday effect in $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions ($x = 0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15$ and 0.25). *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 21 (4), 178-183. doi: 10.3116/16091833/21/4/178/2020. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, участь у аналізі експериментальних результатів, участь у написанні статті).

13. Babuka, T., Gomonnai, O.O., Glukhov, K.E., Kharkhalis, L.Yu., Sznajder, M.,

Zahn, D.R.T. (2019). Electronic and optical properties of the TlInS_2 crystal: theoretical and experimental studies. *Acta Physica Polonica A*, 136 (4), 640-644. doi: 10.12693/APhysPolA.136.640. (Особистий внесок: участь у проведенні теоретичних розрахунків, обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні результатів, участь у написанні статті).

14. Say, A., Adamenko, D., Gomonnai, O., Roman, I., Martynyuk-Lototska, I., Vlokh, R. (2019). Anisotropy of thermal expansion of TlGaSe_2 crystals. *Phase Transitions*, 92 (9), 824-830. doi.org/10.1080/01411594.2019.1642475. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, проведення досліджень методами СЕМ та рентгеноструктурного аналізу, обробка результатів; участь у аналізі експериментальних результатів, участь у написанні статті).

15. Guranich, P.P., Rosul, R.R., Gomonnai, O.O., Rubish, V.M., Gomonnai, A.V., Slivka, A.G., Huranych, P. (2019). Phase (x , T) and (p , T) diagrams of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystal in the compositional range $0 \leq x \leq 0.15$. *Phase Transitions*, 92 (5), 508-516. doi.org/10.1080/01411594.2019.1597097. (Особистий внесок: проведення досліджень методами СЕМ і рентгеноструктурного аналізу, раманівської спектроскопії та обробка результатів; аналіз та пояснення експериментальних результатів, написання статті).

16. Martynyuk-Lototska, I., Mys, O., Say, A., Trach, I., Adamenko, D., Gomonnai, O.O., Roman, I., Vlokh, R. (2019). Anisotropy of acoustic and thermal expansion properties of TlInSe_2 crystals. *Phase Transitions*, 92 (1), 23-35. doi.org/10.1080/01411594.2018.1545227. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, проведення досліджень методами СЕМ та рентгеноструктурного аналізу, обробка результатів; участь у аналізі експериментальних результатів, участь у написанні статті).

17. Gomonnai, O.O., Ludemann, M., Gomonnai, A.V., Roman, I.Yu., Slivka, A.G., Zahn, D.R.T. (2018). Low-temperature Raman studies of sulfur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ single crystals. *Vibrational Spectroscopy*, 97, 114-118 doi.org/10.1016/j.vibspec. 2018.05.0. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, написання статті).

18. Gomonnai, O., Gordan, O., Guranich, P., Huranich, P., Slivka, A., Gomonnai, A., Zahn, D.R.T. (2017). Spectroscopic ellipsometry studies and temperature behaviour of the dielectric function of TlInS₂ single crystal. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9 (5), No 05025 (6 pages). doi:10.21272/jnep.9(5).05025. (Особистий внесок: проведення спектроеліпсометричних досліджень; обробка результатів експериментальних досліджень, проведення теоретичного аналізу та інтерпретації отриманих даних, написання статті).

19. Gomonnai, O.O., Rosul, R.R., Guranich, P.P., Slivka, A.G., Roman, I.Yu., Rigan, M.Yu. (2012). Optical properties of TlInS₂ layered crystal under pressure. *High Pressure Research*, 32 (1), 39-42. doi.org/10.1080/08957959.2011.635144. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка й аналіз результатів експериментальних досліджень; написання статті).

Статті в журналах четвертого квартіля (Q4) за класифікацією SCImago:

20. Gomonnai, O.O., Ludemann, M., Gomonnai, A.V., Roman, I.Yu., Slivka, A.G., Zahn, D.R.T. (2019). Temperature dependence of Raman-active modes of TlIn(S_{0.95}Se_{0.05})₂ single crystals. *Ukrainian Journal of Physics*, 64 (2), 173-178. doi.org/10.15407/ujpe64.2.173. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, написання статті).

Публікації у наукових виданнях з Переліку наукових фахових видань України:

21. Azhniuk, Yu.M., Gomonnai, A.V., Gomonnai, O.O., Hasynets, S.M., Kováč, F., Lopushansky, V.V., Petryshynets, I., Rubish, V.M., Zahn, D.R.T. (2015). Annealing-induced formation of Sn₂P₂S₆ crystallites in As₂S₃-based glass matrix. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 18 (3), 248-254. doi: 10.15407/spqeo 18.03.248). (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень; участь у обробці результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

22. Гуранич, П.П., Росул, Р.Р., Гомоннай, О.О., Сливка, О.Г., Гомоннай, О.В., Роман, І.Ю. (2014). Піроелектричні властивості кристалів TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})₂ при

високих тисках. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 35, 57-60. doi.org/10.24144/2415-8038.2014.35.57-60. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень при атомосферному тиску; участь у обробці результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

23. Гуранич, П.П., Росул, Р.Р., Гомоннай, О.О., Сливка, О.Г., Гомоннай, О.В., Роман, І.Ю. (2014). Доменна структура в кристалах $TlInS_2$ при високих тисках. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 36, 77-80. doi.org/10.24144/2415-8038.2014.36.77-80. (Особистий внесок: участь у обговоренні результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

24. Rosul, R.R., Guranich, P.P., Gomonnai, O.O., Slivka, A.G., Rigan, M.Yu., Rubish, V.M., Guranich, O.G., Gomonnai, A.V. Dielectric properties of $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ polycrystals near phase transitions. (2012). *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, 15 (1), 35-37. doi.org/10.15407/spqeo15.01. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень при атомосферному тиску; участь у обробці результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

25. Росул, Р.Р., Гуранич, П.П., Гомоннай, О.О., Сливка, О.Г., Хмара, О.М., Гомоннай, О.В., Роман, І.Ю. (2012). Температурна та барична поведінка краю фундаментального поглинання монокристалів $TlIn(S_{0.98}Se_{0.02})_2$. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 31, 23-28. doi.org/10.24144/2415-8038.2012.31.23-28). (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень при атомосферному тиску; участь у обговоренні результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

26. Гомоннай, О.О., Гуранич, П.П., Росул, Р.Р., Сливка, О.Г., Роман, І.Ю., Риган, М.Ю. (2010). Оптичні властивості сегнетоелектриків $TlInS_2$ в околі фазових переходів. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, 7 (3). 61-64. doi.org/10.18524/1815-7459.2010.3.114440. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів експериментальних досліджень, написання статті).

27. Росул, Р.Р., Гуранич, П.П., Гомоннай, О.О., Риган, М.Ю., Рубіш, В.М.,

Сливка, О.Г. (2010). Діелектричні властивості полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_2$ при високих гідростатичних тисках. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 28, 41-46. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень при атомосферному тиску; участь у обробці результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

Патенти:

28. Патент № 106518 С2 Україна: МПК Н 01 L 41/18. Сегнетоелектричний матеріал / Риган, М.Ю., Росул, Р.Р., Гуранич, О.Г., Гомоннай, О.В., Гомоннай, О.О., Рубіш, В.М., Штець, П.П., Соломон, А.М. Заявлено 07.09.2012. Опубліковано 10.09.2014 р. Бюл. № 17. (Особистий внесок: аналіз і обробка результатів досліджень; підготовка до подання патента).

Публікації у матеріалах наукових конференцій:

29. Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Rubish V.M., Zahn D.R.T. Micro-Raman study of TlInS_2 nanocrystal formation in Tl-In-As-S glass under laser annealing // In book: Physics, chemistry and application of nanostructures: reviews and short notes to Nanomeeting-2017. P.145-148. Edited By: V.E. Borisenko, S.V., V.S. Gurin, and C H Kam: World Scientific Publishing Company 2017. (ISBN-10: 9813224525, ISBN-13: 978-9813224520) (doi.org/10.1142/10560). (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, участь у написанні статті).

30. Gomonnai O., Ludemann M., Gomonnai A., Roman I., Slivka A., Zahn D.R.T. Temperature-dependent Raman studies of layered $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) single crystals // Materials of International scientific and technical conference "Laser Technologies. Lasers and their Application LTLA-2019. (11- 13 June 2019, Truskavets, Ukraine). P. 19-21 (ISBN 978-966-384-345-2). (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, написання статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

Тези конференцій:

31. Azhniuk Y.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Babuka T., Loya V.Y., Voynarovych I.M. Raman study of thin TlInS_2 films prepared by thermal evaporation // Materials XIX International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, October 09-14, 2023). P. 102.

32. Azhniuk Y.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Babuka T., Loya V.Y., Voynarovych I.M. Laser-induced transformations in thermally evaporated thin TlInSe_2 films studied by Raman spectroscopy // 9th International conference "Physics of Disordered Systems". (LVIV, UKRAINE, September 19-20, 2023). P. 47.

33. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Makowska-Janusik M. Comparative investigation of bulk and nanolayered properties of perspective TlInS_2 ferroelectric // 9th International conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2021): Abstr. Book 9th International conference. (Lviv, 25 – 27 August 2021). Kyiv: Inst. Phys. NASU, 2021. P. 180.

34. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T., Makowska-Janusik M. Electronic and vibrational properties of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystal: theoretical and experimental study // International conference "Functional Materials and Nanotechnologies". (23-26 November 2020, Vilnius, Lithuania). P. 177.

35. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T., Makowska-Janusik M. Effect of Se-content doping on electronic, dynamical and mechanical properties of TlInS_2 layered crystal // International conference "Clusters and Nanostructured Materials (CNM'6)". (5-9 October 2020, Uzhgorod-Vodograj, Ukraine). P. 184-185.

36. Babuka T., Makowska-Janusik M., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai O.O., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Comparative study of structural and vibrational stability of layered TlInS_2 and $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ ferroelectric crystals // XXII International seminar on physics and chemistry of solids (ISPCS'20). (17-19 June 2020,

Lviv, Ukraine). P. 79.

37. Gomonnai O.O., Ludemann M., Roman I.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Temperature-dependent Raman studies of layered $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) single crystals // VIII International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine). P. 30-31.

38. Adamenko D., Pogodin A., Gomonnai O. O., Say A., Mys O., Vasylykiv Yu, Martynyuk-Lototska I. and Vlokh R. Anisotropy of acoustic, thermal expansion and optical properties of β - TlInS_2 , TlInSe_2 and TlGaSe_2 crystals // VIII International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine). P. 24.

39. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Theoretical and experimental studies of vibrational properties of layered TlInS_2 ferroelectric crystals // VIII International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine). P. 59-60.

40. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Ludemann M., Zahn D.R.T. Physical properties of solid solution of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ crystals: theoretical and experimental study // XXIV Galyna Puchkovska International school-seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". (25-30 August 2019, Odessa, Ukraine). P. 65.

41. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Sznajder M. Electronic and optical properties of the TlInS_2 crystal: theoretical and experimental study // 48 th International school & conference on the physics of semiconductors. (8-14 June 2019, Szczyrk, Poland). ThB21.

42. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Roman I.Yu., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Temperature dependence of Raman-active modes of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ single crystals // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 81.

43. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Kokhan O., Gomonnai O., Kryvyy T., Vlokh R. Anisotropy of acoustic, piezo-, elasto- and acousto-optic properties of Tl_3AsS_4

and Tl_3PSe_4 crystals // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 31.

44. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Vasylykiv Y., Kryvyi T., Say A., Gomonnai O., Kokhan O., Vlokh R. Critical behavior and acoustic, elastic and dilatometric anisotropy of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ crystals // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 74.

45. Huranych P., Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rubish V.M., Gomonnai A.V., Slivka A.G. Phase (x , T) diagram of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystal in the compositional range $0 \leq x \leq 0.15$ // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 88.

46. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Guranich P.P., Roman I.Yu., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Low-temperature Raman studies of sulfur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ single crystals // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (USCPS-8). (2-4 жовтня 2018, м. Ужгород). С. 166.

47. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Roman I. Yu., Guranich P.P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Temperature dependence of Raman active modes of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ single crystal // International conference "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM'5). (22-26 October 2018, Uzhgorod, Ukraine). P. 132.

48. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Temperature-dependent dielectric functions and interband critical points of sulfur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions // 11th International conference on physics of advanced materials. (8-13 September 2016, Cluj-Napoca, Romania). P. 91-93.

49. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranych P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies and temperature behaviour of dielectric function spectra in quasitwodimensional TlInS_2 single crystal // Abstract of International conference on semiconductor nanostructures for optoelectronics and biosensing. (22-25 May 2016, Rzeszow, Poland). P. 78.

50. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions at different temperatures // 18th International conference on solid films and surfaces (ICSFS-

18). (28 August-2 September 2016, Chemnitz, Germany). P. 286.

51. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranich P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$ layered crystal at different temperatures // VII Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (30 травня-03 червня 2016, м. Одеса). С. 136.

52. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranich P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies and interband optical transitions of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ ferroelectric at different temperatures // IX International conference topical problems of semiconductor physics. (16-20 May 2016, Truskavets, Ukraine). P. 180.

53. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Dielectric function spectra and interband optical transitions in $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystal at different temperatures // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. (26-30 вересня 2016, м. Дніпро). С. 111-112.

54. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rigan M.Yu., Rubish V.M., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Huranich P.P. Investigation of phase transitions in $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ // IV International conference "Clusters and Nanostructured Materials". (12-15 October 2015, Uzhgorod, Ukraine). P. 118.

55. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman S.Yu., Gomonnai A.V., Huranich P.P. High-pressure ferroelastic phase of TlInS_2 crystal / V Seminar of ferroelectric and superionic systems. (26-27 October 2015, Uzhgorod, Ukraine). P. 24.

56. Gomonnai A.V., Azhniuk Yu.M., Rubish V.M., Rigan M.Yu., Gomonnai O.O., Guranich O.G., Zahn D.R.T. *In situ* Raman study of TlInSe_2 nanocrystallites formed in Tl-In-As-Se glass under laser beam annealing // 2nd International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials". (27-30 August 2014, Lviv, Ukraine). P. 159.

57. Rubish V.M., Maryan V.M., Gorina O.V., Lytvyn P.M., Gomonnai O.O.,

Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V. Termocrystalisation of $(As_2Se_3)_{45}(SbSI)_{55}$ amorphous films // Summer school and 2nd international research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials". (27-30 August 2014, Lviv, Ukraine). P.388.

58. Guranich P.P., Rosul R.R., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Gomonnai A.V. Optical properties of $TlInS_2$ crystal at high pressure // VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. (30 вересня-4 жовтня 2013, м. Чернівці). С. 481-482.

59. Gomonnai O.O., Gomonnai A.V., Rosul R.R., Guranich P.P., Slivka A.G., Rigan M.Yu. Detailed studies of polycritical region of $TlInS_2$ crystals in the pressure range $580 \leq p < 660$ MPa // International conference High Pressure – 2012 "Fundamental and Applied Aspects". (23-27 September 2012, Sudak, Ukraine). P1-55.

60. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Гомоннай О.В., Сливка О.Г., Турок І.І., Роман І.Ю. Поведінка краю фундаментального поглинання в кристалах $TlIn(S_{0.96}Se_{0.04})_2$ в околі фазових переходів при дії високих гідростатичних тисків // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології: міжнародна наукова конференція. (4-8 червня 2012 р., м. Одеса). С. 47.

61. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Сливка О.Г., Роман І.Ю., Риган М.Ю., Гомоннай О.В. Вплив ізоморфного заміщення S – Se на діелектричні властивості сегнетоелектричних кристалів $TlInS_2$ // Сенсорна електроніка та мікросистемні технології: міжнародна наукова конференція. (4-8 червня 2012 р., м. Одеса). С. 51.

62. Rigan M.Yu., Solomon A.M., Gasynets S.M., Rosul R.R., Perevusnyk V.P., Gomonnai O.O., Pisak R.P., Yasinko T.I., Opachko I.I., Shpyrko G.N. Glassforming and glasses crystalization in $As_2S_3-TlInS_2$, $As_2Se_3-TlInSe_2$, $As_2Se_3-TlGaSe_2$ // III International conference "Clusters and Nanostructured Materials". (14-17 October 2012, Uzhgorod, Ukraine). P. 193.

63. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rigan M.Yu., Slivka A.G., Rubish V.M. and Gomonnai A.V. Dielectric properties of $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ polycrystals at elevated pressures // 12th European meeting on ferroelectricity. (26 June-1 July 2011, Bordeaux, France). P. 23.

64. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rigan M.Yu., Slivka A.G., Rubish V.M. and Gomonnai A.V. *p-T-x* phase diagram of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals up to 660 MPa // 49th European high pressure research group conference. (29 August-3 September 2011, Budapest, Hungary). P. 260.

65. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Rigan M.Yu. Birefringence of TlInS_2 ferroelectric under pressure // 49th European high pressure research group international conference. (29 August-3 September 2011, Budapest, Hungary). P. 259.

66. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Сливка О.Г., Роман І.Ю., Риган М.Ю., Гомоннай О.В. Фазові переходи низьковимірних сегнетоелектриків $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$ // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-5). Програма і тези доповідей. (9-15 жовтня 2011 р., м. Ужгород). С. 395-396.

67. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Сливка О.Г., Роман І.Ю., Риган М.Ю., Гомоннай О.В. Барична поведінка діелектричних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників $\text{TlIn}(\text{S}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_2$ // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-5). Програма і тези доповідей. (9-15 жовтня 2011 р., м. Ужгород). С. 412.

68. Gomonnai O.O., Rosul R.R., Guranich P.P., Rigan M.Yu., Slivka A.G., Rubish V.M., Gomonnai A.V. Dielectric properties and phase transitions of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals under pressure // 17th APS topical conference on shock compression of condensed matter. (26 June-1 July 2011, Chicago, Illinois, USA). Abstr. F1 178. P. 65.

69. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Rigan M.Yu. Birefringence of TlInS_2 quasi-two-dimensional ferroelectric under pressure // Mediterranean-East-Europe meeting "Multifunctional Materials". (12-14 May 2011, Uzhgorod, Ukraine). P. 111-112.

70. Gomonnai O.O., Guranich P.P., Slivka A.G., Rosul R.R., Rigan M.Yu. Optical and dielectric properties of TlInS_2 crystals // International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". (26-27 November 2010, Uzhhorod, Ukraine). P. 30.

71. Gomonnai O.O. Dielectric properties and phase transformations of quasitwodimensional TlInS₂ crystals under pressure // Kick-off conference on pressure effects on materials. (22-28 August 2010, Santa Barbara, California, USA). P. 28.

72. Gomonnai O.O., Guranich P.P., Slivka A.G., Rosul R.R., Rigan M.Yu. Optical, dielectric properties and (p, T) phase diagram of TlInS₂ crystals // 48th EHPRG International conference. (25-29 July 2010, Uppsala, Sweden). P.160.

73. Гомоннай О.О., Гуранич П.П., Росул З.З., Сливка О.Г., Роман І.Ю. Оптичні властивості сегнетоелектриків TlInS₂ в околі фазових переходів // IV Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікро-системні технології". (28 червня-2 липня 2010 р., м. Одеса). С. 212.

ЗМІСТ

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ	30
ВСТУП	31
РОЗДІЛ I. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІДВОВИМІРНИХ КРИСТАЛІВ $A^{III}B^{III}C^{VI}$ ($A = Tl, B = In, Ga, C = S, Se$), МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ І РОЗРАХУНКІВ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ КРИСТАЛІВ $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$)	42
1.1. Загальна характеристика властивостей квазідвовимірних кристалів $A^{III}B^{III}C^{VI}$ ($A = Tl, B = In, Ga, C = S, Se$) та актуальність поставлених наукових завдань	42
1.2. Методики експериментальних досліджень та розрахунків електронної структури й оптичних спектрів, коливних та пружних характеристик кристалів	53
1.3. Вирощування, рентгеноструктурні й електронно-мікроскопічні дослідження монокристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$)	61
Висновки до розділу I	70
РОЗДІЛ II. ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ Й ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$	72
2.1. Електронні й оптичні властивості кристала $TlInS_2$: теоретичні та експериментальні дослідження	72
2.2. Теоретично розраховані парціальні густини електронних станів, спектральні залежності показників відбивання та коефіцієнтів екстинкції, дійсної та уявної частин діелектричної функції кристала $TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})_2$	80
2.3. Спектроеліпсометричні дослідження кристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ ($x = 0, 0.08, 0.15$ та 0.25)	91

2.4. Ефект Фарадея у твердих розчинах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15$ та 0.25)	98
Висновки до розділу II	101
РОЗДІЛ III. ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ Й ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛИВНИХ І ПРУЖНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛІВ $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ТА Tl_3PSe_4	104
3.1. Першопринципні розрахунки коливних характеристик кристалів TlInS_2 та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ і експериментальні дані раманівської спектроскопії	104
3.2. Прояви ефектів композиційного розупорядкування у спектрах раманівського розсіювання світла кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$	115
3.3. Першопринципні розрахунки пружних властивостей кристалів TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$	126
3.4. Акустична та пружна анізотропія кристалів TlInSe_2	130
3.5. Анізотропія акустичних і пружних властивостей кристала Tl_3PSe_4	133
Висновки до розділу III	142
РОЗДІЛ IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}$ ($A = \text{Tl}, B = \text{In}, \text{Ga}, C = \text{S}, \text{Se}$) В ОБЛАСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ	144
4.1. Раманівська спектроскопія кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в області фазових переходів	144
4.1.1. Кристал TlInS_2	144
4.1.2. Кристали $\text{TlIn}(\text{S}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$	147
4.1.3. Кристали $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$	155
4.2. Спектроеліпсометричні дослідження кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в області фазових переходів	161

4.3. 4.3. Діелектричні, дилатометричні й оптичні дослідження кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ та їх фазова T - x діаграма	168
4.3.1. Кристал TlInS_2	173
4.3.2. Кристали $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ для $0 < x \leq 0.08$.	176
4.3.3. Кристали $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ для $0.1 \leq x \leq 0.25$.	185
4.4. Фазова T - x діаграма у діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$	191
4.5. Уточнена T - p діаграма кристалу TlInS_2	194
4.6. Дослідження температурної поведінки фононних мод, швидкостей звуку та лінійного термічного розширення кристалів TlInSe_2	199
4.7. Дослідження температурної залежності коефіцієнтів термічного розширення кристалу TlGaSe_2	209
Висновки до розділу IV	218
РОЗДІЛ V. РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ У НАНОШАРАХ TlInS_2 ТА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ПЛІВКАХ $\text{Tl-In-S}(\text{Se})$ І СКЛІ $\text{Tl-In-As-S}(\text{Se})$	220
5.1. <i>Ab initio</i> розрахунки електронних та оптичних властивостей наночарів кристала TlInS_2 .	220
5.2. Структурні перетворення у аморфних тонких плівках Tl-In-S під впливом лазерного випромінювання	225
5.3. Ефекти кристалізації у тонких плівках Tl-In-Se при дії лазерного випромінювання	233
5.4. Дослідження склоподібних систем $\text{Tl-In-As-S}(\text{Se})$ і процесів кристалізації $\text{TlInS}(\text{Se})_2$ у матриці $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$	241
Висновки до розділу V	261
РОЗДІЛ VI. ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ As_2S_3 ТА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ SbSI І $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$	264
6.1. Формування кристалітів SbSI у плівках $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$	264

6.2. Структурні й оптичні дослідження склоподібних і композитних матеріалів на основі As_2S_3 та сегнетоелектрика $Sn_2P_2S_6$	277
Висновки до розділу VI	287
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	289
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	293
ДОДАТКИ	
Додаток А. Список публікацій за темою дисертації та відомості про апробацію результатів дисертації	324

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ ПОЗНАЧЕНЬ ТА СКОРОЧЕНЬ

ФП – фазовий перехід;

SEM – сканувальна електронна мікроскопія;

АСМ – атомна силова мікроскопія

РРС – раманівське розсіювання світла;

СМРР – спектри мікроманівського розсіювання;

DFT – теорія функціоналу густини (Density Functional Theory);

LDA – наближення локальної щільності (Local Density Approximations);

GGA – узагальнене градієнтне наближення (Generalized Gradient Approximation);

DFT+U – комбінація DFT і підходу Хаббарда;

DFT-D – комбінація DFT і поправки на дисперсію;

ЗБ – зона Бріллюена;

pDOS – парціальні густини станів

ТА – квазіпоперечна акустична хвиля;

LA – квазіповздовжня акустична хвиля;

C_{ij} – пружні константи;

v_{ij} – швидкості звуку;

A_g – повносиметричні невироджені моди;

B_g – антисиметричні невироджені моди;

E_g – двічі вироджені моди

ВСТУП

Обґрунтування вибору теми дослідження. Кристали зі стійкою шаруватою структурою впродовж багатьох десятиліть привертають увагу дослідників як у теоретичній, так і експериментальних галузях сучасної фізики та матеріалознавства завдяки специфічній структурі, в якій реалізуються ван-дер-Ваальсові зв'язки. Активізація таких досліджень на початку нашого століття була також обумовлена відкриттям унікальних властивостей графену та вивченням у напівпровідниках квантових ефектів і їх ролі у перспективах створення пристроїв функціональної електроніки на базі наноматеріалів. Це також стосується і халькогенідних складних напівпровідників з різною природою хімічного зв'язку, в яких можна реалізувати просторове обмеження руху носіїв заряду. А якщо такі матеріали у певному інтервалі температур та/або тисків мають ще й сегнетоелектричні властивості, які можна змінювати шляхом легування відповідними хімічними елементами та можливістю створення необхідної кількості тонких шарів, то, безумовно, теоретичні й експериментальні дослідження особливостей фізичних явищ у таких об'єктах є актуальними з точки зору як фундаментальної, так і прикладної науки.

До таких матеріалів належать кристали потрійних халькогенідів талію з хімічною формулою $TlBX_2$ (де $B = In, Ga$; $X = S, Se$), в яких має місце низка послідовних фазових переходів та реалізуються незвичайні фізичні процеси, зумовлені як особливостями структури, так і легуючими домішками [1, 2]. Серед потрійних халькогенідів талію виділяється система $TlInS_2$ – $TlInSe_2$, у якій в твердих розчинах $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ існує морфотропна границя [1, 2], і, за твердженнями деяких авторських груп [3–5], у певному інтервалі температур на T - x діаграмі реалізується трикритична точка Ліфшиця (при заміщенні атомів сірки атомами селену при $x = 5$ мол. %). Це твердження ґрунтується на результатах досліджень діелектричних характеристик обмеженої кількості складів кристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$, однак, на нашу думку, отриманих даних недостатньо для формулювання такого висновку, а необхідні детальні дослідження оптичних, електрофізичних та інших властивостей кристалів твердих розчинів із переважним вмістом атомів сірки для з'ясування T - x діаграми.

Важливо відразу зазначити, що якщо експериментальним дослідженням електрофізичних, сегнетоелектричних та оптичних властивостей кристалів цієї групи $TlBX_2$ присвячено доволі значну кількість робіт, результати яких узагальнено, наприклад, у оглядах [1, 2 і наявні там посилання], то теоретичних розрахунків електронної і фононої зонної структури, наприклад, кристалів $TlInS_2$, проведено не було, а розрахунки електронних і фононних станів та пов'язаних із ними властивостей є сучасними і ефективними методами досліджень, які дозволяють створити надійне підґрунтя для розуміння фізичних процесів у шаруватих кристалах. Вони стають ще більш важливими для прогнозування змін фізичних характеристик у випадках, коли структура такого кристала може змінюватися за рахунок дефектів або при легуванні ізоструктурними атомами і при просторовому обмеженні у наночастиках. Також актуальним є проведення експериментальних досліджень для з'ясування можливостей отримання нанокристалів $TlInS_2$ та $TlInSe_2$ різними методами, в тому числі й вкраплених в аморфні матриці.

Такі дані, на нашу думку, визначають актуальність напрямку досліджень і можуть бути використані для вдосконалення технологій вирощування кристалів у макро- і мезоскопічному виді та дадуть можливість внесення певних змін у технологічні процеси для отримання таких об'єктів з необхідними параметрами, яких потребує сучасна мікро- і наноелектроніка, оптичне приладобудування та сенсорика.

Мета і завдання дослідження. Метою дослідження є з'ясування природи та особливостей фізичних процесів у шаруватих халькогенідних сегнетоелектриках типу $TlInS_2$ при легуванні та просторових обмеженнях і можливостей формування композитів на їх основі.

Для досягнення мети розв'язувалися наступні основні *завдання*.

1. Апробувати теоретично-розрахунковий підхід для опису особливостей структури й фізичних властивостей халькогенідних кристалів групи $TlInS_2$.
2. З'ясувати роль станів катіонів та аніонних груп у формуванні оптичних властивостей кристалів типу $TlBX_2$ шляхом аналізу розрахунків електронної зонної

структури та експериментальних даних із оптичної спектроскопії та спектроеліпсометрії.

3. Провести першопринципні розрахунки коливних характеристик та експериментальне вивчення особливостей процесів раманівського розсіювання світла кристалами $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

4. Дослідити акустичну та пружну анізотропію кристалів $\text{TlInS}(\text{Se})_2$, виходячи з першопринципних розрахунків пружних властивостей та експериментальних даних ультразвукових досліджень.

5. З'ясувати фазову T - x діаграму кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ на основі експериментальних досліджень оптичних (двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатрисы, поглинання, еліпсометрія, раманівське розсіювання) та пружних властивостей і дилатометричних даних в області фазових переходів та уточнити T - p діаграму кристалу TlInS_2 .

6. Провести *ab initio* розрахунки електронних та оптичних властивостей наночарів кристала TlInS_2 і встановити можливість утворення кристалітів $\text{TlInS}(\text{Se})_2$ у тонких аморфних плівках $\text{Tl-In-S}(\text{Se})$ внаслідок дії лазерного опромінення та/або термічного відпалу.

7. Встановити умови формування нанокристалів різної морфології TlInS_2 , SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у композитах на основі As_2S_3 і TlInSe_2 у склі As_2Se_3 .

Об'єкт дослідження. Трансформація електронних та фононних станів у шаруватих кристалах TlInS_2 при ізовалентному заміщенні й в області фазових переходів та умови формування сегнетоелектричних нанокристалів різної морфології в композитах.

Предмет дослідження. Зв'язок фізичних процесів з особливостями їх атомної будови, електронної та фононної підсистем при легуванні та в області фазових переходів і пониженні розмірності.

Методи дослідження. Основними експериментальними методами дослідження були спектроеліпсометрія, раманівська спектроскопія, спектроскопія оптичного поглинання, сканувальна електронна мікроскопія у поєднанні з енерго-

дисперсійною рентгенофлуоресцентною спектроскопією, рентгенодифрактометрія. Додатковими експериментальними методами були діелектричні, ультразвукові та дилатометричні дослідження.

Характеризацію переважної більшості об'єктів проведено за результатами комплексних досліджень, зокрема, рентгеноструктурних (дифрактометр ДРОН-3М, Інститут електронної фізики НАН України, м. Ужгород); сканувальної електронної мікроскопії (SEM) у поєднанні з енергодисперсійною рентгенофлуоресцентною спектроскопією (мікроскоп SEM JEOL 7000F, Інститут матеріалознавства Словацької академії наук, м. Кошице, Словаччина); раманівського розсіювання світла (спектрометр Dilor XY 800 з CCD-камерою, Кемніцький технічний університет, м. Кемніц, Німеччина та спектрометр ДФС-24, Інститут електронної фізики НАН України, м. Ужгород).

Першопринципні розрахунки енергетичної структури, електронної густини станів, дійсної та уявної частини діелектричної функції, коефіцієнтів поглинання, пружних модулів та коливних характеристик було проведено методами теорії функціоналу густини з використанням пакету Quantum-ESPRESSO.

Наукова новизна отриманих результатів. У результаті розв'язання фундаментальних і прикладних завдань у роботі вперше:

1. Апробовано новий підхід у теоретичному описі фізичних властивостей шаруватих кристалів $TlInS_2$ і методом функціоналу густини з врахуванням поправок (Хаббарда та дисперсійної) проведено розрахунки електронної зонної структури та коливних характеристик кристала $TlInS_2$ і шляхом аналізу отриманих даних та експериментальних результатів із оптичного поглинання, спектроеліпсометрії та раманівського розсіювання з'ясовано роль електронних і фононних станів катіонів та аніонних груп у формуванні оптичних властивостей та їх змін, обумовлених ізовалентним заміщенням атомів сірки атомами селену у твердих розчинах.

2. На підставі аналізу температурних залежностей діелектричних та оптичних (двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання, еліпсометрія, раманівське розсіювання) властивостей кристалів

$\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в області фазових переходів і з врахуванням електрофізичних та дилатометричних даних встановлено їх фазову T - x діаграму в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$ і з'ясовано, що точка Ліфшиця при $x \approx 0.05$ не реалізується.

3. У результаті дослідження доменної структури у кристалі TlInS_2 в області існування фаз високого тиску на p , T -фазовій діаграмі виявлено, що при зростанні тиску вище за 550 МПа при переході у фази високого тиску в площині шарів кристала фіксуються сегнетоеластичні домени, які проявляються у вигляді тканиноподібної структури, при цьому доменна структура в сегнетоеластичній фазі при більших тисках є «замороженою», а у проміжній фазі спостерігаються динамічні ефекти.

4. Проведено розрахунки електронних властивостей наночарів TlInS_2 на основі теорії функціоналу електронної густини в рамках узагальненого градієнтного наближення з використанням функції обмінно-кореляційного функціоналу Форде-Берка-Ернцгергофа в результаті яких отримано енергетичні зонні спектри, повні густини електронних станів та діелектричні функції і показано, що зі збільшенням кількості наночарів у надкомірці існує тенденція до зменшення значень ширини забороненої зони та діелектричної проникності.

5. Методами мікроскопії показано можливість створення умов для реалізації процесів кристалізації аморфних тонких (10–200 нм) плівок TlInS_2 та TlInSe_2 в результаті дії лазерного випромінювання певної густини потужності, яка внаслідок теплового ефекту обумовлює утворення кристалітів, причому у плівках TlInSe_2 кристаліти мають видовжену форму й орієнтовані у площині плівки та їх формування супроводжується утворенням у місці падіння лазерного променя кристалітів TlSe та In_2Se_3 .

6. У результаті досліджень методом мікроскопії спектроскопії склоподібних матеріалів Tl-In-As-Se та Tl-In-As-S різного хімічного складу встановлено, що в них під дією лазерного випромінювання відбувається формування нанокристалів TlInSe_2 і TlInS_2 та виявлено, що цей процес є незворотним та характеризується залежним від довжини хвилі пороговим

значенням густини потужності випромінювання, та обумовлений не чисто термічними ефектами, а переважно різким зменшенням в'язкості скла під дією світла та відповідним зростанням мобільності атомів у матеріалі, що проявляється у вигляді перенесення маси від місця падіння лазерного пучка, а також веде до формування енергетично більш вигідних кристалічних включень.

7. За результатами мікроскопії, спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу з'ясовано можливості формування нанокристалів сегнетоелектриків різної морфології, зокрема, обумовлене фотопластичним ефектом утворення нанокристалів SbSI у плівках $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$ при дії лазерного випромінювання певної довжини хвилі та густини потужності, і кристалів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ внаслідок термообробки матеріалів $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ різного хімічного складу.

Практичне значення отриманих результатів. Розроблені розрахункові підходи в теоретичному описі електронних і фононних станів кристалів TlInS_2 , $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ та наночарів TlInS_2 можуть бути застосовані при теоретичному моделюванні фізичних характеристик інших класів халькогенідних сполук при легуванні і просторовому обмеженні, у яких присутні ван-дер-ваальсівські зв'язки, і можуть бути використані для розробки нових ефективних методик синтезу та вирощування об'єктів з характеристиками, оптимальними для конкретних випадків практичного застосування.

Встановлена $T-x$ діаграма кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ і уточнена $p-T$ діаграма кристала TlInS_2 можуть стимулювати розвиток теоретичних досліджень фазових переходів і полікритичних явищ у конденсованих системах.

Результати та висновки щодо умов формування сегнетоелектричних нанокристалів різної морфології TlInS_2 , TlInSe_2 , SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ у результаті дії лазерного випромінювання різної довжини хвилі та густини потужності та/або внаслідок термообробки можуть бути використані для створення новітніх матеріалів для різноманітних областей практичного застосування.

Особистий внесок здобувача. Автором особисто обрано загальний науковий напрям досліджень, сформульовано мету та завдання роботи, здійснено

вибір класів сполук, дослідження яких є необхідними для успішної реалізації мети та завдань роботи. Авторів належать розробка загальної концепції роботи, формулювання наукових положень та основних висновків.

Дисертант приймав безпосередню участь у проведенні експериментальних досліджень, обговоренні результатів, підготовці та написанні тексту і висновків публікацій. Автором особисто проведено дослідження раманівської спектроскопії, спектроеліпсометрії та оптичного поглинання кристалів і плівок $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$. Розрахунки фізичних характеристик кристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ методами теорії функціоналу густини здійснено разом з с.н.с. Т.Я. Бабукою та доц. К.Є. Глуховим (УжНУ). Рентгеноструктурні дані отримано разом із с.н.с. А.М. Соломоном (ІЕФ НАН України, Ужгород), системи $Tl-In-As-S$, $Tl-In-As-Se$, $As-Sb-S-I$ та $As-Sn-P-S$ досліджено разом з п.н.с. Ю.М. Ажнюком (ІЕФ НАН України, Ужгород), СЕМ – разом з доктором філософії І. Петришинцем (Інститут матеріалознавства Словацької академії наук, м. Кошице, Словаччина). Електрофізичні вимірювання проведено разом з доц. П.П. Гураничем та аспірантом П.П. Гураничем (УжНУ), дилатометричні та ультразвукові експерименти виконано спільно з н.с. А.С. Саєм, д.ф.м.н. Д.І. Адаменком та д.ф.м.н. І.Ю. Мартинюк-Лотоцькою (Інститут фізичної оптики ім. О. Влоха, Львів).

Апробація матеріалів дисертації. Матеріали дисертації пройшли апробацію на міжнародних наукових конференціях:

1. XIX International Freik Conference "Physics and technology of thin films and nanosystems" (09-14 October 2023, Ivano-Frankivsk, Ukraine).
2. IX International Conference "Physics of disordered systems" (19-20 September 2023, Lviv, Ukraine).
3. X International Seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems" (26-27 October 2021, Uzhhorod, Ukraine).
4. IX International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (25 – 27 August 2021, Lviv, Ukraine).
5. International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies" (23-

26 November 2020, Vilnius, Lithuania).

6. International Conference "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM'6) (5-9 October 2020, Uzhgorod-Vodograj, Ukraine).

7. XXII International Seminar on Physics and Chemistry of Solids (ISPCS'20) (17-19 June 2020, Lviv, Ukraine).

8. VIII International Seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems" (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine).

9. XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals" (25-30 August 2019, Odessa, Ukraine).

10. 48th International School & Conference on the Physics of Semiconductors (8-14 June 2019, Szczyrk, Poland).

11. International Scientific and Technical Conference "Laser Technologies. Lasers and their Application LTLA-2019 (11-13 June 2019, Truskavets, Ukraine).

12. V Ukrainian-Polish-Lithuanian Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF-V) (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine).

13. International Conference "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM'5) (22-26 October 2018, Uzhgorod, Ukraine).

14. International Conference on Physics, Chemistry and Application of Nanostructures "Nanomeeting-2017" (30 May-2 June 2017, Minsk, Belarus).

15. 11th International Conference on Physics of Advanced Materials (8-13 September 2016, Cluj-Napoca, Romania).

16. International Conference on Semiconductor Nanostructures for Optoelectronics and Biosensing (22-25 May 2016, Rzeszow, Poland).

17. 18th International Conference on Solid Films and Surfaces (ICSFS-18) (28 August-2 September 2016, Chemnitz, Germany).

18. International Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (30 May-03 June 2016, Odessa, Ukraine).

19. IX International Conference Topical Problems of Semiconductor Physics (16-20 May 2016, Truskavets, Ukraine).

20. VII Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (26-30

September 2016, Dnipro, Ukraine).

21. IV International Conference "Clusters and Nanostructured Materials" (12-15 October 2015, Uzhgorod, Ukraine).

22. V Seminar of Ferroelectric and Superionic Systems (26-27 October 2015 Uzhgorod, Ukraine).

23. 2nd International Research and Practice Conference "Nanotechnology and Nanomaterials" (27-30 August 2014, Lviv, Ukraine).

24. VI Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (30 September-4 October 2013 p., Chernivtsi, Ukraine).

25. International Conference "High Pressure-2012: Fundamental and Applied Aspects" (23-27 September 2012, Sudak, Ukraine).

26. International Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (4-8 June 2012, Odessa, Ukraine).

27. Mediterranean-East-Europe meeting "Multifunctional Materials". (12-14 May 2011, Uzhgorod, Ukraine).

28. 12th European Meeting on Ferroelectricity (26 June-1 July 2011, Bordeaux, France).

29. 49th European High Pressure Research Group Conference (29 August-3 September 2011, Budapest, Hungary).

30. V Ukrainian Scientific Conference on Physics of Semiconductors (9-15 October 2011, Uzhhorod, Ukraine).

31. 17th APS Topical Conference on Shock Compression of Condensed Matter (26 June-1 July 2011, Chicago, Illinois, USA).

32. International Seminar: Properties of Ferroelectric and Superionic Systems (26-27 November 2010, Uzhhorod, Ukraine).

33. Kick-off Conference on Pressure Effects on Materials (22-28 August 2010, Santa Barbara, California, USA).

34. 48th EHPRG International Conference (25-29 July 2010, Uppsala, Sweden).

35. IV International Conference "Sensor Electronics and Microsystem Technologies" (28 June-2 July 2010, Odessa, Ukraine).

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами.

Експериментальні та теоретичні дослідження, представлені в дисертаційній роботі, було проведено під час виконання держбюджетних науково-дослідних робіт на кафедрі оптики фізичного факультету ДВНЗ "Ужгородський національний університет" «Фазові діаграми стану та польові ефекти в низькорозмірних кристалах з різним типом дипольного впорядкування» (№ держ. реєстрації 0109U000871, термін виконання 2009-2012 рр.); «Полікритичні явища та структурні фазові перетворення у низькорозмірних кристалах при високих гідростатичних тисках» (№ держ. реєстрації 0112U001555, термін виконання 2012-2014 рр.); «Барична та температурна динаміка об'ємних та низькорозмірних систем з різним типом дипольного впорядкування» (№ держ. реєстрації 0115U001096, термін виконання 2015-2017 рр.); «Польові ефекти та полікритичні явища у складних низькорозмірних сполуках з різним типом дипольного впорядкування» (№ держ. реєстрації 0118U000175, термін виконання 2018-2020 рр.).

Дослідження, результати яких представлені в роботі, одержали додаткову підтримку у вигляді грантів від українських та закордонних установ, серед яких, зокрема: грант Німецької служби академічних обмінів (DAAD) для проведення досліджень у Кемніцькому технічному університеті (Німеччина, 01.06-31.08. 2013 р.); проєкт колективу молодих вчених Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха МОН України та ДВНЗ "Ужгородський національний університет" «Нові ефективні політипічні акустооптичні матеріали на основі халькогенідних кристалів групи $TlInS_2$: оптимізація геометрії акустооптичної взаємодії» (№ держ. реєстрації 0117U006454, термін виконання 2017-2019 рр.) в рамках програми МОН України з підтримки молодих вчених; спільний українсько-польський науково-дослідний проєкт "Еволюція термоелектричних властивостей матеріалів на основі $TlVX_2$ при просторових обмеженнях та легуванні" в рамках конкурсу Міністерства освіти і науки України та Національної агенції академічних обмінів Республіки Польща (NAWA) (№ держ. реєстрації 0121U114007, термін виконання 2020-2021 рр.).

Публікації. За результатами досліджень дисертаційної роботи опубліковано 74 наукових праць, в тому числі, 20 статей у наукових журналах, індексованих SCOPUS, 7 статей у наукових фахових виданнях України, 2 статті в матеріалах конференцій, 1 патент України та 43 тези доповідей на міжнародних наукових семінарах і конференціях. Серед журнальних публікацій 4 статті в реферованих журналах, віднесених до 1-го квартиля (Q1), 2 статті – 2-го квартиля (Q2), 13 статей – 3-го квартиля (Q3) і 1 стаття – 4-го квартиля (Q4) відповідно до класифікації SCImago.

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається із вступу, шести розділів, загальних висновків та списку використаних джерел із 260 бібліографічних посилань та додатку. Дисертація містить 168 рисунків і 20 таблиць. Загальний обсяг дисертації становить 335 сторінок, з яких 261 сторінка основного тексту.

РОЗДІЛ I. ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КВАЗІДВОВИМІРНИХ КРИСТАЛІВ $A^{III}B^{III}C^{VI}$ ($A = Tl, B = In, Ga, C = S, Se$), МЕТОДИКИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ І РОЗРАХУНКІВ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ КРИСТАЛІВ $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

1.1 Загальна характеристика властивостей квазідвовимірних кристалів $A^{III}B^{III}C^{VI}$ ($A = Tl, B = In, Ga, C = S, Se$) та актуальність поставлених наукових завдань

Серед анізотропних напівпровідникових кристалів $A^{III}B^{III}C^{VI}$ ($A = Tl, B = In, Ga, C = S, Se$) особливий інтерес представляють монокристали $TlInS_2$ та $TlInSe_2$, які характеризуються низьковимірними шаруватою або ланцюгоподібною структурами [6–8], причому за нормальних умов існують різні структурні модифікації кристала $TlInS_2$, зокрема тетрагональна [6], гексагональна [10, 11] та моноклінна [7]. У кристалах $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ при ізовалентному заміщенні атомів сірки атомами селену фіксується збільшення параметрів ґратки (a, b, c) та об'єму елементарної комірки (V) і реалізується неперервний ряд твердих розчинів, у яких існує морфотропна границя при $x \approx 0.7-0.75$ і кристалічна структура змінюється від C_{2h}^6 до D_{4h}^{18} симетрії [12–14]. Слід також відзначити, що моноклінні кристали $TlInS_2$ можуть мати певну кількість політипів, які характеризуються однаковими параметрами ґратки $a = 10.90 \text{ \AA}$, $b = 10.94 \text{ \AA}$ з кутом між ними $\alpha = 90^\circ$ та кутом β між площиною (110) і напрямком [001] ($\beta = 100.21 \text{ \AA}$), але відрізняються величиною параметра ґратки у перпендикулярному до шарів напрямку c ($c \approx 15 \text{ \AA}$, $2 \times 15 \text{ \AA}$, $4 \times 15 \text{ \AA}$ і т.д.) [15, 16].

Кристали $TlInS_2$ та $TlInSe_2$ привертають увагу дослідників також тим, що в них в певному інтервалі низьких температур та гідростатичних тисків існують сегнетоелектричні та неспівмірні фази, причому, якщо для $TlInS_2$ у результаті вивчення особливостей температурних залежностей фізичних характеристик існування таких фаз встановлено однозначно [1, 2 і наявні там посилання], то для $TlInSe_2$ питання залишається до кінця не з'ясованим. Тут варто відзначити, що для одно- (c) та двопакетних ($2c$) політипів кристала $TlInS_2$ виявлено відмінності у

температурному положенні, послідовності та характері структурних фазових переходів (ФП) [17].

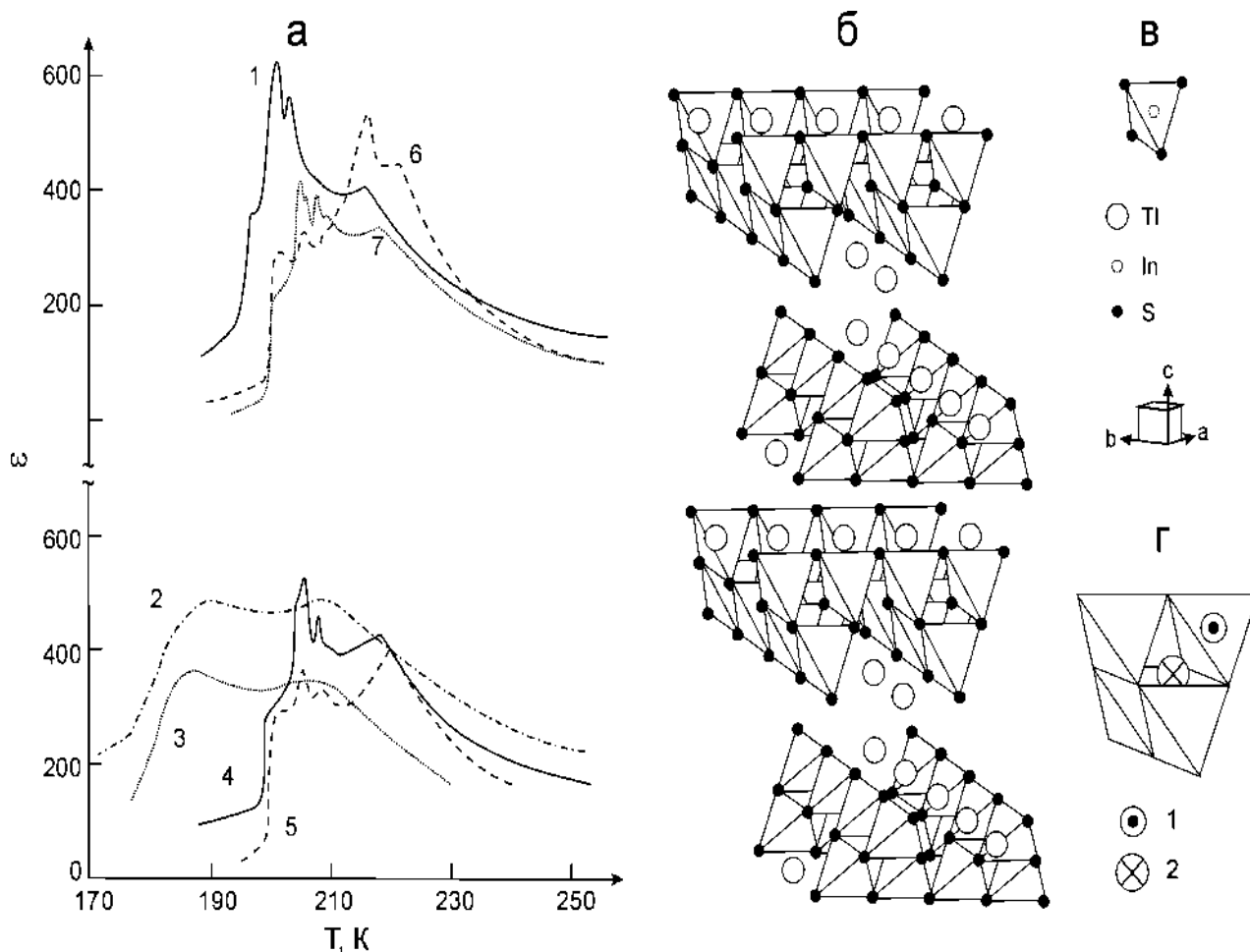


Рис. 1.1. Температурні залежності $\epsilon(T)$ для різних складів (а): 1– нелегований $TlInS_2$, 2 – $TlInS_2<Mn>$, 3 – $TlInS_2<Cr>$, 4 – $TlInS_2<Yb>$, 5 – $TlInS_2<Bi>$, 6 – $TlInS_2<La>$, 7 – $TlInS_2<Sm>$; (б) – фрагмент структури кристала $TlInS_2$, (в) – тетраедр InS_4 , (г) – фрагмент структури, комплекс тетраедрів In_4S_{10} , який складається з чотирьох тетраедрів InS_4 , з домішками групи (1) А та (2) В (октаедричні порожнини) [19].

Відразу варто зазначити, що якщо експериментальним дослідженням фізичних характеристик кристала $TlInS_2$ присвячено достатньо велику кількість робіт, результати яких узагальнено, наприклад, в огляді [1], то на початок виконання нашого дослідження першопринципним розрахункам електронних та фононних станів приділено лише одну публікацію [18], в якій з використанням локального наближення густини та функціоналу спіно-поляризованого

узагальненого градієнта з врахуванням спін-орбітальної взаємодії було отримано лише енергетичні зонні спектри та значення компонентів тензора ефективних мас для цього об'єкта, причому без урахування специфіки його структури та відповідно необхідних поправок при теоретичному описі.

Такого плану теоретичні дослідження з використанням методів теорії функціоналу густини з урахуванням особливостей структури кристалів важливі як для розуміння ролі станів катіонів та аніонних груп у формуванні оптичних і коливних характеристик кристалів, так і для прогнозування змін фізичних властивостей у випадках, коли структура кристала може змінюватися при просторовому обмеженні у наночастиках або за рахунок легування ізовалентними атомами.

Відзначимо, що експериментальним дослідженням такого плану присвячено незначну кількість робіт. Вплив домішок 0.1 % ітербію, самарію, вісмуту, лантану, марганцю та хрому на температурні залежності діелектричної проникності $\epsilon(T)$ в області фазових переходів кристалів TlInS_2 з'ясовано авторами публікації [19], де виявлено залежність температури фазового переходу від типу легуючої домішки (рис. 1.1). Так, у результаті досліджень температурних залежностей $\epsilon(T)$ кристалів TlInS_2 з різними домішками в режимі охолодження в температурному інтервалі 170–250 К і для нелегованого зразка отримано ряд фазових переходів при температурах $T_{c1}=196$ К, $T_{c2}=200$ К, $T_{c3}=204$ К, $T_i=216$ К (рис. 1.1). Залежності $\epsilon(T)$ для $\text{TlInS}_2\langle\text{Mn}\rangle$ та $\text{TlInS}_2\langle\text{Cr}\rangle$ (група *A*) зображено на рис. 1.1 кривими відповідно 2 і 3. Зазначимо, що домішки, якими легувалися кристали, були тривалентними. У випадку легування кристалів хромом і марганцем, іонні радіуси яких є меншими за іонний радіус індію, на залежностях $\epsilon(T)$ спостерігалось розмиття фазових переходів та пониження температур аномалій. Необхідно відзначити, що зафіксовано тільки дві аномалії при температурах $T_c=189$ К та $T_i=207.5$ К для $\text{TlInS}_2\langle\text{Cr}\rangle$, і $T_c=189.9$ К та $T_i=207.5$ К для $\text{TlInS}_2\langle\text{Mn}\rangle$. З отриманих даних авторами зроблено висновок про те, що атоми групи *A* заміщують атоми індію в ґратці кристала, що веде до порушення трансляційної інваріантності й

ангармонічного затухання (зменшення амплітуди) м'якої моди (рис. 1.1, г). Відзначимо, що подібні ефекти пониження температур фазових переходів і незначне звуження області існування неспівмірної фази спостерігаються при заміщенні атомів індію атомами галію у ґратці, зокрема у кристалі TlGaSe_2 , який при 293 К є ізоструктурним (C_{2h}^6) до TlInS_2 , при $T_i \sim 120$ К відбуваються ФП із параелектричної у неспівмірну і при $T_c \sim 110$ К – у співмірну сегнетоелектричну фазу [20, 21].

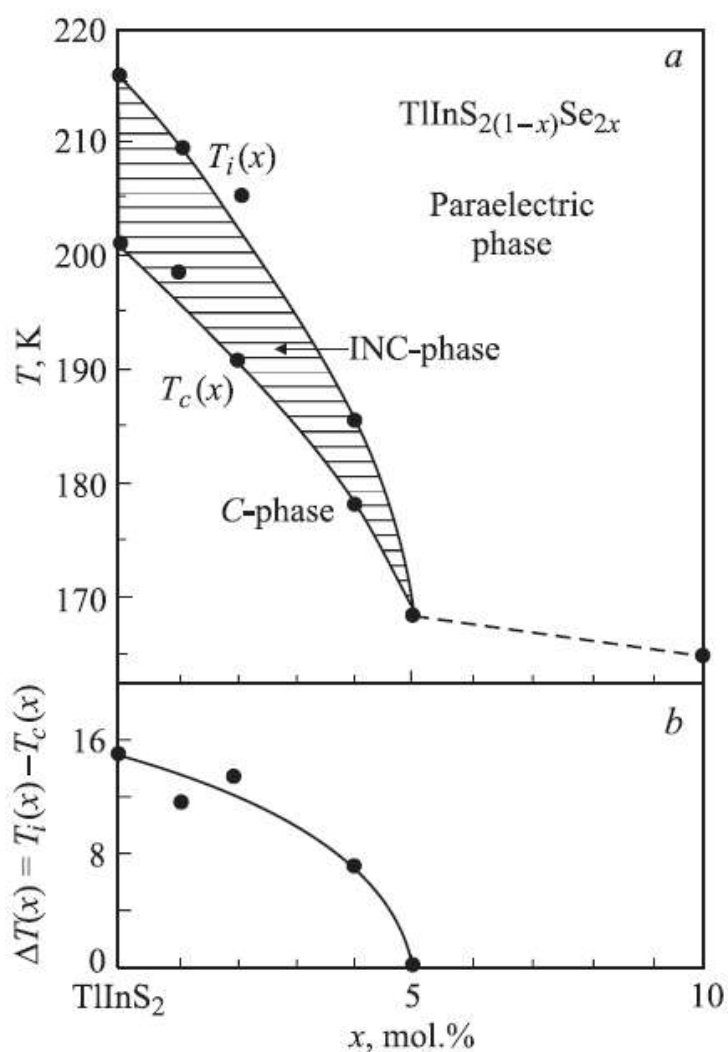


Рис. 1.2. Фазова T - x діаграма кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ (а), залежність $\Delta T(x)$ від складу: точки — експеримент, лінія — апроксимація [3–5].

Зазначимо, що у випадку легування кристалів TlInS_2 ітербієм, самарієм, вісмутом та лантаном (група B), іонні радіуси яких є більшими за іонний радіус

індію, на залежностях $\varepsilon(T)$ зафіксовано аномалії, які відповідають структурним ФП (рис. 1.1, криві 4, 5, 6, 7), причому вони подібні до тих, які фіксуються у нелегованих зразках. Таким чином авторами роботи [19] показано, що збільшення іонного радіусу домішки веде до збільшення температури ФП. Однак, слід зазначити, що хоч іонні радіуси вісмуту й лантану є близькими за величиною й атомна вага вісмуту приблизно в 1.5 рази більшою за атомну вагу лантану, зміни температур ФП у легуваних цими домішками кристалах є приблизно рівними.

Ще більш цікавим виглядає варіант ізовалентного заміщення атомів сірки атомами селену у кристалі TlInS_2 , в результаті якого у системі $\text{TlInS}_2\text{--TlInSe}_2$ реалізуються тверді розчини $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ та існує морфотропна границя. Тут варто відразу наголосити, що в кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ за твердженнями деяких авторських груп [3–5], яке базується на результатах досліджень температурних залежностей діелектричної проникності для обмеженої кількості складів, при заміщенні атомів сірки атомами селену при низьких температурах на фазовій T - x діаграмі реалізується критична точка типу Ліфшиця з координатами $x \sim 0.05$ і $T_c \sim 168$ К (рис. 1.2). Отримані результати автори робіт [3–5] описують і пояснюють в моделі "віртуального" кристала, розглядаючи ізовалентне заміщення атомів сірки атомами селену в аніонній підгратці кристала TlInS_2 як дію "від'ємного" хімічного тиску, враховуючи іонні радіуси відповідних атомів. Зазначимо, що автори цих робіт не достатньо конкретизували деталі експериментальних вимірювань, зокрема не вказували, вздовж якого кристалографічного напрямку фіксували залежності $\varepsilon(T)$. Щодо зміни інтервалу існування неспівмірної фази у кристалі TlInS_2 при дії гідростатичного тиску і значень dT_i/dp та dT_c/dp , які використовували автори робіт [3–5], то нами у попередніх дослідженнях [22, 23] було встановлено фазову p - T діаграму і визначено вказані параметри, однак залишалося відкритим питання про перехідну область при низьких температурах і високих тисках.

На нашу думку, таких експериментальних даних недостатньо для висновку щодо існування критичної точки Ліфшиця, а необхідні додаткові дослідження фізичних характеристик твердих розчинів із високим вмістом сірки і це, зокрема,

визначає актуальність та доцільність роботи з точки зору з'ясування фазової T - x діаграми кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ і можливості існування полікритичної точки та уточнення фазової p - T діаграми кристала TlInS_2 .

Крім цього, варто відзначити, що дослідженням трансформації електронних і фононних станів в області фазових переходів у твердих розчинах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ присвячено не так багато експериментальних робіт з використанням сучасних методик, а така інформація є важливою і для визначення напрямків практичного використання цих об'єктів. Це, зокрема, стосується оптичних і коливних характеристик кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, які можна визначити зі спектро-еліпсометричних досліджень і з даних раманівського розсіювання світла (PPC) у макро- та мікроконфігураціях.

Слід відзначити, що спектральна еліпсометрія на сучасному етапі широко використовується як експериментальний метод, що надає детальну інформацію про оптичні параметри сполук, такі як показник заломлення, діелектрична функція, коефіцієнт екстинкції та коефіцієнт поглинання [24, 25]. При еліпсометричних вимірюваннях на основі структури досліджуваного зразка можна змодельовати зміну амплітуди та фази поляризованого світла після відбиття від поверхні кристала та визначити спектральні залежності оптичних параметрів, а знання таких оптичних властивостей є необхідним для розробки різноманітних пристроїв, що працюють у широкому спектральному діапазоні [24, 25].

Еліпсометричним дослідженням кристалів $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}$ ($A = \text{Tl}, B = \text{In}, \text{Ga}, C = \text{S}, \text{Se}$) присвячено певну кількість робіт [26-32]. Так, зокрема, було проведено аналіз спектральної залежності другої похідної діелектричної проникності твердих розчинів $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ [28] та $\text{TlGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ [29] і визначено міжзонні переходи для кристалів TlGaSe_2 [26], TlGaS_2 [25–27] та TlInS_2 [26, 30, 32]. Відзначимо, що для твердих розчинів $\text{TlInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ такий аналіз проведено для обмежених складів ($x = 0.25, 0.5$ та 0.75) при кімнатній температурі [30]. Щодо температурних еліпсометричних досліджень, то такі виконано тільки для кристала TlInS_2 [32], де представлено експериментальні результати, отримані в інтервалі температур 100-400 К у спектральному діапазоні 1.5–4.2 eV, але детально проаналізовано поведінку

дійсної та уявної частин діелектричної функції лише в інтервалі енергій 2–2.7 eВ в області прямих і непрямих переходів, а також температурну залежність енергії екситонного переходу.

Таким чином, для TlInS_2 та твердих розчинів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в опублікованих інших авторах роботах не було проведено аналізу спектральної залежності другої похідної діелектричної проникності та амплітуди, енергії критичних точок, параметра уширення і фазового кута при різних температурах, у тому числі в області фазових переходів, що обумовило постановку одного з завдань дисертаційного дослідження.

Експериментальним дослідженням процесів PPC у кристалі TlInS_2 присвячено значну кількість робіт [наприклад, 33–37], однак на початок виконання дисертаційного дослідження була відсутня детальна інформація щодо проявів у спектрах PPC кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ композиційного розупорядкування при ізовалентному заміщенні атомів сірки атомами селену у діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$ [38–41]. Крім цього, температурні дослідження та аналіз спектральних характеристик активних у процесах раманівського розсіювання оптичних фононів було проведено лише для одного складу в цьому діапазоні концентрацій [42], і залишалося дискусійним питання про трансформацію спектрів PPC в низькочастотній області при фазових переходах. Вищезазначене обумовило необхідність проведення досліджень процесів PPC у кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ у широкому температурному інтервалі, за результатами яких можна отримати інформацію про зміни фононних станів у області фазових переходів та при ізовалентному заміщенні атомів.

Слід також відзначити, що важливою інформацією для практичного застосування об'єктів є знання їх пружних характеристик, які можуть бути отримані з експериментальних досліджень поширення ультразвуку. Для кристалів $A^{\text{III}}B^{\text{III}}C^{\text{VI}}$ ($A = \text{Tl}, B = \text{In}, \text{Ga}, C = \text{S}, \text{Se}$) такі виміри провести надзвичайно важко, враховуючи складність, а в деяких випадках і неможливість приготування зразків у необхідних конфігураціях відносно кристалографічних осей для визначення всіх компонент тензора пружності через специфіку структури кристалів із зв'язками

ван-дер-Ваальса. Тоді для оцінки таких характеристик можна методами теорії функціоналу густини, які описано у підрозділі 1.2.2, провести розрахунки коефіцієнтів тензора пружної жорсткості та за співвідношенням Крістофеля [43] оцінити швидкості поширення звуку у всіх кристалографічних напрямках кристала та спрогнозувати зміни, наприклад, внаслідок легування ізовалентними домішками. Аналіз літератури показав, що таких теоретичних розрахунків для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ проведено не було, а експериментальні дослідження швидкостей поширення звуку проведено тільки для кристала TlInS_2 [44], а така інформація необхідна для оцінок різних параметрів, зокрема модуля пружності, модуля Юнга, модуля зсуву, коефіцієнта Пуассона, коефіцієнта акустооптичної якості та інших. Тому одним із завдань роботи було проведення теоретичних та експериментальних досліджень акустичної та пружної анізотропії у талієвмісних кристалах.

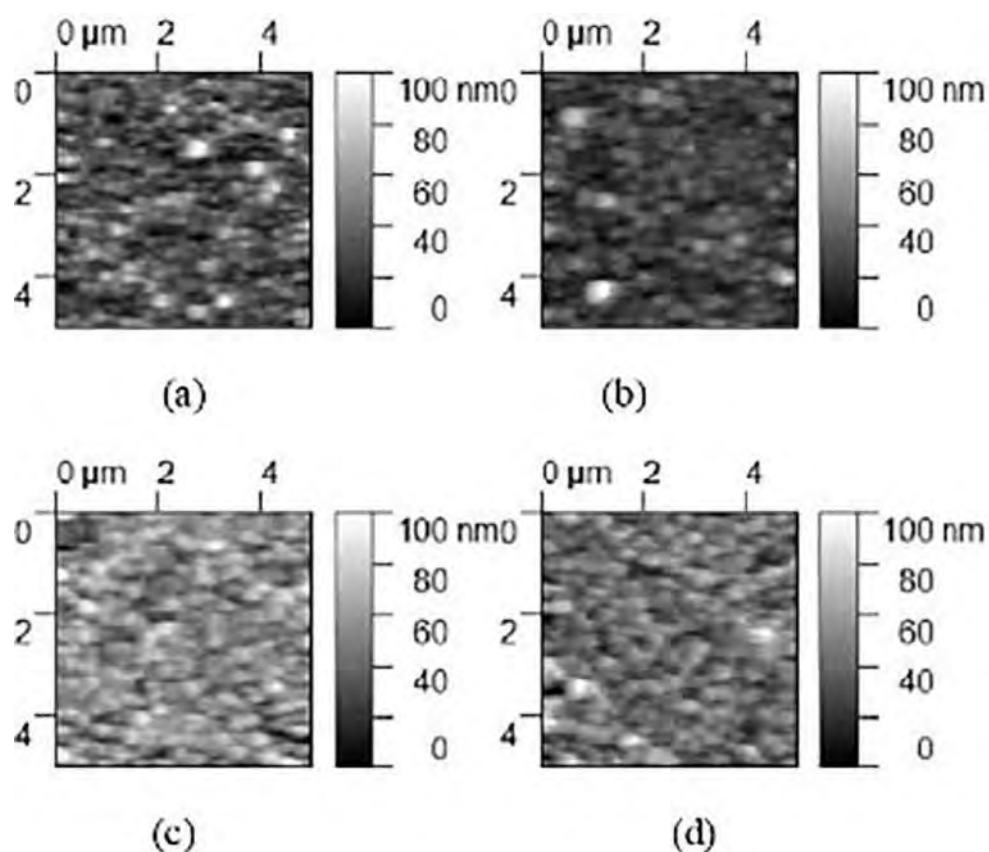


Рис. 1.3. 2D АСМ-мікрограми плівок TlInS_2 розміром 5×5 мкм²: свіжодепонована (а), відпалена при 100 °С (b), відпалена при 200 °С(c) ; відпалена при 300 °С(d) [49].

Як вже зазначалося вище, теоретичні дослідження з використанням методів теорії функціоналу густини з врахуванням особливостей структури кристалів важливі для прогнозування змін фізичних властивостей у випадках, коли структура такого кристалу може змінюватися при просторовому обмеженні у нанощарах. Такого плану досліджень для кристалів TlInS_2 проведено не було, а варто зазначити, що потрійні халькогеніди талію з хімічною формулою TlBX_2 (де $B = \text{Ga}, \text{In}$; $X = \text{S}, \text{Se}$) з сильно анізотропною структурою у вигляді шарових пакетів є придатними для утворення на їх основі наноструктур.

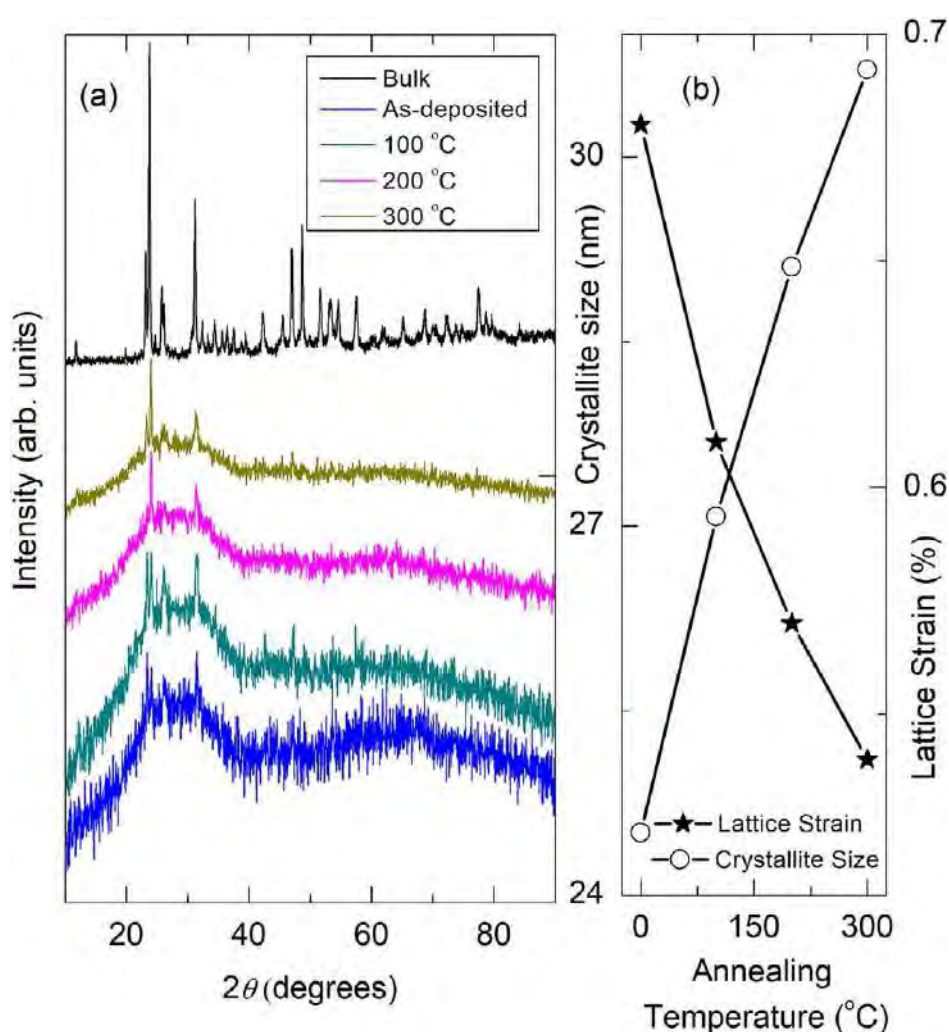


Рис. 1.4 Рентгенодифрактограми TlInS_2 : монокристал (a) та тонкі плівки, відпалені при 100, 200, 300 °C (b). Залежність розміру кристалітів та деформації ґратки кристалітів TlInS_2 від температури відпалу тонких плівок [49].

Водночас слід зауважити, що дослідженням з отримання та вивчення властивостей тонких плівок матеріалів групи $A^{III}B^{III}C^{VI}$ ($A = Tl, B = In, Ga, C = S, Se$) присвячено незначну кількість робіт, зокрема: $TlInS_2$ [45-49], $TlInSe_2$ [50-53], $TlGaSe_2$ [54], $TlGaS_{2(1-x)}Se_{2(x)}$ [55], $TlGa_xIn_{(1-x)}S_2$ [56]. Переважну більшість плівок було отримано методом вакуумного термічного випаровування, причому на попередньо підігріті скляні чи інші підкладки, внаслідок чого утворювалися полікристалічні плівки.

У деяких випадках, наприклад [49], отримані методом термічного випаровування на підігрітих підкладках тонкі плівки $TlInS_2$ потім відпалювалися при різних температурах, і утворення нанокристалів $TlInS_2$ підтверджено рентгеноструктурними, електронно-мікроскопічними й оптичними методами. Результати цієї роботи, на нашу думку, варто проілюструвати детально.

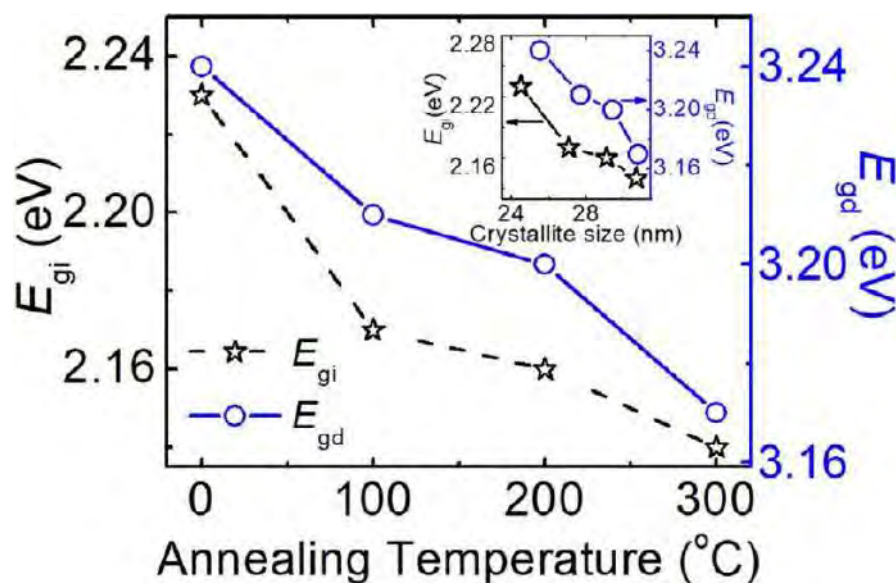


Рис. 1.5. Залежність ширини забороненої зони кристалітів $TlInS_2$ від температури відпалу. На вставці: залежність ширини забороненої зони від розміру. Для наочності точки з'єднані лініями [49].

Розмір кристалітів, дислокаційну щільність та деформацію ґратки у тонких плівках було виявлено за допомогою рентгенівських дифракційних експериментів

та методом атомної силової мікроскопії (рис. 1.3, 1.4). Морфологію поверхні плівки проаналізовано за допомогою атомної силової мікроскопії, а склад плівок визначено за результатами енергодисперсійного спектроскопічного аналізу.

Зі спектрів пропускання тонких плівок при кімнатній температурі було визначено ширину забороненої зони кристалітів і з'ясовано, що зменшення ширини забороненої зони з відпалом до температури 300°C обумовлене збільшенням розміру кристалітів та зменшенням деформації ґратки (рис. 1.5), а раманівські спектри плівок добре корелюють зі спектрами об'ємного кристала TlInS₂ (рис.1.6).

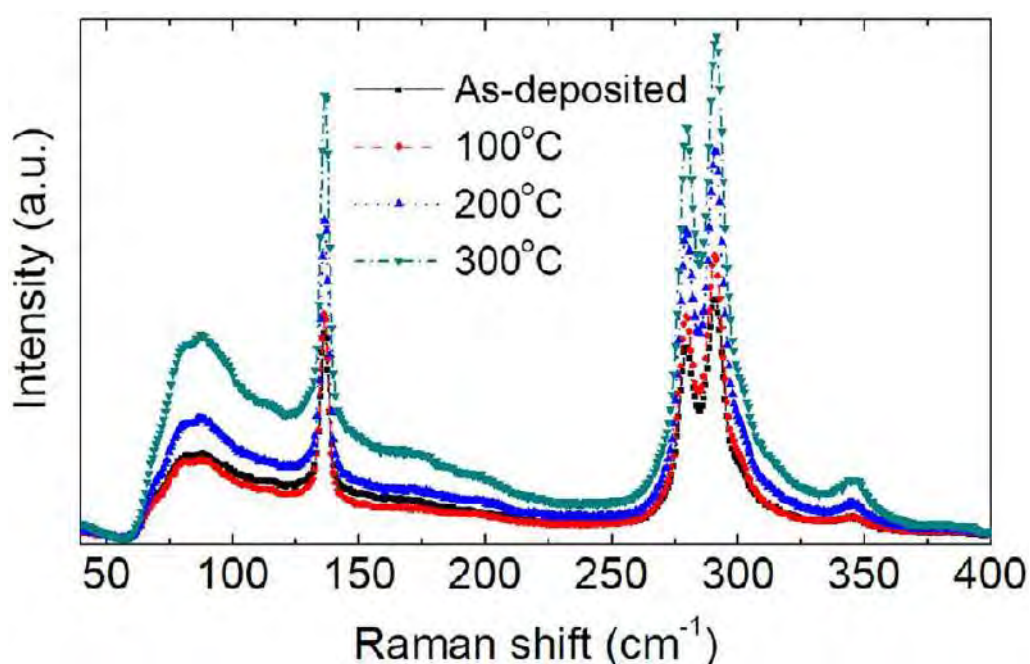


Рис. 1.6. Спектри РРС свіжонапиленої та відпалених при різних температурах тонких плівок TlInS₂ [49].

З наведених рис. 1.4 та рис. 1.6 видно, що при такій процедурі нанесення плівок TlInS₂, свіжонапилені плівки є вже полікристалічними. Зазначимо, що подібні результати отримано й іншими групами авторів [45-56].

Однак, на нашу думку, для з'ясування процесів утворення кристалітів у тонких плівках важливо починати дослідження процесів кристалізації сполуки з аморфного стану, а потім термообробкою або якимось іншим способом створювати умови для формування нанокристалів. Одним із таких способів є опромінення склоподібних матеріалів лазерним випромінюванням, у результаті якого можна створити умови, при яких будуть проходити процеси кристалізації. Такого плану

дослідження було проведено для вивчення процесів формування напівпровідникових нанокристалів, зокрема, типу A^2B^6 та A^3B^5 у легованих атомами відповідних металів плівках, склах і композитах, у результаті дії лазерного випромінювання різної довжини хвилі та тривалості у процесі вимірювання спектрів мікроскопівського розсіювання світла [57-64].

Таким чином, аналіз літературних джерел з досліджень тонкоплівкових матеріалів групи $A^{III}B^{III}C^{VI}$ ($A = Tl, B = In, Ga, C = S, Se$) вказує на актуальність та доцільність проведення робіт з вивчення процесів формування різними методами наноструктур типу $TlInS_2$ в аморфних плівках. Цікавими та корисними, на наш погляд, можуть бути результати досліджень й інших складних напівпровідників з сегнетоелектричними властивостями, зокрема $SbSI$ та $Sn_2P_2S_6$, для з'ясування можливостей отримання сегнетоелектричних нанокристалів різної морфології.

Насамкінець зазначимо, що кристали групи $A^{III}B^{III}C^{VI}$ ($A = Tl, B = In, Ga, C = S, Se$) є перспективними матеріалами для застосування акустооптиці, термоелектриці й оптоелектроніці, наприклад, при конструюванні терагерцових детекторів, а генерація другої оптичної гармоніки, явища перемикування та пам'яті можуть бути використані при створенні робочих елементів різних сенсорів та пристроїв [1, 2, 51].

Наведені міркування, на нашу думку, визначають актуальність поставлених наукових завдань з дослідження трансформації електронних і фононних станів у шаруватих кристалах типу $TlInS_2$ в області фазових переходів і при легуванні та пониженні розмірності.

1.2 Методики експериментальних досліджень та розрахунків електронної структури й оптичних спектрів, коливних та пружних характеристик кристалів

1.2.1 Методики експериментальних досліджень.

Скануюча електронна мікроскопія (СЕМ) у поєднанні з енергодисперсійною рентгенофлуоресцентною спектроскопією об'єктів проведена на мікроскопі SEM

JEOL 7000F в Інституті матеріалознавства Словацької академії наук, м. Кошіце, (Словаччина).

Атомна силова мікроскопія (АСМ) проводилися у Технічному університеті м. Кемніц (Німеччина) з використанням модернізованого атомного силового мікроскопа Agilent 5420 SPM/AFM з додатковим п'єзоелектричним сканером nPoint Inc., що дозволяв здійснювати сканування у площині (XY) в інтервалі 100 мкм. Для отримання зображення використовувалися вістря NSC14 виробництва компанії MikroMasch.

Рентгеноструктурні дослідження виконано методом Бреґґа-Брентано на дифрактометрі ДРОН-3М з використанням випромінювання Cu K_α в Інституті електронної фізики НАН України (Ужгород).

Раманівське розсіювання світла (PPC) об'єктів на різних етапах виконання дисертаційного дослідження вивчалось з використанням стандартних приладів, зокрема: спектрометра ДФС-24 при збудженні випромінюванням He-Ne лазера з $\lambda = 632.8$ нм (Інститут електронної фізики НАН України, Ужгород), спектрометра XPloRa Plus з CCD-камерою (Horiba) при збудженні випромінюванням твердотільного лазера з $\lambda = 532$ нм (ДВНЗ "Ужгородський національний університет", Ужгород) та спектрометра Dilor XY 800 з CCD-камерою при збудженні випромінюванням Ar^+ лазера з $\lambda = 488.0$ нм, 514.5 нм, He-Ne лазера з $\lambda = 632.8$ нм та Kr^+ лазера з $\lambda = 647.1$ нм (Технічний університет м. Кемніц, Німеччина). Інструментальна роздільна здатність була у всіх випадках краща за 2 см^{-1} . Відзначимо, що в залежності від задач реалізовувалися різні геометрії розсіювання та конфігурації при реєстрації спектрів, у тому числі й мікрораманівська. Температурні дослідження в діапазоні $30 \div 300$ К виконано з використанням кріостату, який з'єднаний із системою контролю температури з точністю ± 0.01 К.

Спектроеліпсометричні дослідження кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ проведено в інтервалі енергій $1 \div 5$ еВ у температурному діапазоні $130 \div 300$ К у площині шарів (001) з використанням еліпсометра фірми "Woollam Co., Inc." та комірки Linkam

THMS600 у Технічному університеті м. Кемніц (Німеччина). Кут падіння променя складав 70° .

Спектри поглинання досліджувалися на кафедрі оптики Ужгородського національного університету за допомогою дифракційного монохроматора МДР-2 та спектрометра “Ocean optics USB4000” в інтервалі 190-1100 нм. При реєстрації спектрів при низьких температурах використовувався оптичний кріостат, температура зразків контролювалась мідь-константовою термопарою з точністю 0.1 К. У деяких випадках спектри пропускання фіксувалися за допомогою спектрофотометра “Cary 50 UV-Vis” в області довжин хвиль 500 - 1000 нм.

Електрофізичні характеристики досліджувалися на кафедрі оптики Ужгородського національного університету. Діелектрична проникність ϵ кристалів визначалася ємнісним методом в інтервалі температур $77\div 300$ К зі швидкістю зміни температури в межах 0.01–0.02 К/с з використанням мосту змінного струму Е7-12 на частоті 1 МГц, похибка була не більше 3 %. Температурні залежності піроелектричних коефіцієнтів у діапазоні $77\div 300$ К проведено в режимі нагрівання квазістатичним методом [65, 66], при цьому автоматична фіксація піроелектричних струмів проводилася на монодоменізованих кристалах, похибка не перевищувала $3\div 5$ %. В якості контактів використовувалася срібна паста.

Дилатометричні, акустичні й оптичні (двозаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, ефект Фарадея) дослідження виконувалися в Інституті фізичної оптики ім. О. Влоха (Львів). Дилатометричні дослідження проведено в режимі охолодження з використанням ємнісного датчика в температурному інтервалі 105–300 К зі швидкістю фіксації температури $\approx 3 \times 10^{-4}$ К/с, середня чутливість реєстрації видовження ≈ 10 нм [67]. Швидкість звуку у кристалах визначалася ехо-імпульсним методом [68] з використанням п’єзоелектричних перетворювачів з LiNbO_3 на частоті 10 МГц [69], магнітооптичні дослідження проведено з використанням установки на основі однопроменевого поляриметра [70]. Відзначимо, що дослідження орієнтації оптичної індикатриси й оптичної різниці фаз та отримання поляриметричних двомірних карт їхнього розподілу проведено з

використанням поляриметра зображення за оригінальною методикою, яка розроблена в Інституті фізичної оптики ім. О. Влоха (Львів) і детально описана у роботі [71].

1.2.2 Методика розрахунків електронної структури й оптичних спектрів, коливних та пружних характеристик кристалів

Сучасне моделювання властивостей матеріалів спирається на різноманітні теоретичні й обчислювальні методи, однак реально всі вони базуються на так званій теорії функціоналу густини (Density Functional Theory, DFT), або пов'язані з нею. Зазначимо, що основна концепція DFT полягає в тому, щоб зробити можливим виконувати високошвидкісні обчислення багатоелектронних систем, представляючи потенціал як функціонал не від орбіталей, а від електронної густини.

Загальні положення теорії функціоналу густини базуються на роботах Хохенберга і Кона [72] та Кона і Шема [73], в яких задачу багатьох електронів, що взаємодіють між собою, і можуть знаходитися в зовнішньому полі, виводять до задачі незалежних електронів, що перебувають в ефективному потенціалі. Запропоновано визначення енергетичного функціоналу за допомогою орбіталей $E_{KS}(\{\varphi_i\})$, підданих умові ортогоналізації набору одноелектронних хвильових функцій $\varphi_i(\mathbf{r})$, які є розв'язком модельної системи [73]:

$$E_{ks}(\{\varphi_i\}) = -\frac{1}{2} \sum_i k_i \int \varphi_i \nabla^2 \varphi_i d^3 r + \int \rho(\mathbf{r}) V_{ion} d^3 r + \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] + E_{ion}(\{\mathbf{R}_n\}) \quad (1.1)$$

де E_{ks} – енергія функціонала Кона-Шема, i – сумування охоплює всі одноелектронні орбіти, k_i – заселеність в i -му стані, E_{xc} – обмінно-кореляційна енергія, а $\rho(\mathbf{r})$ – електронна густина [73],

$$n(\mathbf{r}) = \sum_i |\varphi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (1.2)$$

Хвильові функції φ_i , які мінімізують енергію функціонала Кона-Шема в рівнянні (1.1) задовольняють наступні рівняння власних значень [73]

$$H_{ks} \varphi_i = \epsilon_i \varphi_i \quad (1.3)$$

де ϵ_i та φ_i позначають власні значення та власні функції рівняння Кона-Шема відповідно, H_{KS} є гамільтоніаном Кона-Шема [73]:

$$H_{ks} = \frac{1}{2} \Delta^2 + V_{ion}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{xc}(\mathbf{r}) \quad (1.4)$$

де $V_{ion}(\mathbf{r})$ – іонні потенціали, або описує інші електростатичні взаємодії, наприклад із зовнішнім електростатичним полем; $V_H(\mathbf{r})$ – потенціал Гартрі, який описує взаємодію електрона з усередненим полем інших електронів, тобто кулонівське відштовхування між електронами [73]:

$$V_H = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3 r' \quad (1.5)$$

V_{xc} – обмінно-кореляційний потенціал, який містить всі багаточастинкові взаємодії [73]:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad , (1.6)$$

У рівнянні 1.1 обмінно-кореляційний функціонал E_{xc} є єдиним членом, який апроксимується, тому надійність методу Кона –Шема залежить від вибору цього апроксимованого функціоналу.

Серед доволі значного числа запропонованих підходів до вибору E_{xc} найбільш прийнятними виявилися наближення локальної щільності (Local Density Approximations, LDA) [74] та узагальнене градієнтне наближення (Generalized Gradient Approximation, GGA) [75]. Якщо у першому наближенні обмінно-кореляційна енергія в кожній точці реального простору вважається рівною енергії однорідного електронного газу з такою ж електронною густиною, то в узагальненому градієнтному наближенні враховується поряд з локальною і залежність від градієнта електронної густини [74, 75]. Зазначені вище підходи

найчастіше використовуються при описі фізичних характеристик багатоелектронних систем.

Незважаючи на широке використання DFT, важливо зазначити, що цей метод має ряд обмежень, в тому числі й при моделюванні властивостей структур зі зв'язками Ван-дер-Ваальса, а саме до таких і належать кристали типу $\text{TlInS}(\text{Se})_2$. У нашому випадку для розрахунків використовувалася комбінація DFT і підходу Хаббарда (DFT+U), а також врахувалася поправка на дисперсію (DFT-D).

Методологія DFT, доповнена параметрами Хаббарда (DFT+U), була запропонована Анісімовим та ін. [76]. У такій моделі реалізовано корекцію локалізованих станів у наближенні локальної щільності LDA та розширено енергетичний функціонал DFT параметрами Хаббарда [76]:

$$E_{DFT+U}[\xi(r)] = E_{DFT}[\xi(r)] + E_{HUB}^I[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] - E_{DC}^I[\{n_{mm'}^{I\sigma}\}] \quad (1.7)$$

де E_{DFT} – загальна енергія DFT електронної системи, E_{HUB}^I – енергія взаємодії Хаббарда локалізованих корельованих орбіталей (зазвичай локалізованих d або f -орбіталей) атома I , E_{DC}^I – наближена енергія взаємодії DFT орбіталей, яку необхідно відняти, щоб уникнути подвійного підрахунку взаємодії електронів, яка відбувається на виправлених орбіталях, σ – спин.

Зазначимо, що теорія DFT+U розроблена для надання корекції власної енергії локалізованим станам, вбудованим у делокалізовані стани. Локалізовані стани характеризуються великою кулонівською кореляцією, яка враховується U -членом, тоді як делокалізовані стани добре описуються наближеннями LDA або GGA.

Показано, що величина забороненої зони та параметри ґратки напівпровідників, розраховані методом DFT+U, можуть бути порівняні з експериментально отриманими даними на відміну значень, які отримуються при використанні напівлокальних функціоналів [77]. Змінюючи кореляційну енергію U та розрив енергетичних рівнів, система зазнає переходу між іонною та моттовською ізоляційною фазами [78].

Таким чином, розширена поправка Хаббарда здатна значно покращити розрахунки при використанні узагальненого градієнтного наближення GGA, забезпечуючи більш точну оцінку структурних та електронних властивостей матеріалів, зокрема, халькогенідних напівпровідників.

Деякі кристали халькогенідів мають шарувату структуру, що характеризується ван-дер-ваальсовою (vdW) щільною. У цьому випадку необхідно провести спеціальну процедуру для уточнення структури кристала для застосування DFT. Тоді для квантово-хімічного моделювання фізичних властивостей напівпровідників, які характеризуються слабкою міжшаровою взаємодією, слід включити поправку дисперсії (DFT-D) [79–81]. Оскільки корекція дисперсії є додатковим терміном, вона безпосередньо не змінює хвильову функцію чи будь-які інші молекулярні параметри. Однак, оптимізація геометрії атомної системи при використанні корекції дисперсії, призводить до структури, відмінної від тієї, що була отримана без використання параметрів vdW. Це обумовлено тим, що поправка на дисперсію вносить свій внесок у сили, що діють на атоми.

Варто відзначити, що зазвичай використовуються різні підходи DFT-D для взаємодій типу vdW. Особливої уваги заслуговують такі методи, у яких було запропоновано враховувати поправки OBS (Ортман, Бехштедт і Шмідт [79]), TS (Ткатченко і Шеффлер [80]) та Grimme (Грімме [81]). У методі OBS корекція реалізована на рівні наближення локальної щільності LDA, а для методів Grimme і TS корекція була реалізована на рівні узагальненого градієнтного наближення GGA.

У випадку розрахунків DFT-D повна енергія системи визначається співвідношенням [81]:

$$E_{DFT-D} = E_{DFT} + E_{disp} \quad (1.8)$$

де E_{DFT} – самоузгоджена енергія Кона-Шема, E_{disp} — енергія дисперсії, яка може бути обчислена за формулою [81]

$$E_{disp} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} C_6^{ij} \left[|\vec{r}_{ij} + \vec{R}|^{-6} f_{damp}(|\vec{r}_{ij} + \vec{R}|) \right] \quad (1.9)$$

де \vec{r}_{ij} – міжатомна векторна відстань, $\vec{R} = l\vec{a} + m\vec{b} + n\vec{c}$ – вектори решітки з цілими числами l, m і n , f_{damp} – функція демпфування, яка визначається [81]:

$$f_{damp}(|\vec{r}_{ij} + \vec{R}|) = s_6 \left\{ 1 + \exp \left[-d \left(\frac{|\vec{r}_{ij} + \vec{R}|}{r_{0,ij}} \right) - 1 \right] \right\}^{-1} \quad (1.10)$$

Для кожної атомної пари ij коефіцієнти дисперсії $C_6^{ij} = (C_6^i C_6^j)^{1/2}$ та сума радіусів vdW $r_{0,ij} = r_{0i} + r_{0j}$ визначаються за допомогою параметрів, запропонованих Грімме [81].

У методах Grimme та OBS коефіцієнти дисперсії залежать лише від хімічної речовини [79, 81]. В методі TS коефіцієнт дисперсії розраховується для кожної структури з врахуванням того факту, що поляризованість залежить від об'єму, тоді коефіцієнти дисперсії та функція демпфування залежать від щільності заряду [80]. Таким чином, метод DFT-TS здатний врахувати варіації у vdW внеску атомів через їх локальне хімічне оточення. Відзначимо, що у цьому методі коефіцієнти дисперсії, поляризованість та атомні радіуси в молекулі або твердому тілі обчислюються з їхніх значень для вільних атомів [80].

Враховуючи те, що існують суттєві труднощі при виготовленні орієнтованих вздовж кристалографічних напрямків зразків з шаруватих кристалів TlInS₂ для експериментальних досліджень, одним із завдань дисертаційної роботи була апробація теоретично-розрахункового підходу для опису особливостей структури та фізичних властивостей такого об'єкту і прогнозування змін характеристик при його легуванні, зокрема атомами селену, в результаті якої нами проведено з використанням зазначених вище підходів розрахунки електронної структури й оптичних спектрів, коливних і пружних властивостей кристалів TlInS₂, TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂ та наночарів TlInS₂ з використанням програмного пакета Quantum-

ESPRESSO, результати яких та процедурні деталі описані у пірозділах 2.1, 2.2, 3.1, 3.3 та 5.1. Розрахунки виконувались у середовищі Linux з використанням персонального комп'ютера на базі процесора Intel Core i7-10700 та на обчислювальних потужностях Вроцлавського центру мереж та суперкомп'ютерів (Wroclaw Center for Networking and Supercomputing, grant № 171, <http://www.wcss.wroc.pl>), доступ до яких був при виконанні спільного українсько-польського науково-дослідного проєкту.

1.3.1 Вирощування, рентгеноструктурні й електронно-мікроскопічні дослідження монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$)

Монокристали $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ у діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$, TlInSe_2 , TlGaSe_2 , Tl_3PSe_4 було вирощено на експериментальній базі відділу матеріалів функціональної електроніки Інституту електронної фізики НАН України (Ужгород) к.х.н. Романом І.Ю., технологічні аспекти висвітлено у роботах [82–85].

Відзначимо, що технологію отримання плівок та об'єктів досліджень на основі склоподібного $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$ і сегнетоелектричних матеріалів описано у розділах 5 і 6, зокрема, розглянуто можливості створення у матриці $\text{As}_2\text{S}(\text{Se})_3$ умов для формування мікро/нанокристалів талій (І) тіоіндату TlInS_2 (підрозділ 5.4, [86–88]), талій (І) селеноіндату TlInSe_2 (підрозділ 5.4, [88–90]), сульфойодиту сурми SbSI (підрозділ 6.1, [91, 92]), гексатіогіподифосфату олова $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (підрозділ 6.2, [93]) і процесів кристалізації в отриманих методом вакуумного термічного випаровування аморфних плівках TlInS_2 (підрозділ 5.2, [95]) і TlInSe_2 (підрозділ 5.3, [94]).

Для переважної більшості об'єктів для їх характеристизації проведено комплекс досліджень, зокрема, рентгеноструктурні методом Бреґа-Брентано на дифрактометрі ДРОН-3М з використанням випромінювання Cu K_α , скануючої електронної мікроскопії у поєднанні з енергодисперсійною рентгенофлуоресцентною спектроскопією на мікроскопі SEM JEOL 7000F, раманівського розсіювання світла з використанням спектрометра ДФС-24, спектрометра XPloRa Plus з CCD-камерою (Horiba) та спектрометра Dilor XY 800 з CCD-камерою. Для

збудження РРС використовувалися випромінювання Ar^+ лазера (488.0 нм, 514.5 нм), He-Ne лазера (632.8 нм), Kr^+ лазера (647.1 нм) та твердотільного лазера (532 нм).

Квазідвовимірні сегнетоелектричні монокристали $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ для $0 \leq x \leq 0.25$ (рис. 1.7) було вирощено методом спрямованої кристалізації з розплаву. Технологію вирощування монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ для $0 \leq x \leq 0.25$ детально описано у роботі [82].

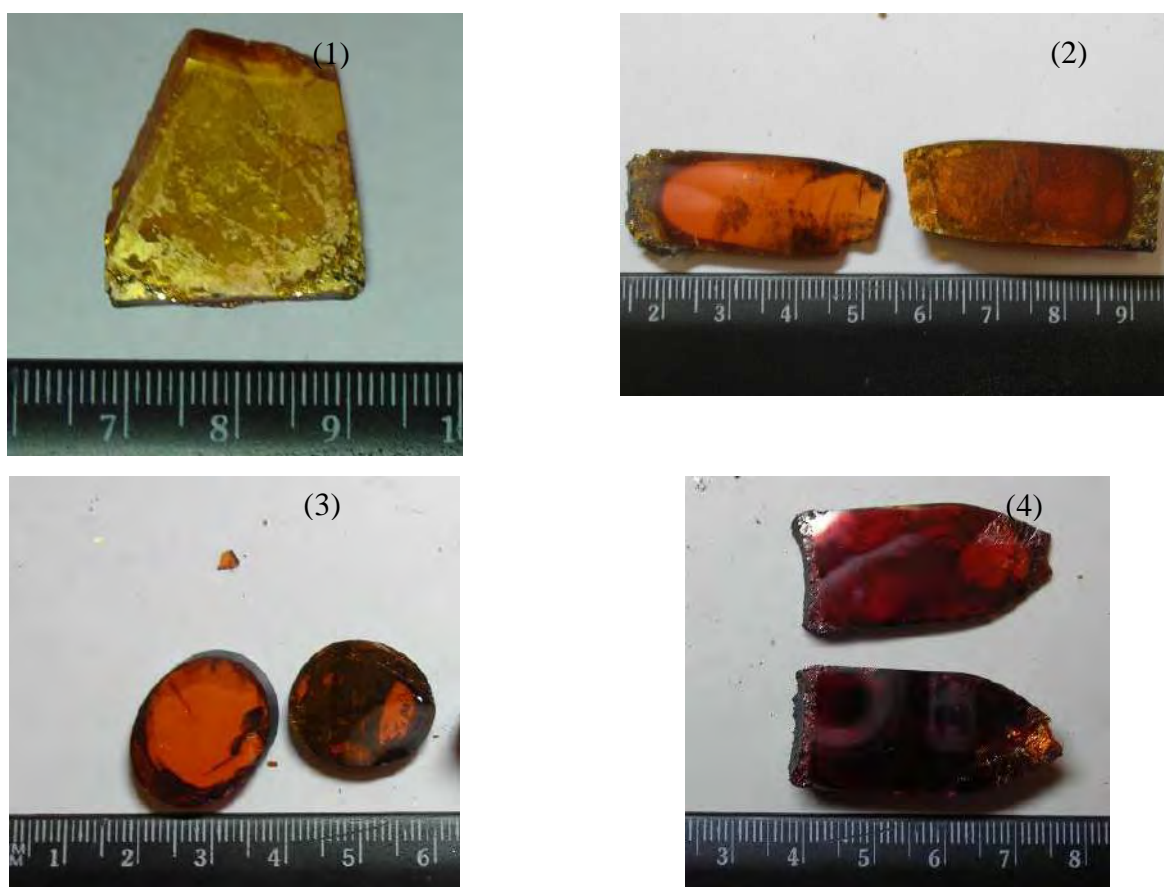


Рис. 1.7. Монокристали TlInS_2 (1), $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ (2), $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ (3) та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (4) [82].

Вихідна шихта для сполук $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ готувалася з елементарних речовин високої чистоти, завантажених у відповідних пропорціях у кварцові ампули, відкачані до 1.3×10^{-2} Па і запаяні. Синтез проводився локальним нагріванням у полум'ї кисневого пальника. Цей метод дозволяє візуально спостерігати процес синтезу, контролювати температуру і швидкість реакції, добиваючись збільшення

останньої на порядок у порівнянні з традиційним методом. У цих же ампулах (їх форму показано на рис. 1.8) проводився ріст. Проведення синтезу і росту в тих самих ампулах дозволило нам уникнути перевантаження синтезованої шихти, зменшуючи ймовірність її додаткового забруднення. Після синтезу розплав кристалізувався в горизонтально орієнтованих ампулах, що забезпечувало їх рівномірну наповнюваність і запобігало розтріскуванню ампули при її завантаженні в піч.

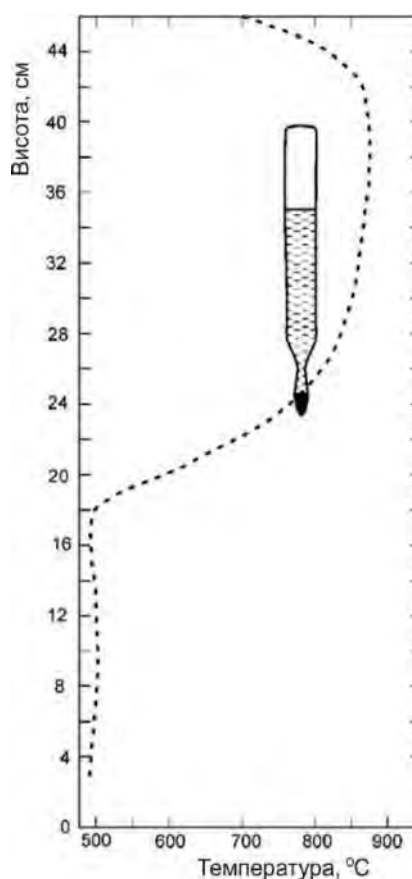


Рис. 1.8. Температурний профіль двозонної кристалізаційної печі та форма ростової ампули [82].

Температурний профіль гарячої зони печі (див. рис. 1.8) вибирався, виходячи з припущення, що вся шихта в ростовій ампулі перебувала в розплавленому стані над точкою кристалізації. Незначне перевищення температури у верхній частині зони розплаву дозволило уникати часткової конденсації летких компонентів розплаву у верхній частині ампули. Положення точки кристалізації в печі визначалося калібруванням вертикального профілю з використанням хромель-алюмелевої та платино-платинородієвої термопар. Оскільки ампула з розплавом

вносить певні аномалії в розподіл температур у зоні кристалізації внаслідок теплопровідності, положення межі між твердою фазою і розплавом контролювалося візуально шляхом короткочасного виймання ампули з робочого об'єму печі й коректування глибини її положення. Послідовним поетапним відпалом і нарощуванням твердої фази в носіку ампули формувався зародок монокристала. Монокристали $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ вирощувалися методом спрямованої кристалізації. Швидкість фронту кристалізації після зародкоутворення була 0.25–0.28 мм/год, температурний градієнт у зоні кристалізації 2.0–3.5 °C/хв, стабільність температури ± 0.3 °C, температура зони розплаву (850 ± 10) °C, температура "холодної" зони (550 ± 20) °C, швидкість охолодження після росту 30–50 °C.

Використання вищенаведеної методики дозволило отримати монокристали $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0; 0.01; 0.02; 0.03; 0.04; 0.05; 0.06; 0.07; 0.08; 0.1; 0.15; 0.25; 1$) високої структурної якості. У більшості випадків вісь росту кристала була в площині сколу (001), у деяких випадках кут між цією площиною та віссю росту був 40–50°. Цілком вірогідно, що орієнтація площини сколу значною мірою визначається положенням точки кристалізації на градієнтній ділянці температурного профілю печі (див. рис. 1.8).

Як вже зазначалося у підрозділі 1.1, кристали $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ є шаруватими [1, 2] і, як видно з рис. 1.7, в них в залежності від умов вирощування кристалографічна вісь [001] розташовується перпендикулярно осі росту кристала, або в іншому довільному напрямку. Це значно ускладнює підготовку й орієнтацію зразків для фізичних вимірювань. Крім цього, як вже зазначалося, існують різні структурні модифікації кристалів TlInS_2 , зокрема тетрагональна [6], гексагональна [10, 11] та моноклінна [7, 96]. При рості з розплаву, як правило, утворюється моноклінна модифікація кристала TlInS_2 [1, 96]. Якщо врахувати те, що моноклінні кристали TlInS_2 мають кілька політипів, які відрізняються один від одного величиною параметра ґратки c : $c = c', 2c', 4c', 8c'$ ($c' \approx 15$ Å, де c – параметр ґратки у перпендикулярному до шарів напрямку) і характеризуються майже однаковими параметрами ґратки $a = 10.90$ Å і $b = 10.94$ Å з кутом між ними $\alpha = 90^\circ$ та кутом

між площиною шару і напрямком c $\beta = 100.21 \text{ \AA}$ [15-17, 97, 98], то стає зрозумілим необхідність проведення цілого ряду досліджень для характеристики таких об'єктів. Це стає ще більш актуальним при переході від нелегованих монокристалів до твердих розчинів, у яких можливе також композиційне розупорядкування.

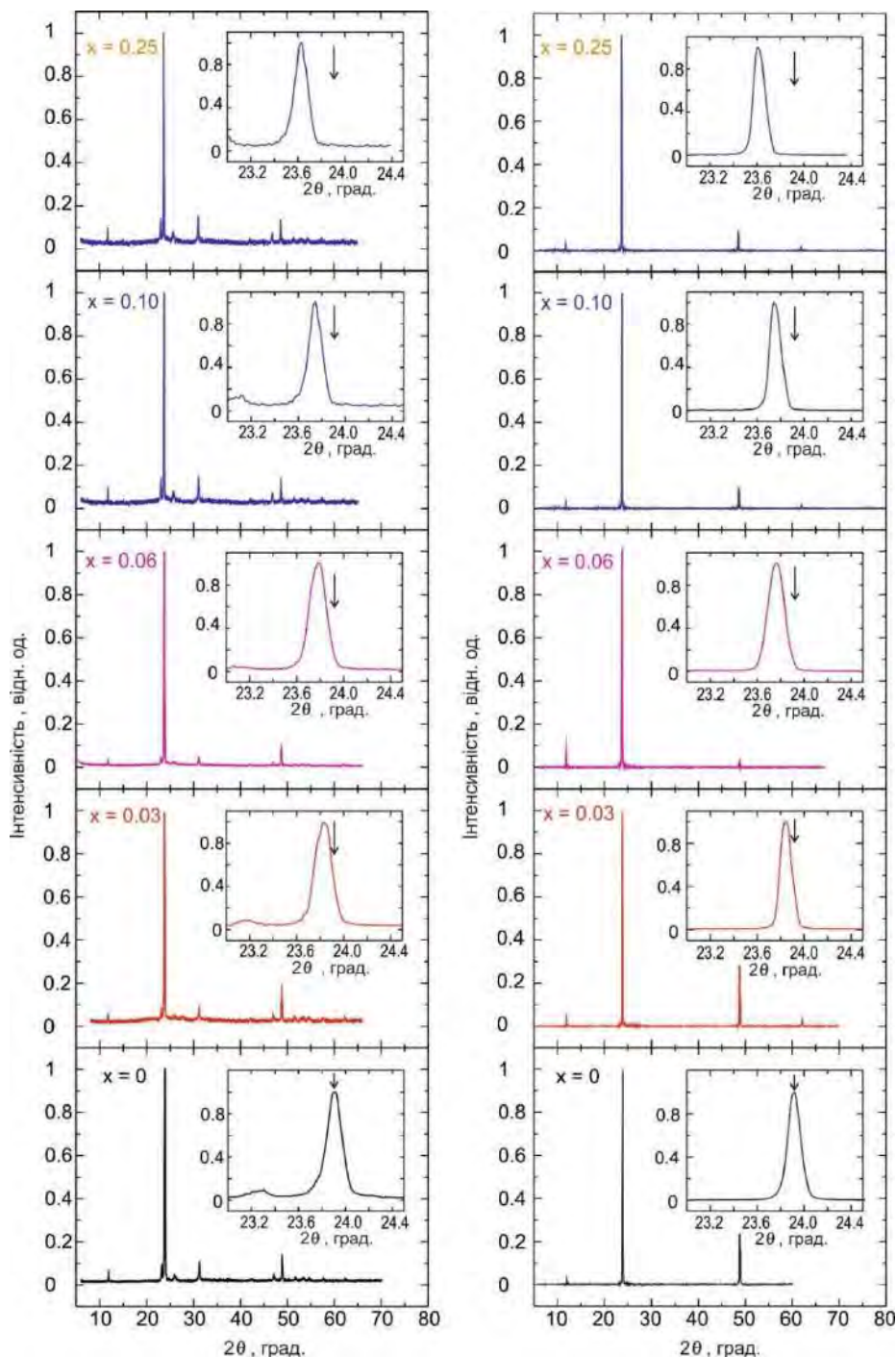


Рис. 1.9. Рентгенодифрактограми порошків (ліворуч) і монокристалів (праворуч) $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. (вставки – збільшена область поблизу найінтенсивнішого рефлексу, стрілки – положення рефлексу для кристала TlInS_2) [82].

Результати проведеного рентгеноструктурного аналізу монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ілюструє рис. 1.9.

Відомо [99], що дифракція рентгенівських променів можлива за виконання умови Вульфа–Брегга:

$$2d \sin \theta = k\lambda, \quad (1.11)$$

де d – параметр ґратки, θ – кут ковзання, k – порядок відбивання, λ – довжина хвилі джерела випромінювання. З умови Вульфа–Брегга на основі експериментальних вимірювань для кристала TlInS_2 було розраховано параметр $c = 15.17 \pm 0.01 \text{ \AA}$ (рис. 1.9).

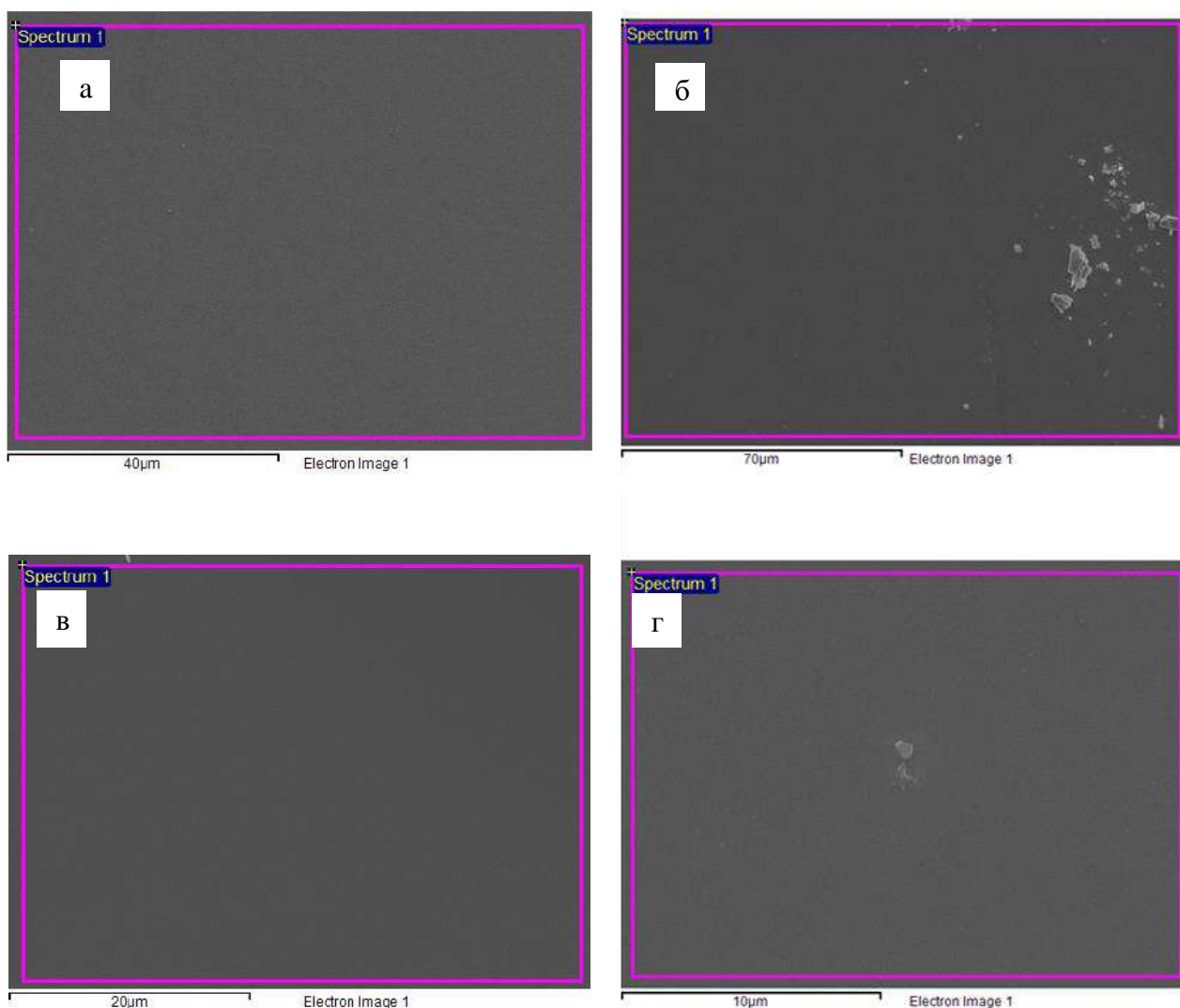


Рис. 1.10. Зображення СЕМ для поверхні сколу монокристалів TlInS_2 (а), $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ (б), $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ (в) та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (г).

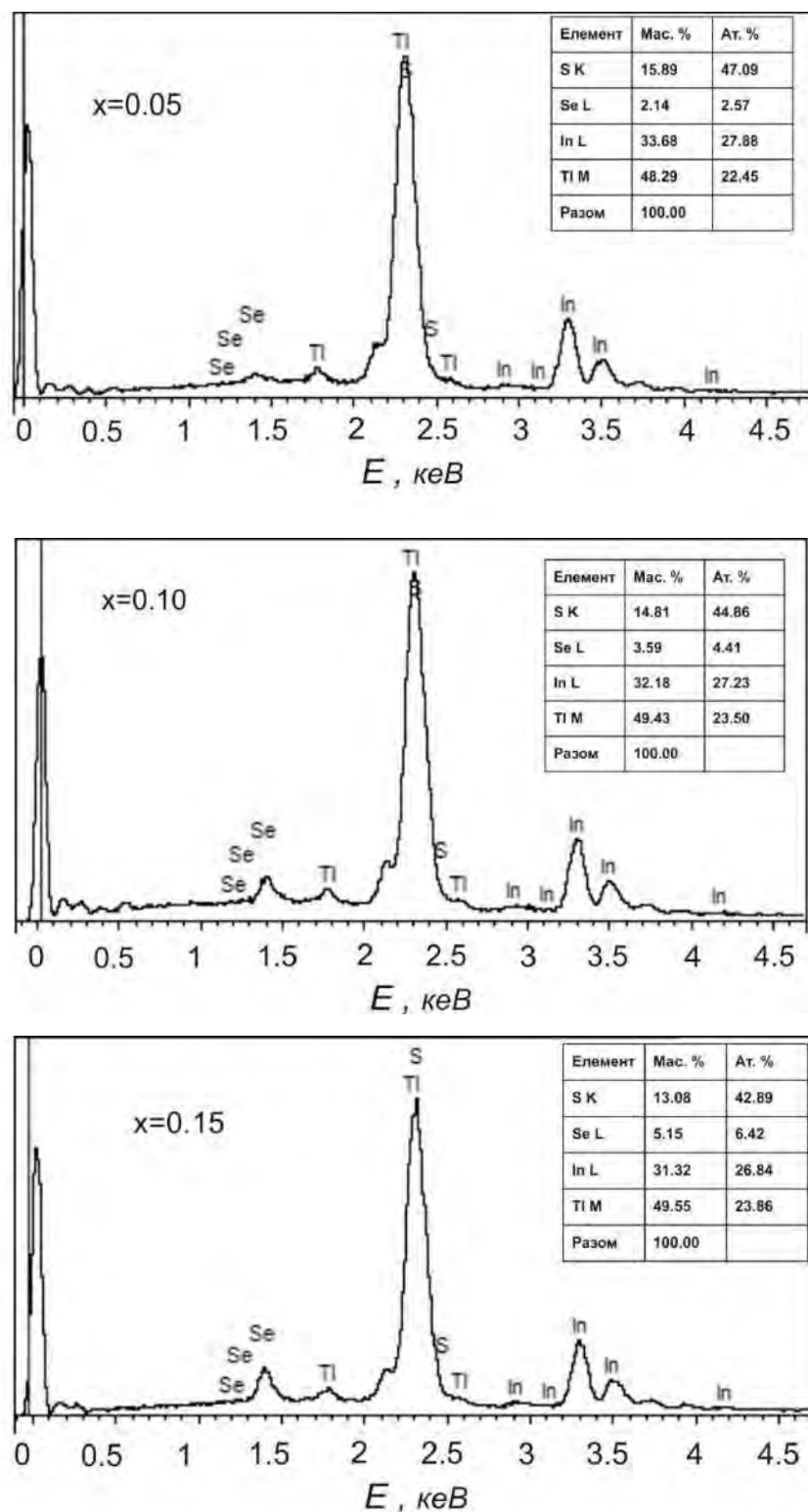


Рис.1. 11. Спектри рентгенофлуоресценції монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ та результати елементного аналізу їхнього хімічного складу.

Рефлекси кристала було ідентифіковано за літературними даними та з'ясовано, що досліджувані об'єкти при кімнатній температурі належать до просторової групи C_{2h}^6 , моноклінної структури, яка є стабільною при кімнатній температурі й атмосферному тиску. Зазначимо, що отримані нами значення узгоджуються з відомими в літературі $c = 15.18 \pm 0.01 \text{ \AA}$ [1, 2]. Використовуючи порівняльний аналіз літературних даних і отриманих дифрактограм досліджуваних зразків, з'ясовано, що вирощені квазідвовимірні кристали $TlInS_2$ є однопакетними. Рентгенодифрактограми твердих розчинів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$), отримані зі сколотих поверхонь монокристалів (рис. 1.10) подібні до порошкових дифрактограм.

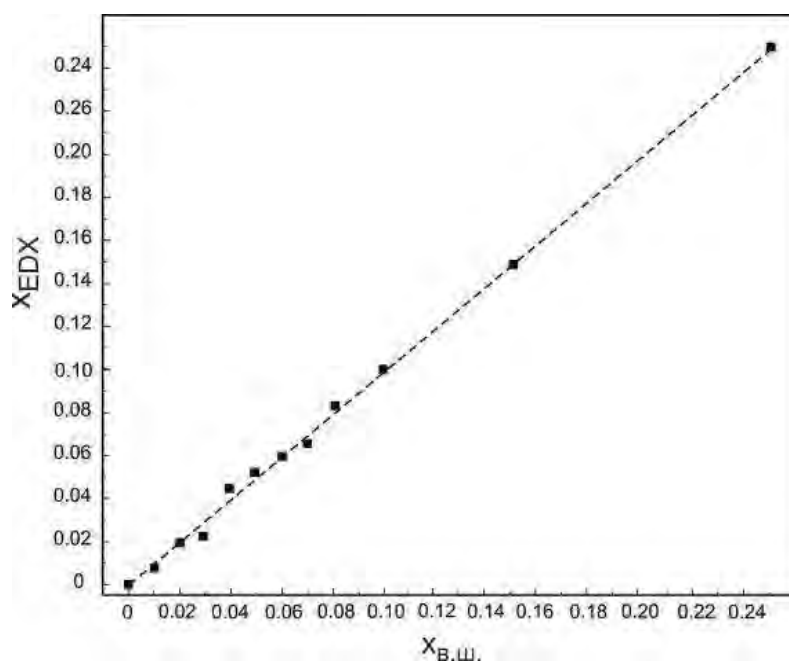


Рис. 1.12. Кореляція визначеного на основі енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії вмісту селену в монокрystalах x_{EDX} та атомною часткою Se у вихідній шихті $x_{\text{в.ш.}}$. Штрихова лінія відповідає повній кореляції $x_{\text{EDX}} = x_{\text{в.ш.}}$ [82].

При частковому заміщенні атомів сірки на атоми селену у монокрystalах рентгенограми в основному зберігають свій вигляд. Як для порошоків, так і для сколів монокрystalів твердих розчинів фіксується тільки незначне поступове зміщення положення рефлексів зі зростанням вмісту сірки у $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$, яке чітко видно для найпотужнішого рефлекса (початкове положення піка $2\theta = (23.91 \pm 0.04)^\circ$

для $TlInS_2$) на вставках до рис. 1.9. Для кристала $TlIn(S_{0.9}Se_{0.1})_2$ положення відповідного максимуму на вставках зміщується до (23.75 ± 0.04) , що свідчить про незначне зростання параметра ґратки на 1 %. З отриманих рентгеноструктурних даних можна зробити висновок, що вирошені монокристали $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ зі значним вмістом сірки належать до тієї ж структурної групи при незначній композиційній зміні параметра ґратки.

У зв'язку з тим, що досліджувальні об'єкти $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ є складними шаруватими халькогенідними сполуками, важливу інформацію про елементний аналіз їхнього хімічного складу та його відповідність закладеному співвідношенню елементів для процедури синтезу та росту, може дати вимірювання СЕМ у поєднанні з енергодисперсійною рентгенофлуоресцентною спектроскопією. Такі вимірювання виконані для монокристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ ($x = 0; 0.01; 0.02; 0.03; 0.04; 0.05; 0.06; 0.07; 0.08; 0.1; 0.15; 0.25; 1$). Результати таких досліджень ілюструють рис. 1.10 та рис. 1.11.

Результати енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії свідчать про те, що, талій, індій та сірка наявні у всіх досліджуваних кристалах. Для кристалів з вмістом Se $x \geq 0.01$ присутність селену також недвозначно підтверджується. Кількісна оцінка вмісту відповідних елементів у кристалах практично корелює з їх вмістом у вихідній шихті для всіх твердих розчинів.

Однак, слід зауважити, що отримані дані енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії навряд чи можна вважати остаточними для кількісної оцінки елементного складу. У деяких випадках відношення вмісту індію й талію перевищувало одиницю, що вказує на завищену оцінку вмісту In і/або занижену оцінку вмісту Tl даним методом. Найбільш ймовірно, що кількісна оцінка вмісту атомів Tl в таких випадках є дещо заниженою. Це може бути пов'язано з тим, що у результуючому спектрі (рис. 1.11) атоми Tl та S визначають близькі за значеннями особливості спектру у інтервалі 2–2.6 кеВ, що ускладнює точну оцінку. Водночас, навпаки, оцінені на основі даних енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії співвідношення концентрацій сірки та селену добре

корелюють з вмістом халькогенів у вихідній шихті (рис. 1.12).

Відзначимо, що для всіх досліджуваних зразків $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ було проведено дослідження раманівського розсіювання світла в широкому температурному інтервалі ($30 \leq T \leq 293 \text{ K}$), результати яких представлено в окремому розділі (див. розділ 3).

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ I.

1. У результаті аналізу відомих з літературних джерел фізичних властивостей кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ встановлено, що актуальними є комплексні дослідження, які спрямовані на з'ясування фазової T - x діаграми в області концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$, оскільки, на наш погляд, недостатньо експериментальних даних для формулювання висновку про існування полікритичної точки типу Ліфшиця при $x \approx 0.05$, який зроблений кількома групами авторів на основі діелектричних вимірювань.

2. Важливими й актуальними є теоретичні дослідження властивостей кристалу TlInS_2 з використанням теорії функціоналу густини для прогнозування змін характеристик об'єкту при легуванні та просторовому обмеженні. З'ясовано, що такі дослідження на початок виконання дисертаційної роботи були практично відсутні.

3. У результаті аналізу експериментальних даних з можливості отримання наноструктур різної морфології та/або композитів з вкрапленими потрійними халько- та халькогалогенідними нанокристаллами $\text{TlInS}(\text{Se})_2$, SbSI та $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ зроблено висновок, що у літературі відсутні дані щодо можливостей їх формування внаслідок дії лазерного випромінювання.

4. Подано короткий опис експериментального обладнання та методик, що використовувалися для вивчення фізичних властивостей досліджуваних об'єктів.

5. Описано актуальні наближення основних методів розрахунків оптичних і коливних характеристик шаруватих кристалів типу TlInS_2 та подано інформацію про використані в дисертаційній роботі комп'ютерні системи для моделювання.

6. Детально описано технологію вирощування монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$ та результати їх характеристики рентгеноструктурними й електронно-мікроскопічними методами та даними енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії. Встановлено, що кількісна оцінка вмісту відповідних елементів у кристалах практично корелює з їх вмістом у вихідній шихті для всіх твердих розчинів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. З отриманих рентгеноструктурних даних зроблено висновок, що вирощені монокристали твердих розчинів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ зі значним вмістом сірки належать до тієї ж структурної групи, що і монокристал TlInS_2 при незначній композиційній зміні параметра ґратки, і є однопакетними та належать до просторової групи C_{2h}^6 .

РОЗДІЛ II. ТЕОРЕТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ Й ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННИХ ТА ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ $\text{TIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

Відомо, що дослідження оптичних властивостей матеріалу є дуже важливим для різних застосувань, таких як поглиначі, оптичні покриття, відбивачі та різні оптоелектронні пристрої. Для розуміння реакції матеріалу на падаюче електромагнітне випромінювання важливими є оптичні характеристики. Відгук на дію електромагнітного випромінювання визначається різними оптичними параметрами по відношенню до енергії фотонів, такими як реальна $\varepsilon_1(\omega)$ та уявна $\varepsilon_2(\omega)$ частини діелектричної проникності, комплексний показник заломлення, що має дійсну частину $n(\omega)$ та коефіцієнт екстинкції $k(\omega)$, реальна $\sigma_1(\omega)$ та уявна $\sigma_2(\omega)$ частини оптичної провідності, відбивна здатність $R(\omega)$, коефіцієнт поглинання $\alpha(\omega)$ та інші.

Наскільки нам відомо, інформація про результати теоретичного моделювання електронних зонних спектрів та оптичних характеристик кристалів $\text{TIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ до початку виконання дисертаційного дослідження у літературі була відсутня. Тому, на нашу думку, значний інтерес представляло проведення розрахунків енергетичних спектрів та оптичних властивостей шаруватого кристала TInS_2 для прогнозування фізичних характеристик об'єктів цієї групи, враховуючи складність виготовлення орієнтованих зразків для експериментальних оптичних досліджень.

У цьому розділі також представлено результати експериментальних досліджень оптичних характеристик $\text{TIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$.

2.1. Електронні й оптичні властивості кристала TInS_2 : теоретичні та експериментальні дослідження

У цьому підрозділі представлено результати дослідження електронних та оптичних властивостей кристала TInS_2 в рамках теорії функціоналу електронної густини, які співсталені з експериментальними даними [100, 101].

Зазначимо, що у спектрах поглинання кристала TlInS_2 було зареєстровано присутність екситонного піку при 2.58 eV та спін-орбітальне розщеплення валентної зони в точці Γ при енергії 2.87 eV при $T = 10$ K, а значення ширин заборонених зон (прямої $E_{\text{gd}} = 2.33$ eV та непрямої $E_{\text{gind}} = 2.28$ eV) визначено у роботах [102–104].

Першопринципні розрахунки електронної структури кристала TlInS_2 з використанням локального наближення густини (LDA) та функціоналу спін поляризованого узагальненого градієнта (SGGA) з врахуванням спін-орбітальної взаємодії було вперше представлено у роботі [18], де були отримано лише енергетичні зонні спектри та значення компонент тензора ефективних мас.

Нами, для отримання адекватного значення ширини забороненої зони у кристалі TlInS_2 , яке б корелювало з експериментальними даними, використано поєднання теорії функціонала електронної густини та підходу корекції дисперсії Ткатченка та Шеффлера (TS) (DFT-D) [80]. Оскільки звичайний DFT підхід недооцінює значення забороненої щілини, то додатково враховувалися поправки Хаббарда – підхід DFT+U [105] з використання пакету Quantum-ESPRESSO [106].

Нагадаємо, що TlInS_2 кристалізується в центросиметричній моноклінній ґратці з групою симетрії $C2/c$ (C_{2h}^6) і містить чотири формульні одиниці в примітивній комірці, тобто 32 атоми. Експериментальні параметри примітивної комірки TlInS_2 такі: $a = 7.72390$ Å, $c = 15.18650$ Å, $\alpha = \beta = 97.5481^\circ$, $\gamma = 89.5861^\circ$ [10]. Примітивна елементарна комірка кристала TlInS_2 приведена на рис. 2.1. Моделювання проводилося для структури, в якій геометрія була повністю оптимізована, тобто параметри ґратки та положення атомів були релаксовані при збереженій симетрії. У результаті отримано наступні значення параметрів примітивної комірки: $a = b = 7.783385$ Å, $c = 15.267074$ Å, $\alpha = \beta = 96.882950^\circ$, $\gamma = 90.035269^\circ$ та об'єму $V = 911.507392$ Å³ [100], які задовільно узгоджуються з експериментальними результатами.

У розрахунках використовувались наступні електронні конфігурації: Tl – $5d^{10}6s^26p^1$, In – $4d^{10}5s^25p^1$, S – $3s^23p^4$ [100, 101]. Основні електрони були описані за

допомогою ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта [107], тоді як обмінно-кореляційний функціонал використовувався в загальному наближенні градієнта (GGA) за допомогою параметризації PBE (Перд'ю-Бурке-Ерценхофа, [75]). Енергія відсічки в розрахунках самоузгодженого поля (SCF) була обрана таким чином, що конвергенція в повній енергії одиничної комірки була не більшою за $5 \cdot 10^{-6}$ еВ/атом і дорівнювала 300 еВ. У підході DFT+U корекція Хаббарда різної величини застосовувалась до d -станів атомів Tl та In та p -станів атомів S. У результаті було одержано величину ширини забороненої зони, яка близька до експериментального значення. Це вказує на суттєві переваги використаного нами підходу у порівнянні з підходами з використанням функціоналу LDA, в рамках яких проводили розрахунки Ісмайлова та ін ($E_{gd}=1.43$ еВ та $E_{gind}=1.25$ еВ) [18].

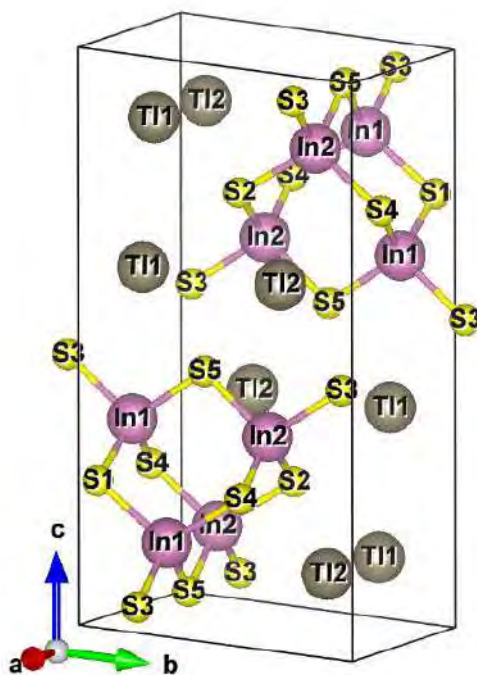


Рис. 2.1. Примітивна елементарна комірка кристала $TlInS_2$ [100].

З наших розрахунків випливає, що $TlInS_2$ є прямозонним напівпровідником. Також виявлено, що корекція U до d -станів атомів Tl та In не приводить до суттєвих змін значень забороненої зони. Це очікуваний результат, оскільки сильно скорельовані d -стани розташовані в дуже глибоких енергетичних областях (d -стани Tl при -10 еВ та d -стани In при -15 еВ). Далі для p -станів атомів S застосовували параметр кулонівського відштовхування U , рівний 5 еВ. У цьому випадку було

отримано значення $E_{g(\text{теор.})} = 2.296$ еВ (див. рис. 2.2), яке близьке до експериментальних даних (наприклад [104]: $E_{g(\text{exp.})} = 2.33$ еВ). Крім того, нами вперше обчислено парціальну густину станів у підході DFT(D)+U. Отримані результати представлені на рис. 2.3.

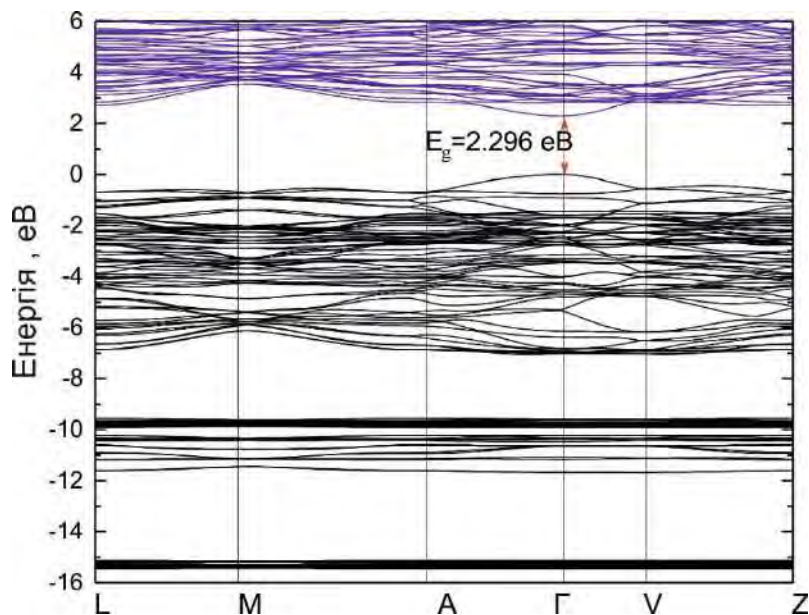


Рис. 2.2. Електронна зонна структура кристала TIInS₂, отримана за допомогою DFT (D)+U підходу [100].

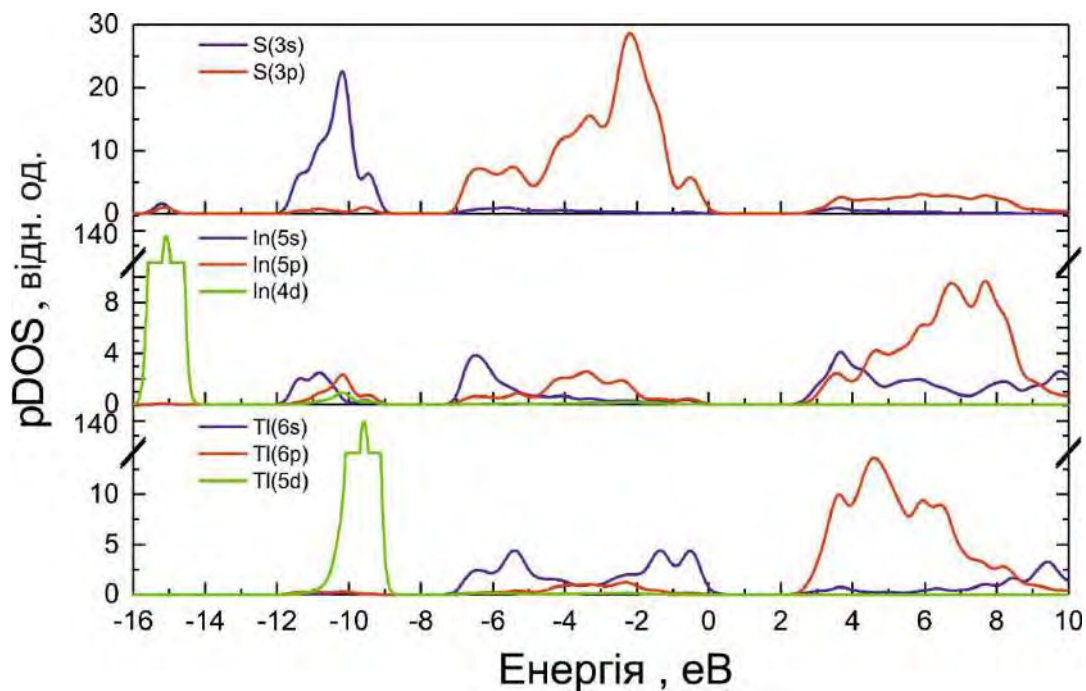


Рис. 2.3. Парціальні густини станів (pDOS) кристала TIInS₂ DFT(D)+U [100].

Як видно з рис. 2.2 і 2.3, вершина валентної зони утворена p -станами сірки, тоді як дно зони провідності формується головним чином p -станами всіх атомів кристала TlInS_2 з домішкою s -станів In . Діапазон валентної зони від -16 еВ до 0 еВ можна розділити на чотири піддіапазони. Найглибший енергетичний піддіапазон ($-16, -14$) еВ сформований з d -станів індію. Наступний піддіапазон, що охоплює енергетичну область від -12 до -7.5 еВ, формується з s -станів сірки та d -станів талію. Зазначимо, що стани Tl-5d також можуть відповідати низькому енергетичному піку $p\text{DOS}$ близько -10 еВ (див. рис. 2.3), аналогічно до результату, який отримано у випадку кристала цієї групи TlGaSe_2 [108]. Третій піддіапазон в діапазоні від -7 до -5 еВ походить від p -станів атомів S і s -станів атомів In і Tl . Останній піддіапазон між -5 і 0 еВ пов'язаний із сильним внеском p -станів атомів сірки, гібридизованих з p -станами атомів індію та талію.

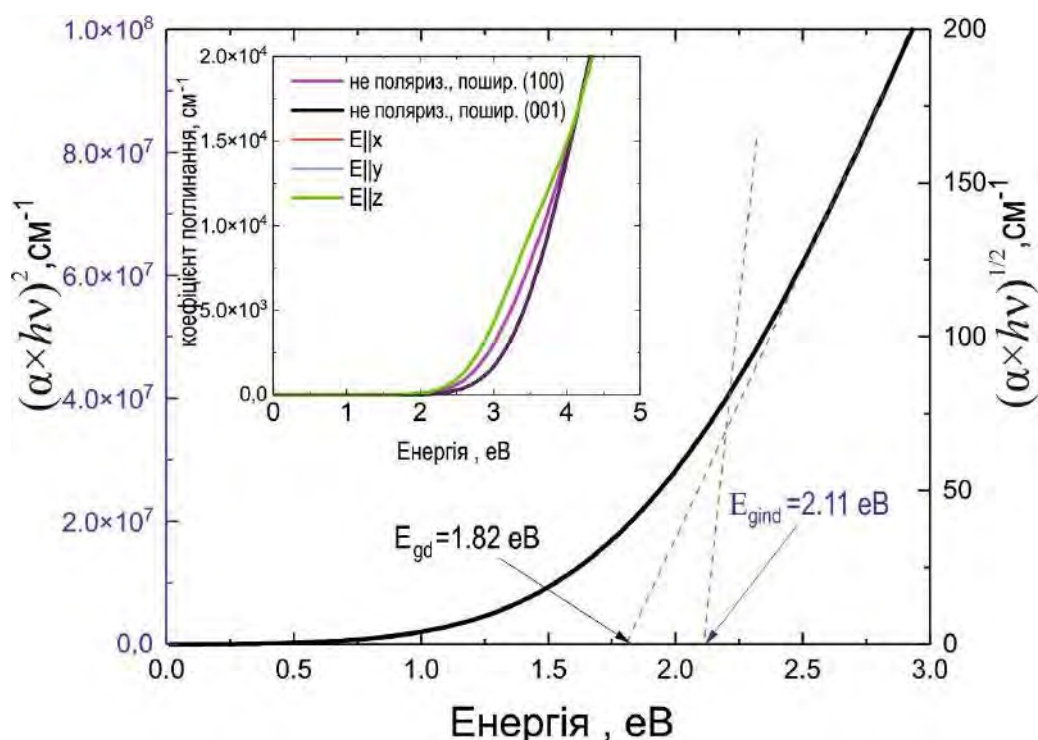


Рис. 2.4. Теоретично обчислені коефіцієнти поглинання α (вставка) та залежності $(\alpha \times h\nu)^2$ і $(\alpha \times h\nu)^{1/2}$ в області низьких енергій для кристала TlInS_2 [100].

Проведено також дослідження оптичних властивостей кристала TlInS_2 у рамках підходу DFT, враховуючи співвідношення Крамерса-Крьоніга [109, 110]. Спектральні залежності оптичних характеристик TlInS_2 для різних поляризацій

фотонів представлені на рис. 2.4, 2.5 та 2.6. Слід зазначити, що завдяки симетрії енергетичні залежності для неполяризованого світла та для $E \parallel x$ і $E \parallel y$ поляризацій повністю збігаються.

Як було відзначено вище, розрахунок з перших принципів свідчить про те, що TlInS_2 – це прямозонний кристал з шириною забороненої зони 2.229 еВ. Це може бути додатково підтверджено порівнянням обчислених значень (на основі зонної структури на рис. 2.2) прямих та непрямих оптичних проміжків (див. рис. 2.4), а також результатами експериментів [102].

На рис.2.4 представлено теоретично обчислену енергетичну залежність коефіцієнта поглинання світла α (див. вставку) та залежності $(\alpha \times hv)^2$ та $(\alpha \times hv)^{1/2}$. Виходячи з даних, отримано приблизну оцінку непрямих та прямих оптичних переходів $E_{\text{gind}}(\text{теор.}) = 2.11$ еВ та $E_{\text{gd}}(\text{теор.}) = 1.82$ еВ.

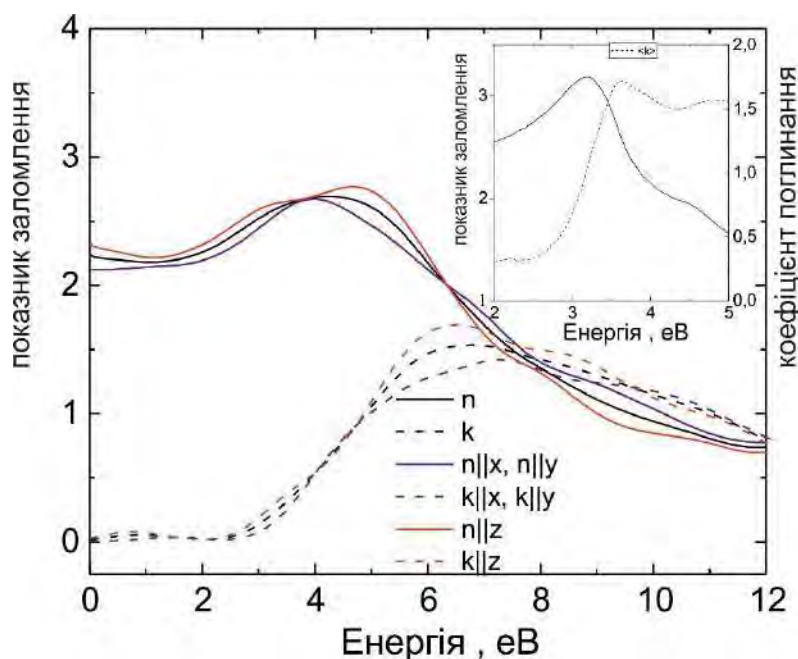


Рис. 2.5 Теоретично розраховані спектральні залежності показників заломлення (суцільні лінії) та коефіцієнтів поглинання (штрихові лінії) для кристала TlInS_2 (вставка ілюструє наші експериментальні дані, отримані з еліпсометричних досліджень) [100].

З теоретичних розрахунків, результати яких представлено на рис. 2.5, слідує, що при $E \approx 0$ показники заломлення для TlInS_2 мають наступні значення: $n_{(\text{теор.})} = 2.24$, $n_{x(\text{теор.})} = n_{y(\text{теор.})} = 2.12$, і $n_{z(\text{теор.})} = 2.34$ ($n_{\text{exp}} \sim 2.85$ [111]). Особливості у

спектральних залежностях показників заломлення ($n_{(теор.)} = 2.69$, $n_{x,y(теор.)} \sim 2.67$ і $n_{z(теор.)} \sim 2.76$) спостерігаються у видимій спектральній області в області енергій $E_{(теор.)} \sim 4.26$ еВ для неполяризованих спектрів, та $E_{(теор.)} \sim 3.98$ еВ для $E \parallel x(y)$ і $E_{(теор.)} \sim 4.70$ еВ для $E \parallel z$ для поляризованих спектрів. Максимальне значення показника заломлення, отриманого в результаті нашого експериментального вимірювання, дорівнює $n_{exp} = 3.18$ при енергії $E_{exp} = 3.17$ еВ (див. вставку на рис. 2. 5). Зазначимо, що експериментальні результати спектральних еліпсометричних досліджень та їх детальний аналіз наведено нижче у підрозділі 2.3.

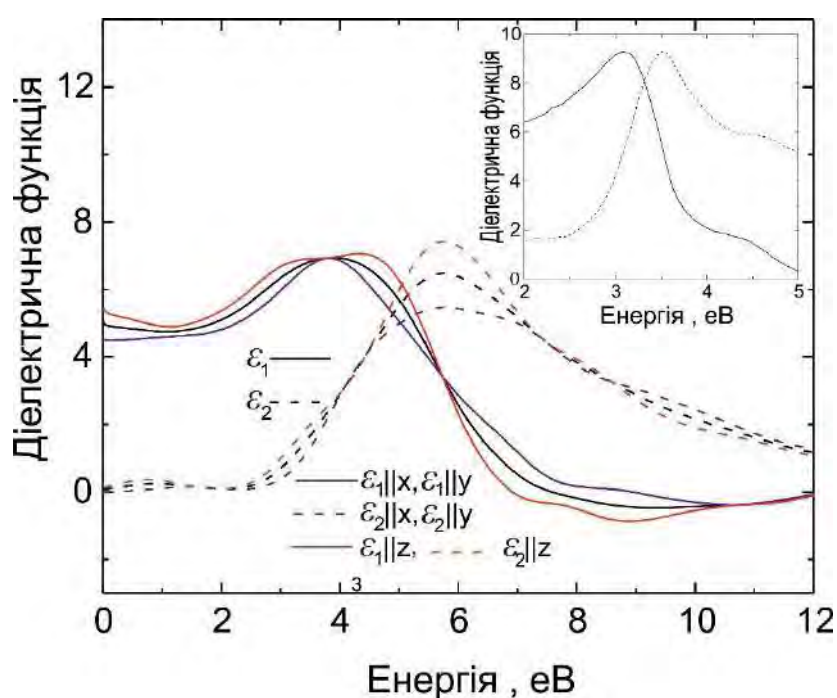


Рис. 2.6. Теоретично розраховані дійсна (суцільні лінії) та уявна (пунктирні лінії) частини діелектричної функції для TlInS₂ (вставка ілюструє наші експериментальні дані) [100].

Теоретично розраховано спектральну залежність дійсної та уявної частин діелектричної функції для TlInS₂ (рис. 2.6). Отримано максимальне значення $\varepsilon_{(теор.)}(\omega) \approx 6.94$ при $E \approx 3.93$ еВ, $\varepsilon_{1x(теор.)}(\omega) \approx 6.92$ при $E \approx 3.82$ еВ та $\varepsilon_{1z(теор.)}(\omega) \approx 7.06$ при $E_{(теор.)} \approx 4.33$ еВ. З наших експериментальних спектроеліпсометричних даних встановлено, що максимальне значення $\varepsilon_{(exp)}(\omega) = 9.28$ при $E_{(exp)} = 3.1$ еВ (див. вставку на рис. 2.6 та підрозділ 2.3). Зазначимо, що у роботі [112] максимальне

значення було отримано дещо вищим $\varepsilon_{(\text{exp})}(\omega)=12.51$. Інші значення статичних діелектричних констант ($\varepsilon_{1x(\text{exp})}(\omega)=6.4$, $\varepsilon_{1z(\text{exp})}(\omega)=7.2$) отримано у роботі [113] на основі оптичних досліджень у спектральному діапазоні 1.5–3.5 eV та в інтервалі температур 10–290 К. Статичні діелектричні константи, отримані з наших розрахунків з перших принципів (при $E_{\text{теор.}} = 0$), для неполяризованих спектрів дорівнюють $\varepsilon_{(\text{theor.})}(0) \approx 5.02$, $\varepsilon_{1x(\text{theor.})}(0) \approx 4.51$ для поляризації фотонів $E \parallel x$ (y) і $\varepsilon_{1z(\text{theor.})}(0) \approx 5.46$ для $E \parallel z$. Як видно з рис. 2.6, для цих оптичних параметрів було виявлено дуже незначну анізотропію ($n_{zz}(0)/n_{xx}(0) \approx 1.03$). Аналогічна анізотропія спостерігається для реальної частини діелектричної функції ($\varepsilon_{1z}(0)/\varepsilon_{1x}(0) \approx 1.21$).

Отримані діелектричні спектри можна застосувати для визначення енергій критичних точок (E_{cp}). З цією метою нами використано другу похідну спектрів діелектричної функції по енергії. На рис. 2.7 представлено відповідні спектри для ε_1 та ε_2 кристала TlInS₂.

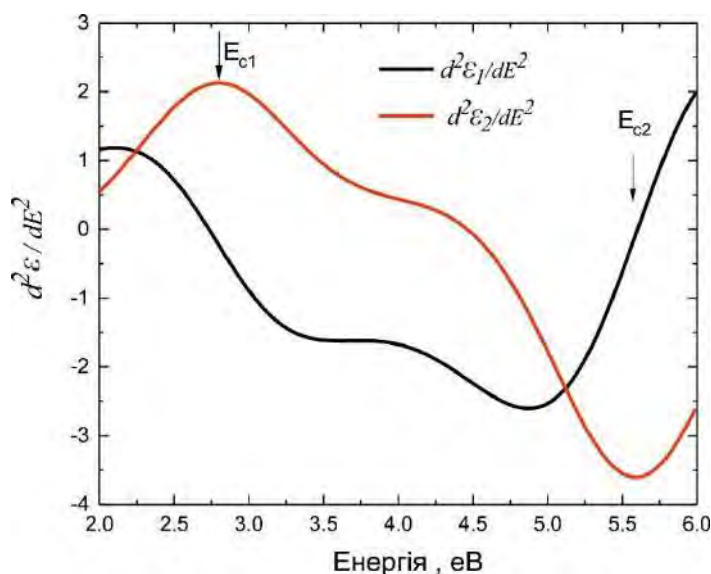


Рис. 2.7. Енергетичні спектри другої похідної компонент діелектричної функції TlInS₂.

Отримані спектри другої похідної пов'язані з енергією фотона (E), амплітудою (A), енергією критичної точки (E_{cp}), параметром розширення (Γ) та фазовим кутом (ϕ). Спектральні залежності другої похідної компонент діелектричної функції згладжено за допомогою біноміальної фільтрації низького

рівня. Підгонку проведено в енергетичному діапазоні 2÷5 еВ, в якому згладжені результати не відхиляються від експериментальних даних. У результаті розрахунків було отримано наступні значення: $E_{c1(\text{теор.})} = 2.83$ еВ та $E_{c2(\text{теор.})} = 5.57$ еВ. Відзначимо, що якщо проаналізувати розраховану зонну структуру, то можна констатувати, що виявлені енергії критичної точки можуть бути пов'язані з міжзонними переходами з $2p$ станів сірки у верхній частині валентної зони до $5p$ станів талію в нижній частині зони провідності.

2.2 Теоретично розраховані парціальні густини електронних станів, спектральні залежності показників відбивання та коефіцієнтів екстинкції, дійсної та уявної частини діелектричної функції кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$

Наскільки нам відомо, інформація про дослідження в рамках теорії функціоналу електронної густини електронних зонних спектрів та оптичних характеристик кристалів твердих розчинів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 < x < 1$) у літературі відсутня. Такі дослідження з використанням першопринципних підходів було вперше проведено нами для цього класу об'єктів, зокрема для монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ [114–117]. Вибір саме цього складу зумовлений тим, що наші дослідження були зосереджені на вивченні особливостей фізичних властивостей кристалів цього сімейства в області концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$, виходячи з завдань дисертаційного дослідження.

Першопринципні розрахунки енергетичної структури, електронної густини станів, дійсної та уявної частини діелектричної функції, коефіцієнтів поглинання для різних поляризацій вздовж кристалографічних напрямків кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ було проведено на основі підходу DFT з використання пакету Quantum-ESPRESSO [106]. Так як кристал $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ теж, як і TlInS_2 має шарувату структуру, яка характеризується ван-дер-ваальсівською взаємодією, нами використано DFT-D підхід дисперсійної взаємодії з врахуванням поправки Ткаченко і Шеффлера (TS) [80].

Для розрахунків використано наступні електронні конфігурації: Tl – $5d^{10}6s^26p^1$, In – $4d^{10}5s^25p^1$, S – $3s^23p^4$, Se – $4s^24p^4$. Основні електрони було описано

за допомогою ультрам'якого псевдопотенціалу Вандербілта [107], в той час як електронна обмінно-кореляційна енергія враховувалася з використанням наближення узагальнених градієнтів Перд'ю-Бурке-Ерценхофа (GGA/PBE) [75]. Базисний набір плоских хвиль був обмежений енергією відсічки 650 еВ. Інтегрування по зоні Бріллюена здійснювалося шляхом її розбиття сіткою $4 \times 4 \times 2$, вузли якої визначалися схемою Монхорста-Пака [118].

Для відтворення структури кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$, тобто кристала TlInS_2 , в якому 25% атомів сірки заміщені атомами селену, було розглянуто наступну процедуру. По черзі атоми сірки заміщувалися атомами селену так, щоб концентрація атомів селену в елементарній комірці не перевищувала 25%. Таким чином перебралися всі можливі варіанти, і їх всього виявилось чотири (табл. 2.1). Для кожного з таких випадків проведено детальний структурний аналіз та аналіз електронних властивостей.

Побудовану елементарну комірку кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ представлено на рис. 2.8.

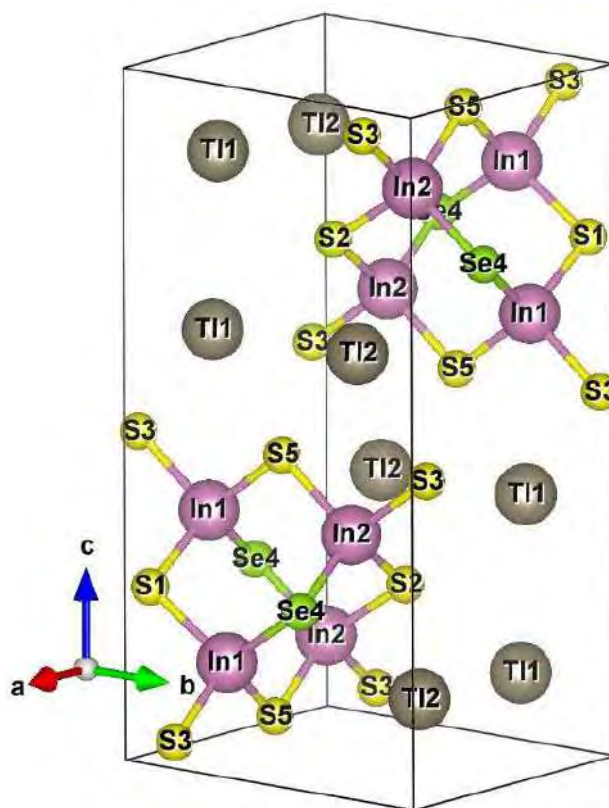


Рис. 2.8. Елементарна комірка кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ [114].

Таблиця 2.1. Структуральні й енергетичні параметри кристалів TlInS_2 та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$.

S \rightarrow Se		$V, \text{Å}^3$	E_{tot}, eV	E_{gd}, eV
$\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$	Експ.		–	2.17
TlInS_2	Розрах. [100]	911.507	-27165.76	2.296
S4	1 варіант	912.987	-27081.933	2.143
S5	2 варіант	1184.633	-27029.619	4.073
S1, S2	3 варіант	913.729	-27081.94	2.150
S3	4 варіант	917.443	-27081.94	2.237

		$a=b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\alpha = \beta,$ <i>град.</i>	$\gamma,$ <i>град.</i>
TlInS_2 (експеримент)	[10]	7.72390	15.18650	97.5481	89.5861
TlInS_2 (розрахунок)	[100]	7.78338	15.26707	96.8829	90.0352
$\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (розрахунок)	1 варіант	7.837164	15.120683	97.445426	90.050594
	2 варіант	8.289337	17.501453	96.985973	90.068048
	3 варіант	7.839357	15.122906	97.426944	89.983170
	4 варіант	7.859265	15.114876	97.541197	89.811147

Дані, які представлено в табл. 2.1, демонструють результати квантово-хімічних розрахунків структурних і електронних властивостей кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$. Як було показано в попередньому підрозділі, для коректного опису фізичних властивостей кристала TlInS_2 повинен бути використаний підхід, який поєднує дисперсійну поправку та поправку Хаббарда [100]. Для наших чотирьох випадків (таблиця 2.1) використано аналогічний підхід. Для розрахунку фізичних характеристик кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ був використаний підхід DFT(D)+U, де параметр Хаббарда фіксувався рівним 5 eV і застосовувався до p орбіталей атомів сірки та селену. Таким чином, для кожного можливого варіанту заміщення атомів

сірки на атоми селену було розраховано параметри кристалічної ґратки, значення повної енергії та величину ширини забороненої зони.

Для порівняння стійкості цих структур була порахована енергія когезії (E_c), тобто необхідна енергія для розділення об'ємних кристалів на ізольовані вільні атоми, яка визначається [119]:

$$E_c = (E_{\text{bulk}} - N_{\text{Tl}}E_{\text{Tl}} - N_{\text{In}}E_{\text{In}} - N_{\text{S}}E_{\text{S}} - N_{\text{Se}}E_{\text{Se}}) / N_{\text{tot}} \quad (2.1)$$

де E_{bulk} – повна енергія кристала, N_x ($x = \text{Tl, In, S}$ та Se) число атомів в елементарній комірці, E_x – енергія ізольованих атомів. Визначені параметри представлено у табл. 2.2 та 2.3.

Таблиця 2.2. Значення повної енергії ізольованих атомів отриманих за допомогою DFT підходу.

Атоми	E, eV
Tl	-1338,95
In	-1495,80
S	-273,63
Se	-253,28

Таблиця 2.3. Енергія когезії кристалів $\text{TlIn}(\text{Se}_{1-x}\text{S}_x)_2$

		Енергія когезії (E_c), eV
TlInS_2 розрахунок	[100]	-3,425
$\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ розрахунок	1 варіант	-3,351
	2 варіант	-1,716
	3 варіант	-3,351
	4 варіант	-3,351

З аналізу даних таблиці 2.3, випливає, що варіант заміщення атомів сірки на атоми селену, який у таблиці позначено під номером 2 є невдалим, а інші три варіанти є еквівалентними. Відзначимо, що експериментальне значення ширини забороненої зони $E_g=2.17$ еВ, яке отримано нами за результатами досліджень спектральної залежності оптичного поглинання, задовільно корелює з результатами квантово-хімічних розрахунків – $E_g=2.143$ еВ. У нашому випадку, такий результат розрахунків представляє перший варіант в таблиці 2.3 заміщення атомів сірки на атоми селену. Таким чином, для подальшого дослідження фізичних властивостей кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ використовувалася оптимальна за нашими оцінками структура, яка представлена на рисунку 2.8.

Нами проведено квантово-хімічні розрахунки парціальних густин станів та енергетичного зонного спектру кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$, результати яких представлено на рис. 2.9 та рис. 2.10.

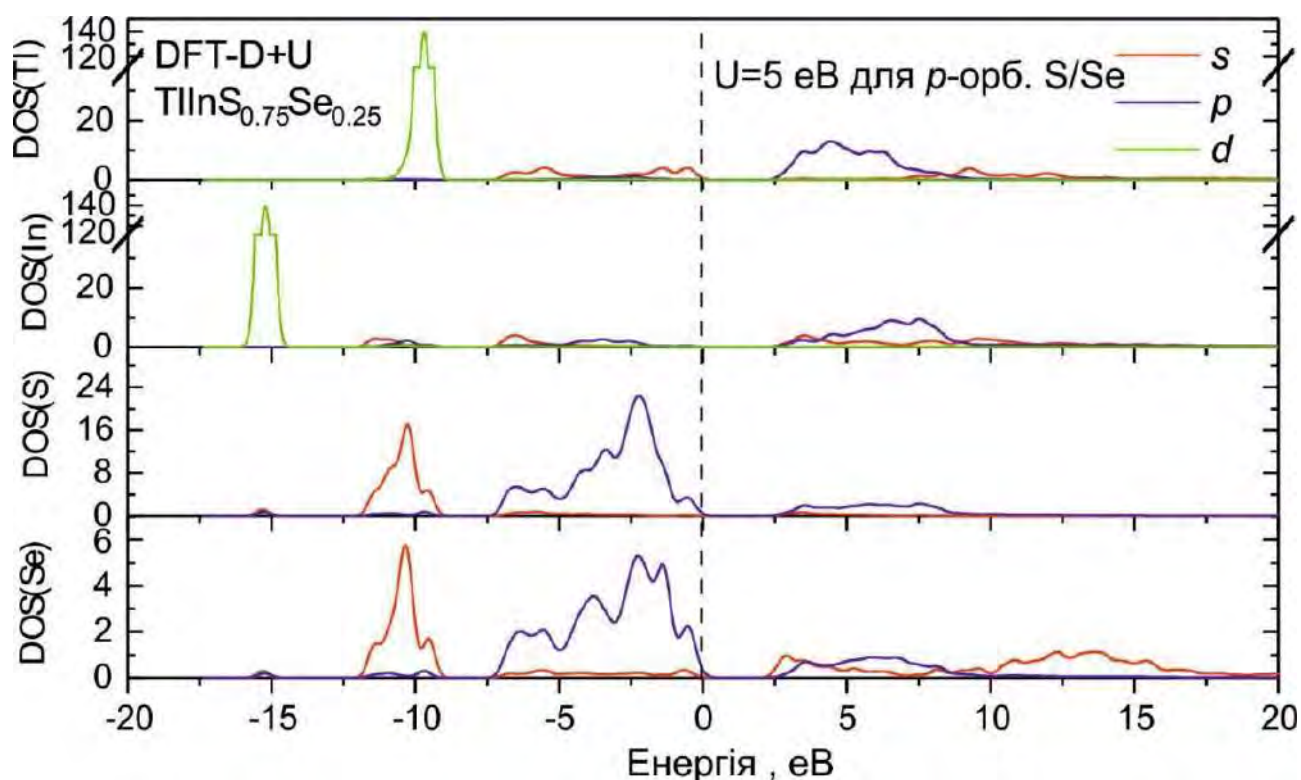


Рис. 2.9. Парціальні густини станів кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ отримані методом DFT(D)+U [114].

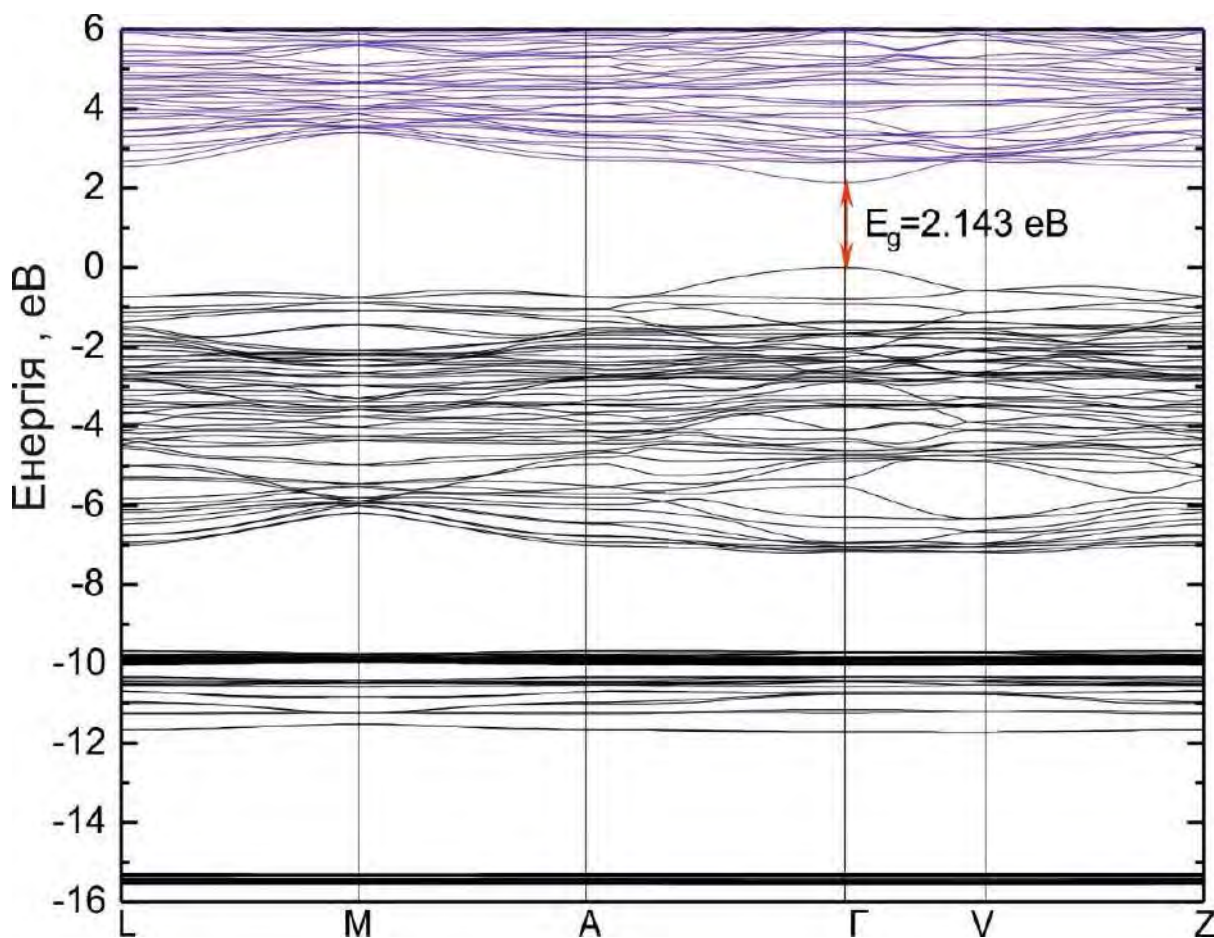


Рис. 2.10. Електронний зонний спектр кристала TIIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂ отриманий методом DFT(D)+*U* [114].

Аналізуючи отримані дані видно, що енергетичний зонний спектр кристала TIIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂ не зазнає суттєвих змін за рахунок нових атомів селену, порівняно з енергетичним зонним спектром кристала TIInS₂, який представлено у попередньому підрозділі та в роботі [100]. Основна відмінність для кристала TIIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂ полягає в тому, що у формуванні вершини валентної зони і дна зони провідності беруть участь також *p* орбіталі атомів селену.

Для більш детального дослідження впливу атомів селену на енергетичну підсистему кристала TIInS₂, було розраховано з використанням DFT-D+*U* підходу (*U*=5 eV для *p* орбіталей атомів S та Se) заряди Маллікена для обидвох структур. Отримані результати представлено на рисунку 2.11.

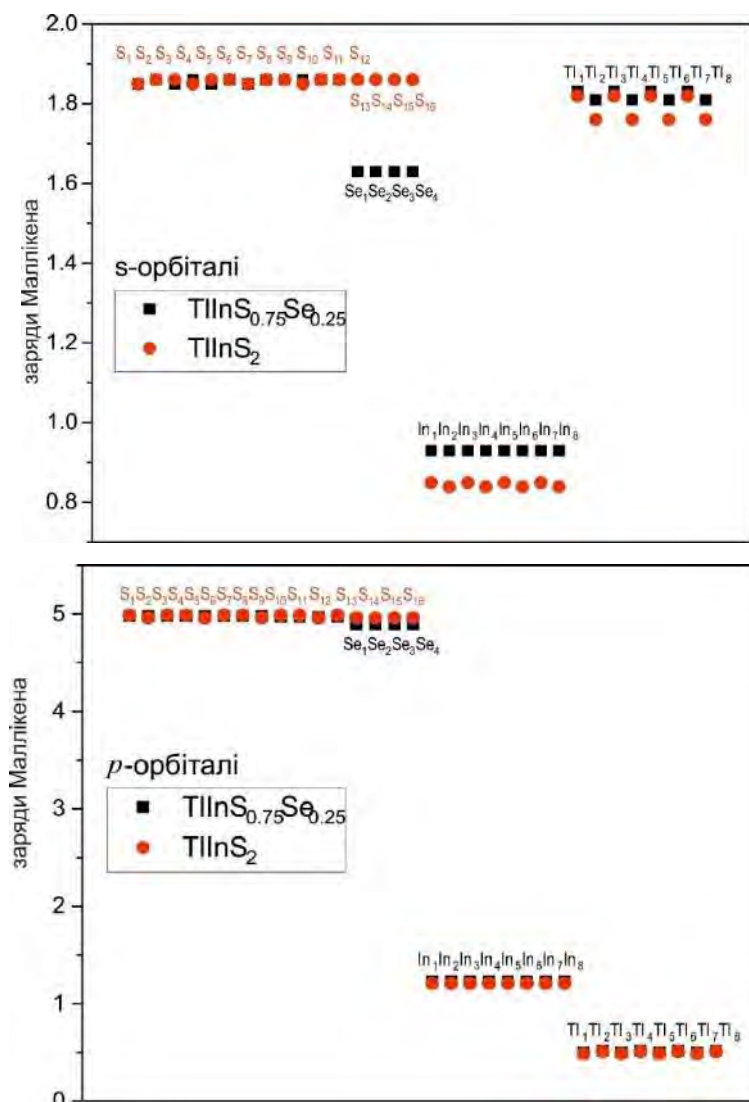


Рис. 2.11. Заряди Маллікена, отримані методом DFT-D(TS)+U ($U=5$ для p орбіталей атомів S та Se) [114].

Якщо проаналізувати розраховані заряди Маллікена, то слідує, що внесення домішки селену не впливає на перерозподіл заряду для d -орбіталей талію та індію. Суттєвого впливу також не спостерігалось для p -орбіталей атомів розглядуваних структур (рис. 2.11). Значні зміни фіксуються для s орбіталей атомів кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ у порівнянні з TlInS_2 . За рахунок внесення домішки селену фіксується збільшення концентрації заряду на s орбіталях індію та талію.

Для більш детального розуміння впливу домішки селену на фізичні властивості кристала TlInS_2 розглянуто деякі оптичні характеристики кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$.

Наступним етапом наших розрахунків у рамках методу DFT (аналогічно до описаного для кристала TlInS_2 в підрозділі 2.1) було проведення оцінок оптичних характеристик кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ з врахуванням співвідношення Крамерса-Кронінга.

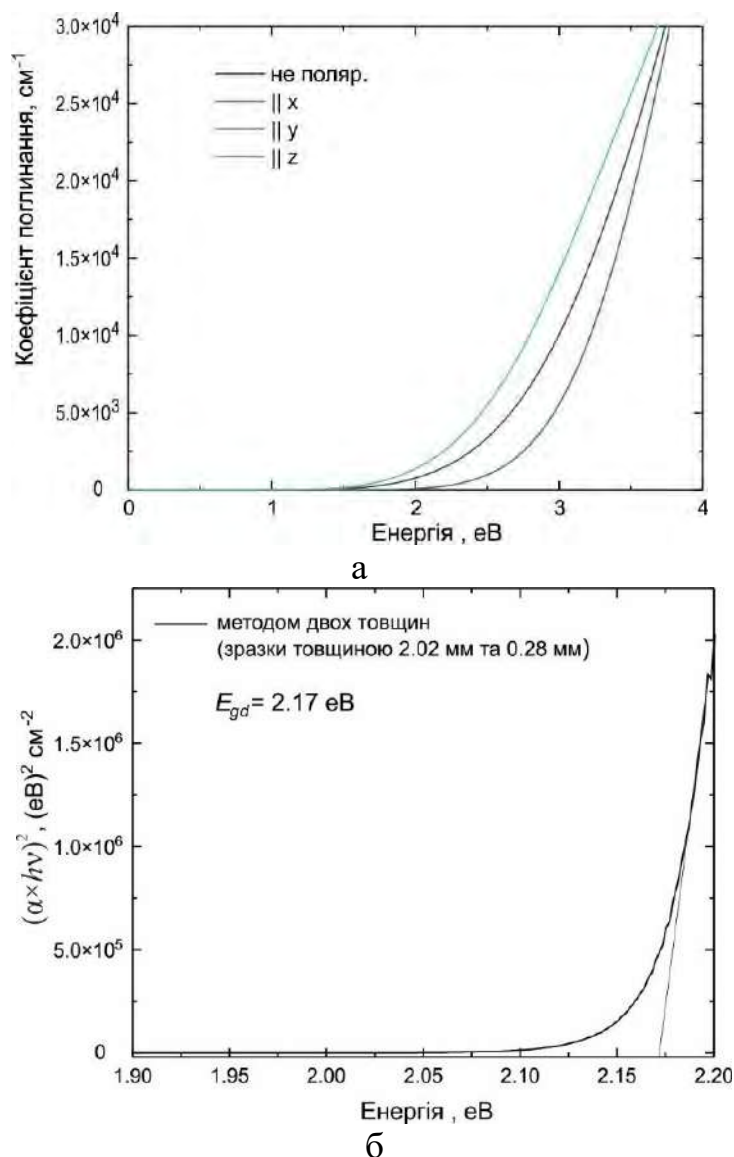


Рис. 2.12. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання α кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (а – теоретично розрахована, б – експеримент) [114].

Отримані спектральні залежності оптичних характеристик кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ для різних поляризацій представлено на рис. 2.12-2.15.

Так, спектри поглинання для різних поляризацій, обчислені в рамках підходу DFT/PBE-D+U, наведено на рис. 2.12 (а). Рис. 2.2.5 (б) ілюструє спектральну залежність коефіцієнта поглинання, яку розраховано методом двох товщин [119] з

експериментальних спектрів пропускання зразків $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$. Зазначимо, що монокристали $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ вирощено методом спрямованої кристалізації з розплаву, якість та хімічний склад яких оцінено методами дифракції рентгенівських променів, скануючої електронної мікроскопії та енергетично-дисперсійної рентгенівської спектроскопії, що детально описано в підрозділі 1.3. Вимірювання пропускання проведено в області довжин хвиль 500 – 1000 нм при нормальному падінні світла з напрямком поляризації вздовж площини (001), яка перпендикулярна осі c кристала з використанням спектрофотометра Cary 50 UV-Vis. Товщина зразків становила 2.02 мм і 0.28 мм. Коефіцієнт поглинання розраховувався, використовуючи співвідношення [120]:

$$\alpha = \frac{1}{(d_2 - d_1)} \ln \left[\frac{I_1}{I_2} \right], \quad (2.2)$$

де d_1, d_2 – товщини зразка.

Слід зазначити, що енергетичні залежності для $E \parallel x$ і $E \parallel y$ поляризацій повністю збігається завдяки симетрії. Як уже згадувалося, наші першопринципні розрахунки свідчать про те, що кристал є прямозонним із шириною забороненої зони 2.143 еВ (рис. 2.12, а), що добре корелює з експериментальними вимірювання (рис. 2.12, б).

Теоретично розраховано спектральні залежності показників заломлення та коефіцієнтів екстинкції для кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (рис. 2.13). Визначено показники заломлення (у дужках для порівняння представлено величини показників заломлення для нелегованого кристала TlInS_2 [100]): при нульовому значенні енергії: $n_{(\text{theor.})} = 2.187$ (2.24), $n_{x(\text{theor.})} = n_{y(\text{theor.})} = 2.129$ (2.12), та $n_{z(\text{theor.})} = 2.24$ (2.34). Максимальні значення показників заломлення ($n_{(\text{theor.})} = 2.69$ (2.69), $n_{x,y(\text{theor.})} \sim 2.71$ (2.67), $n_{z(\text{theor.})} \sim 2.75$ (2.76)) фіксуються при енергії $E_{(\text{theor.})} \sim 3.98$ (4.26) еВ для неполяризованих спектрів, $E_{(\text{theor.})} \sim 3.79$ (3,98) еВ для $E \parallel x$ (y) і $E_{(\text{theor.})} \sim 4.63$ (4.70) еВ для $E \parallel z$, що відповідає видимій спектральній області.

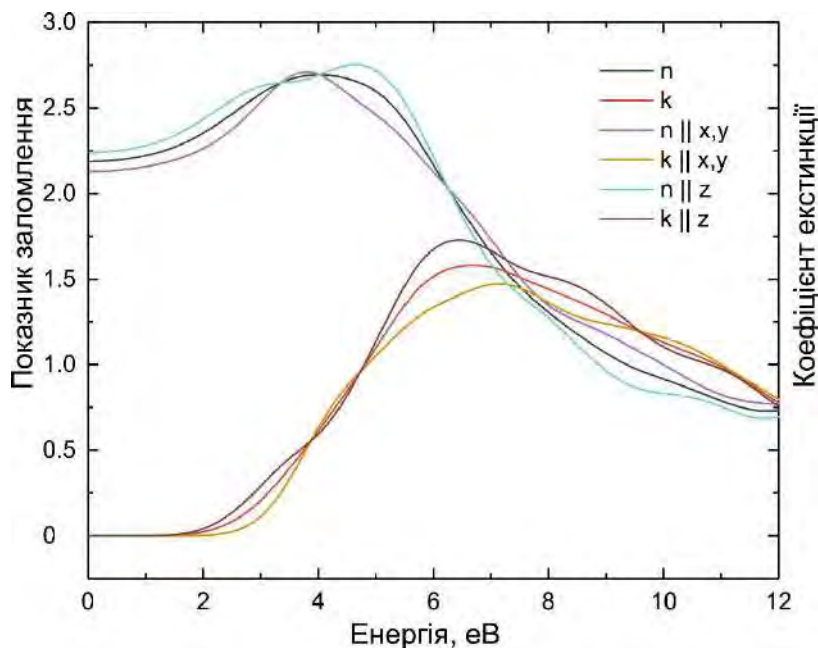


Рис. 2.13. Теоретично розраховані спектральні залежності показників заломлення та коефіцієнтів екстинкції для кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ [114].

Відомо [120], що дійсна та уявна частини діелектричної функції визначаються за співвідношеннями:

$$\varepsilon_2(\vec{q} \rightarrow 0, \hbar\omega) = \frac{4e^2\pi}{m^2\omega} \int d^3\vec{k} \sum_{n,n'} \left| \langle \vec{k}n | \vec{P} | \vec{k}n' \rangle \right|^2 f_{\vec{k}n} (1 - f_{\vec{k}n'}) \delta(E_{\vec{k}n} - E_{\vec{k}n'} - \hbar\omega) \quad (2.3)$$

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (2.4)$$

а $\varepsilon_1(\omega)$, $\varepsilon_2(\omega)$ подаються через показник заломлення та коефіцієнт екстинкції наступними співвідношеннями:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2, \quad \varepsilon_2 = 2nk \quad (2.5)$$

Максимальне значення $\varepsilon_{(theor.)}(\omega) = 6.97$ (6.94) було отримано при $E \sim 3.66$ (3.93) еВ, $\varepsilon_{1x(theor.)}(\omega) \sim 7.125$ (6.92) при $E \sim 3.65$ (3.82) еВ і $\varepsilon_{1z(theor.)}(\omega) \sim 6.94$ (7.06) при $E_{(theor.)} = 4.29$ (4.33) еВ. Діелектричні константи, отримані з першопринципних розрахунків при $E_{(theor.)} = 0$ складають: $\varepsilon_{(theor.)}(0) \sim 4.79$ (5.02) для неполяризованих спектрів, $\varepsilon_{1x(theor.)}(0) \sim 4.53$ (4.51) для поляризації $E // x$ (y), і $\varepsilon_{1z(theor.)}(0) \sim 5.02$ (5.46)

для $E \parallel z$. Як видно з рис. 2.14, для цих оптичних параметрів було виявлено дуже незначну анізотропію $n_{zz}(0)/n_{xx}(0) \sim 1.05$ (1.03). Відзначимо, що незначну анізотропію отримано і для реальної частини діелектричної функції $\varepsilon_{1z}(0)/\varepsilon_{1x}(0) \sim 1.11$ (1.21).

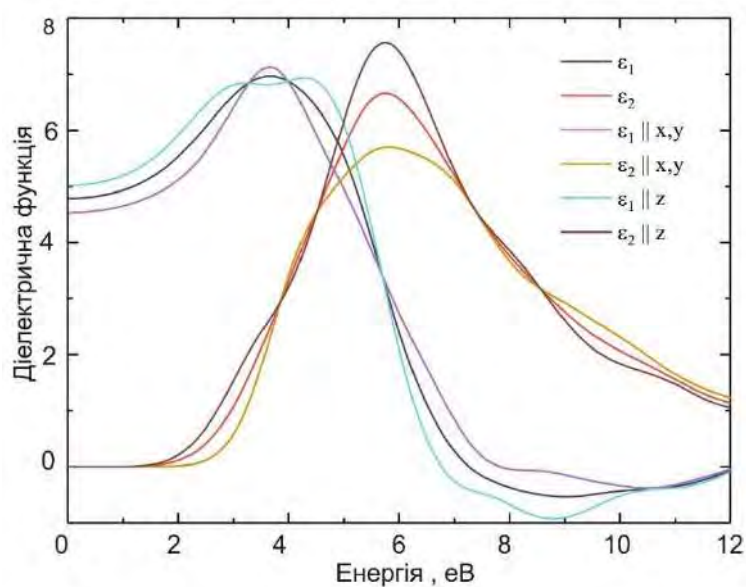


Рис. 2.14. Теоретично розраховані спектральні залежності дійсної та уявної частини діелектричної функції для кристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ [114].

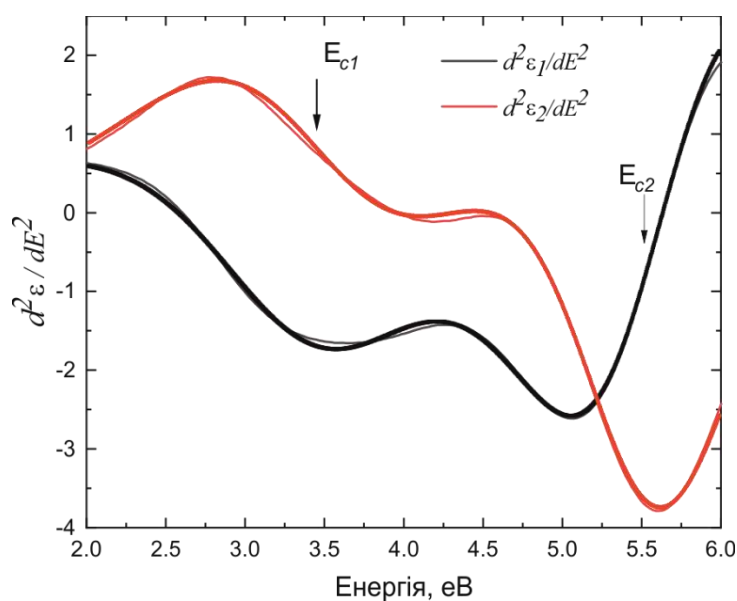


Рис. 2.15. Спектральні залежності другої похідної компонент діелектричної функції кристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$.

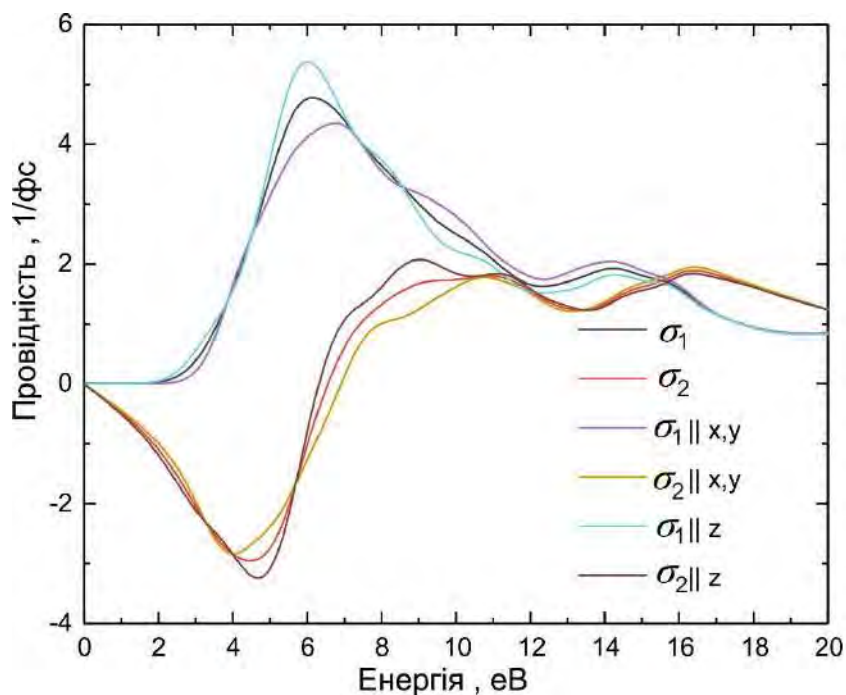


Рис. 2.16. Теоретично розраховані залежності дійсної та уявної частини оптичної провідності від енергії для кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ [114].

На рис. 2.16 представлено спектри провідності кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (реальна (σ_1) та уявна (σ_2) частини оптичної провідності) як функції енергії фотонів. Як видно з рисунку розрахована оптична провідність має кілька максимумів та мінімумів у межах досліджуваного діапазону енергій. Перший край знаходиться при 2.14 eV, що відповідає ширині забороненої зони. Встановлено, що максимальна провідність становить 5.375 1/фс для $E \parallel z$, а для поляризації $E \parallel x$ (y) $\sigma_{1x,y}(\omega) = 4.352$ 1/фс.

2.3. Спектроеліпсометричні дослідження кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

Нами спектроеліпсометричним методом досліджено спектральні залежності діелектричної проникності кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x=0, 0.05, 0.08, 0.25$) в області 1–5 eV та інтервалі температур 130–293 К і визначено енергії міжзонних оптичних переходів (критичні точки) [121 – 127]. У цьому підрозділі представлено результати досліджень та їх аналіз для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при температурі 293 К. Зазначимо, що результати температурних досліджень та проведений аналіз

спектральних залежностей другої похідної діелектричної проникності та амплітуди (A), енергії критичних точок (E_{cp}), параметра уширення (Γ) і фазового кута (φ) при різних температурах, в тому числі в області фазових переходів, описано у підрозділі 4.2.

Слід відзначити, як вже вказувалося в підрозділі 1.1, що еліпсометричним дослідженням кристалів $A^{III}B^{III}C^{VI}$ ($A = Tl, B = In, Ga, C = S, Se$) присвячено незначну кількість робіт [26-32]. Так, зокрема, було проведено аналіз спектральної залежності другої похідної діелектричної проникності твердих розчинів $TlGaS_{2x}Se_{2(1-x)}$ [28] та $TlGa_xIn_{1-x}S_2$ [29] і визначено міжзонні переходи для кристалів $TlGaSe_2$ [26], $TlGaS_2$ [26, 27, 31] та $TlInS_2$ [26, 30, 32]. Відзначимо, що для твердих розчинів $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$ такий аналіз проведено для обмежених складів ($x = 0.25, 0.5$ та 0.75) при кімнатній температурі [30]. Щодо температурних еліпсометричних досліджень, то такі виконано тільки для кристала $TlInS_2$ [32], де представлено експериментальні результати, отримані в інтервалі температур 100-400 К в спектральному діапазоні 1.5–4.2 еВ, але детально проаналізовано поведінку дійсної та уявної частин діелектричної функції лише в інтервалі енергій 2–2.7 еВ в області прямих і непрямих переходів, а також температурну залежність енергії екситонного переходу. Таким чином, для $TlInS_2$ та твердих розчинів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ в опублікованих іншими авторами роботах не був проведений аналіз спектральної залежності другої похідної діелектричної проникності та амплітуди, енергії критичних точок, параметру уширення і фазового кута при різних температурах, в тому числі в області фазових переходів.

Спектроеліпсометричні дослідження кристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ нами проведено з використанням еліпсометра фірми "Woollam Co., Inc." Кут падіння променя складав 70° . Дослідження проведено в площині шарів (001), які перпендикулярні оптичній осі c з використанням комірки Linkam THMS600. Дійсну (ϵ_1) та уявну (ϵ_2) частини діелектричної функції отримано в інтервалі енергій від 1 до 5 еВ.

Кристали $TlInS_2$ і тверді розчини, що мають моноклінну шарувату структуру, є оптично двовісним. Однак положення оптичних осей є дуже близьким згідно

експериментальних даних з вивчення коноскопичних картин [22, 128–130]. Було отримано температурні залежності положення площини оптичних осей та кута між оптичними осями кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ і показано, що кристали можна розглядати як одновісні матеріали з оптичною віссю c , яка перпендикулярна до площини шарів [22, 129]. Детальні результати таких досліджень представлено у розділі 4 при уточненні фазової T_c - x фазової діаграми $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$.

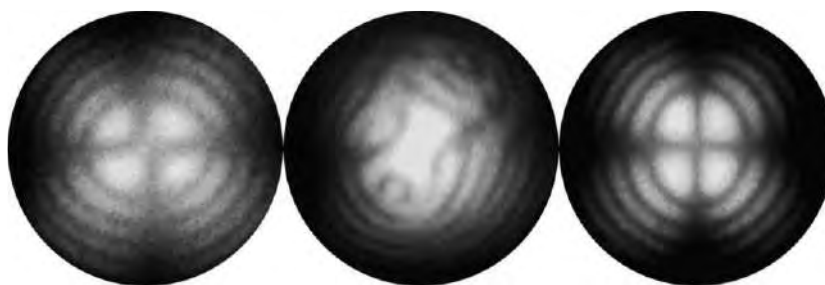


Рис. 2.17. Коноскопичні картини для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при поширенні лазерного випромінювання (632,8 нм) вздовж осі $[001]$: $x = 0$ (зліва), $x = 0.02$ (по центру), $x = 0.06$ (справа) [22, 129].

Тут варто відзначити, що як видно з рис. 2.17 і як вказувалося у роботі [129], для деяких твердих розчинів, зокрема, для монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ фіксуються дещо деформовані коноскопичні картини, що може свідчити про наявність певних напружень всередині зразка [4].

У загальному випадку еліпсометричні спектроскопічні дослідження дають інформацію про зміну поляризації в процесі, коли падаючий лінійно поляризований світловий промінь відбивається від поверхні. Ця зміна виражається як співвідношення між коефіцієнтами відбивання для поляризації паралельного r_p і перпендикулярного r_s складових променя до площини падіння. Спектроскопічні вимірювання дають інформацію про еліпсометричні кути ψ та Δ як функції енергії фотонів. Таким чином, побудова фізичної моделі для коефіцієнтів r_p і r_s дозволяє визначити декілька параметрів шляхом аналізу експериментальних спектрів, використовуючи співвідношення [24, 25]:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan(\psi) \exp(i\Delta) \quad (2.6)$$

Діелектричні постійні кристалів та тонких плівок визначаються з різних теоретичних оптичних моделей. Для визначення діелектричних констант об'ємних плоскопаралельних зразків кристалів може бути використано співвідношення [24, 25]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2 = \sin^2(\varphi) \left[1 + \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \tan^2(\varphi) \right] \quad (2.7)$$

де ε_1 та ε_2 – дійсна й уявна частина діелектричної проникності відповідно, φ – кут падіння.

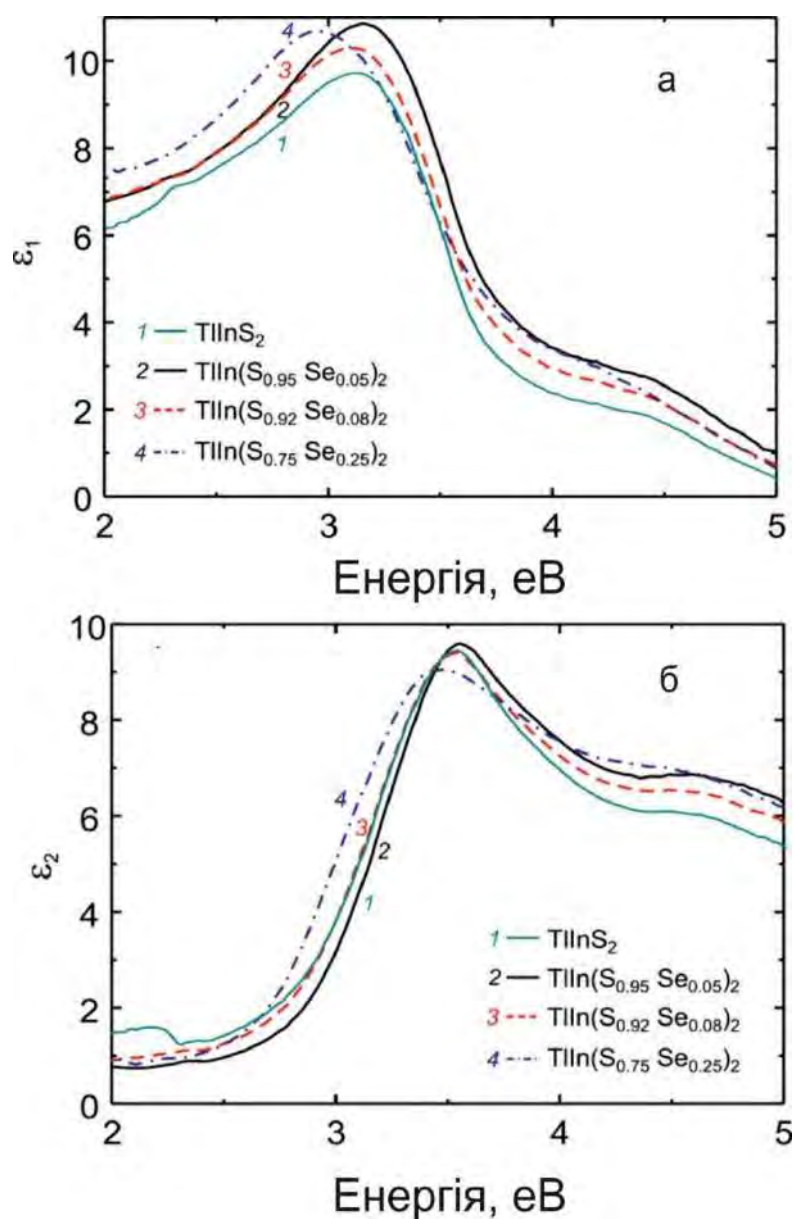


Рис. 2.18. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної функції кристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при 293 К

Отримані з даних селіпсометричних досліджень спектральні залежності діелектричної функції монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при 293 К наведено на рис. 2.18.

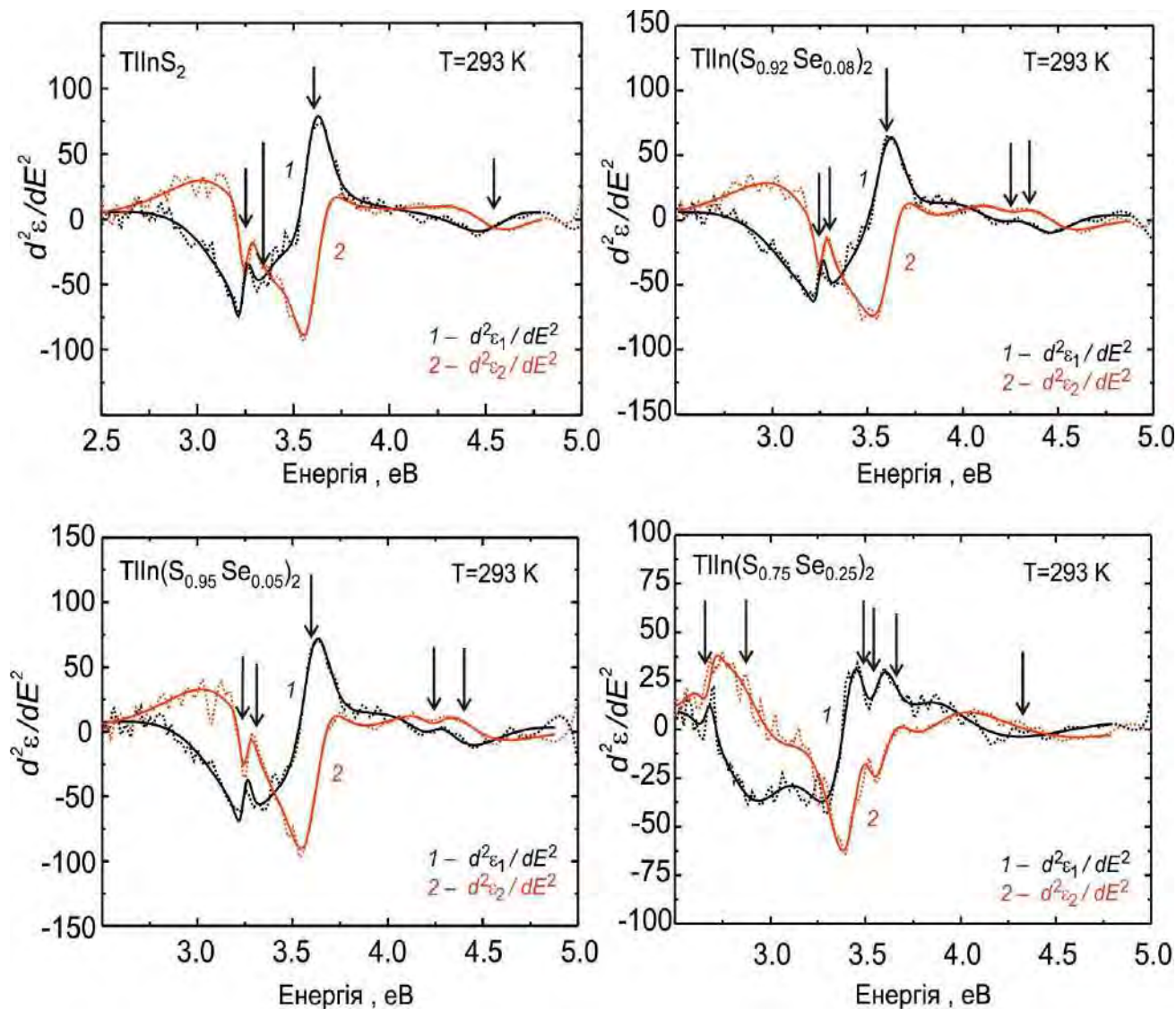


Рис. 2.19. Спектри другої похідної діелектричної функції по енергії кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при температурі $T=293\text{ K}$. Чорні та червоні точки представляють розраховані значення дійсної та уявної частини діелектричної функції відповідно. Суцільні лінії – експериментальні дані.

Енергетичне положення критичних точок (міжзонних переходів) може бути визначено з залежності другої похідної від діелектричної функції по енергії. Вираз має наступний вигляд [24, 25]:

$$\frac{d^2 \varepsilon}{dE^2} = m(m-1)A \exp(i\varphi) (E - E_g + i\Gamma)^{m-2} \quad (m \neq 0) \quad (2.8)$$

$$\frac{d^2 \varepsilon}{dE^2} = A \exp(i\varphi) (E - E_g + i\Gamma)^{-2} \quad (m = 0) \quad (2.9)$$

де E – енергія, A – амплітуда, E_g – енергія критичної точки, Γ – параметр уширення, φ – фаза, а m пов'язана з розмірністю хвильових векторів, які беруть участь у оптичних переходах. Величина m може приймати значення -1 , $-1/2$, 0 та $+1/2$.

На рис. 2.19 наведено спектри другої похідної діелектричної функції по енергії в інтервалі енергій 2.5-5 еВ для температури $T=293$ К, які отримано диференціюванням кривих, представлених на рис. 2. 18, при цьому також використовувалося згладження методом Савітські-Голай [131]. Функцію (2.8) було введено в аналітичну програму з параметром $m = -1$. Розрахунок проводився одночасно для реальної ε_1 та уявної ε_2 частин діелектричної функції за допомогою алгоритму Левенберга-Марквардта для коригування значень параметрів у ітераційній процедурі. Точність отриманих результатів характеризується коефіцієнтом визначення R^2 , який був вище 0.96 для всіх досліджуваних температур. На початку нами вводилися початкові значення E_{cp} , які згодом були автоматично скориговані в процесі підгонки. Процедuru підгонки було виконано для різної кількості критичних точок. Параметри вихідного розрахунку (енергія критичної точки E_{cp} , амплітуда A , розширення Γ та фазовий кут ϕ регулювалися до досягнення значення допуску 1×10^{-9} [122].

Як видно з рис. 2.19, отримані з експерименту дані та теоретичні залежності для $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ узгоджуються. Для розрахунку для TlInS_2 було використано модель з 4 критичними точками, які відповідають міжзонним переходам. Визначено: $E_{c1} = 3.24 \pm 0.01$ еВ, $E_{c2} = 3.33 \pm 0,01$ еВ, $E_{c3} = 3.59 \pm 0.01$ еВ та $E_{c4} = 4.52 \pm 0.05$ еВ. У результаті аналізу спектрів другої похідної по енергії діелектричної функції розраховано критичні точки для $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.05, 0.08$) з енергіями: $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ ($E_{c1} = 3.24 \pm 0.01$ еВ, $E_{c2} = 3.32 \pm 0.02$ еВ, $E_{c3} = 3.60 \pm 0.01$ еВ, $E_{c4} = 4.25 \pm 0.1$ еВ, $E_{c5} = 4.39 \pm 0.1$ еВ); для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$ ($E_{c1} = 3.25 \pm 0.01$ еВ, $E_{c2} = 3.30 \pm 0.02$ еВ, $E_{c3} = 3.61 \pm 0.01$ еВ, $E_{c4} = 4.27 \pm 0.3$ еВ, $E_{c5} = 4.36 \pm 0.3$ еВ); та для

$\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ ($E_{c1} = 2.68 \pm 0.01$ eB, $E_{c2} = 2.88 \pm 0.05$ eB, $E_{c3} = 3.49 \pm 0.5$ eB, $E_{c4} = 3.51 \pm 0.5$ eB, $E_{c5} = 3.65 \pm 0.2$ eB, $E_{c6} = 4.31 \pm 0.2$ eB).

Таблиця 2.4. Енергії критичних точок для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

Кристал	E_{c1} (eB)	E_{c2} (eB)	E_{c3} (eB)	E_{c4} (eB)	E_{c5} (eB)	E_{c6} (eB)
TlInS_2	3.24 ± 0.01	3.33 ± 0.01	3.59 ± 0.01	4.52 ± 0.05		
$\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$	3.24 ± 0.01	3.32 ± 0.02	3.60 ± 0.01	4.25 ± 0.10	4.39 ± 0.10	
$\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$	3.25 ± 0.01	3.30 ± 0.02	3.61 ± 0.01	4.27 ± 0.30	4.36 ± 0.30	
$\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$	2.68 ± 0.01	2.88 ± 0.05	3.49 ± 0.30	3.51 ± 0.30	3.65 ± 0.20	4.31 ± 0.20

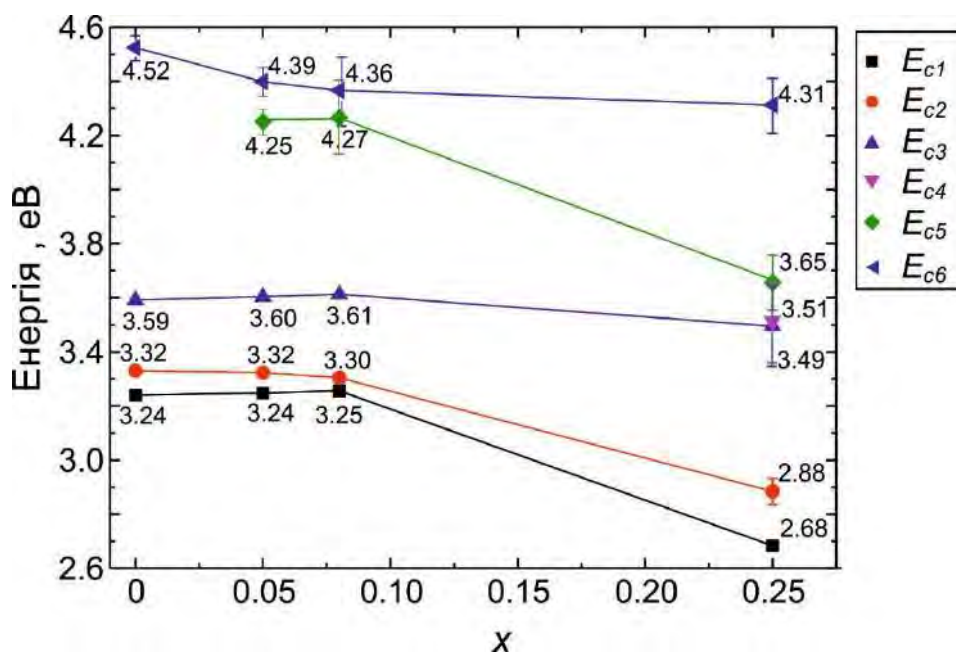


Рис. 2.20. Концентраційна залежність енергій критичних точок кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при 293 К.

Відзначимо, що авторами роботи [30] раніше було проведено аналіз спектрів другої похідної по енергії діелектричної функції кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ для трьох складів $x \geq 0.25$ при кімнатній температурі та визначено, що залежності для кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ описуються моделлю з 6 критичними точками [30]. Проведений нами аналіз концентраційної залежності енергій критичних точок

$\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) для наглядності представлено на рис. 2.20. Як видно із рис. 2.20, зі збільшенням концентрації атомів Se, збільшується і кількість критичних точок, якими описуються другі похідні по енергії діелектричної функції. Так, значення енергій критичних точок E_{c1} , E_{c2} , E_{c6} зменшуються, критична точка при $E_{c5}=4.25$ eV з'являється для концентрації $x = 0.05$, а при $x = 0.25$ залежності описуються 6 точками, з додатковою при $E_{c4} = 3.51$ eV.

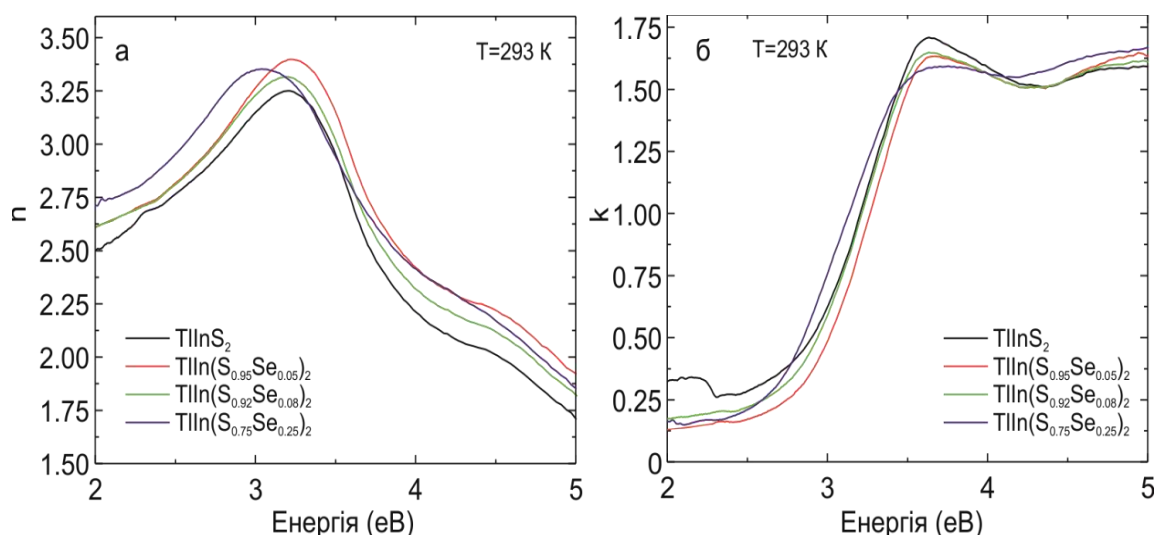


Рис. 2.21. Спектральні залежності показника заломлення та коефіцієнта екстинкції кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

На рис. 2.21 наведено спектральні залежності показника заломлення та коефіцієнта екстинкції кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, які розраховані на основі еліпсометричних досліджень і загалом узгоджуються з теоретично розрахованими у підрозділі 2.2.

2.4. Дослідження обертання площини поляризації світла в магнітному полі у кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 < x \leq 0.25$)

У цьому підрозділі представлено результати дослідження ефекта Фарадея у кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 < x \leq 0.25$) для найбільш оптимального випадку, коли хвильовий вектор оптичного випромінювання ($\lambda = 632.8$ нм) і вектор напруженості магнітного поля практично паралельні осі c [132], оскільки положення оптичних осей є дуже близьким згідно експериментальних даних з вивчення коноскопічних картин, і кут між оптичними осями в цих об'єктах є незначним, як вказувалося у підрозділі 2.3 та встановлено в роботах [22, 129].

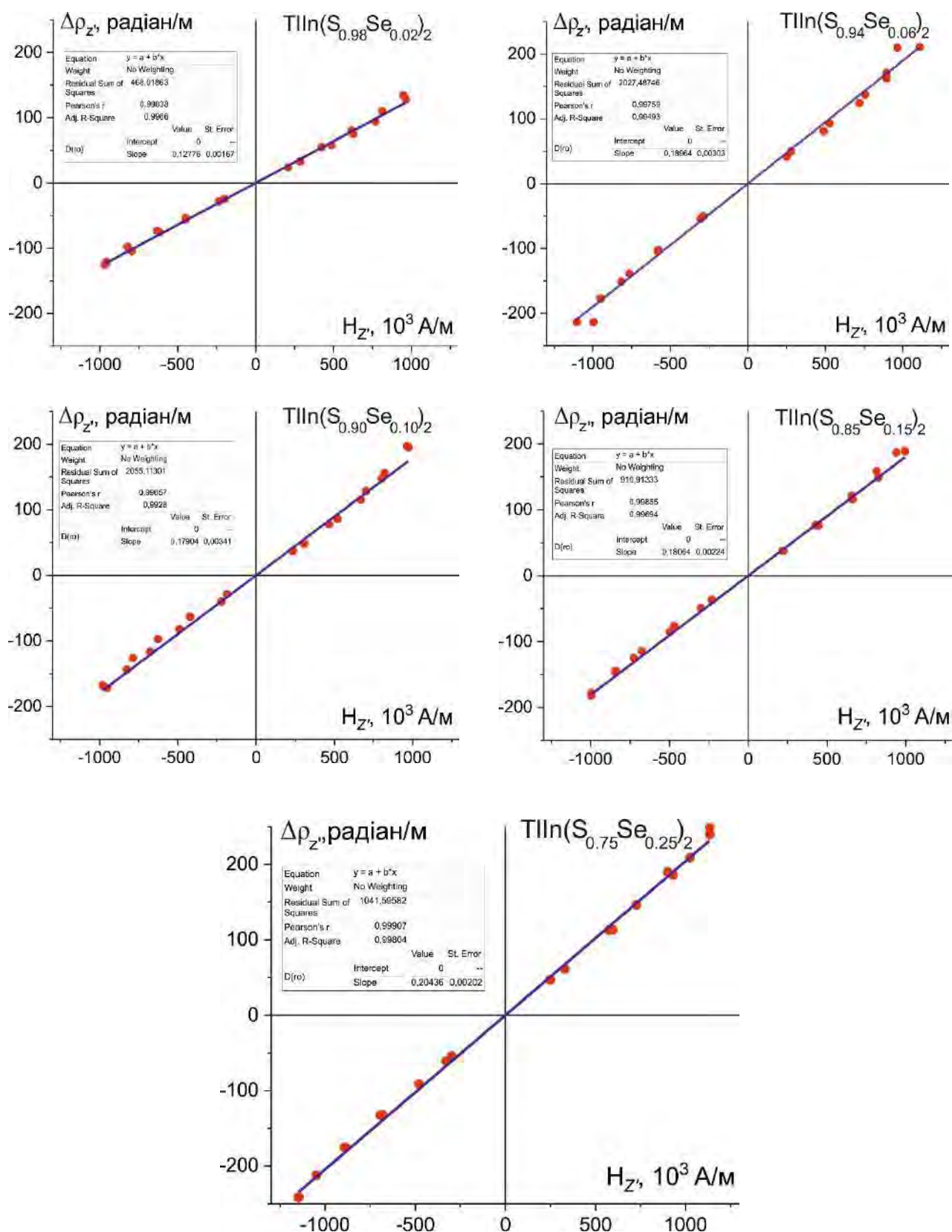


Рис. 2.22. Залежності зміни оптичної активності $\Delta\rho_z$ від напруженості зовнішнього магнітного поля H_z для кристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ (точки- експеримент, лінія – екстраполяція) [132].

Відзначимо, що базуючись на експериментальних результатах авторами статті [133] для TlInS_2 визначено постійну Верде $V_F = (112.4 \pm 1.5)$ рад/(Т×м) та ефективний коефіцієнт Фарадея $F_{33} = (12.96 \pm 0.18) \times 10^{-13}$ м/А за нормальних умов і показано, що цей кристал є ефективним магнітооптичним матеріалом. Тут також описано деталі експериментальних досліджень, які використано і при дослідженні кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 < x \leq 0.25$).

Слідуючи розгляду для випадку точкової групи симетрії $2/m$, який проведений у роботі [133] для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 < x \leq 0.25$), і внаслідок того, що ефект проявляється виключно як поворот площини поляризації лінійно-поляризованого світла, отримано співвідношення [132]:

$$\Delta\rho_{Z'} = \frac{\pi n_b^3}{\lambda} F'_{33} H_{Z'} \quad (2.10)$$

$$F'_{33} = \frac{\lambda}{\pi n_b^3} \left(\frac{\Delta\rho_{Z'}}{H_{Z'}} \right) \quad (2.11)$$

$$V_F = \frac{1}{\mu_0} \left(\frac{\Delta\rho_{Z'}}{H_{Z'}} \right) \quad (2.12)$$

Таблиця 2.5. Результати досліджень кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$: зміни оптичної активності від напруженості магнітного поля – $(\Delta\rho/H)$; постійні Верде – V_F ; ефективні коефіцієнти Фарадея – F'_{33} ; кути між оптичною віссю і кристалграфічним напрямком $[001]$ Θ ; товщина зразків – d [132].

Кристал	$\Delta\rho/H$ град./А	V_F (Т×м) ⁻¹	F'_{33} 10 ⁻¹³ м/А	Θ град.	d мм
$\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$	127.76±1.67	101.7±1.3	11.72±0.15	1.7	0.91
$\text{TlIn}(\text{S}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_2$	189.64±3.03	150.9±2.4	17.40±0.28	1.4	1.35
$\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$	179.04±3.41	142.5±2.7	16.43±0.31	1.3	3.55
$\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$	180.64±2.24	143.7±1.8	16.58±0.21	1.5	1.42
$\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$	204.36±2.02	162.6±1.6	18.75±0.19	0.9	1.71

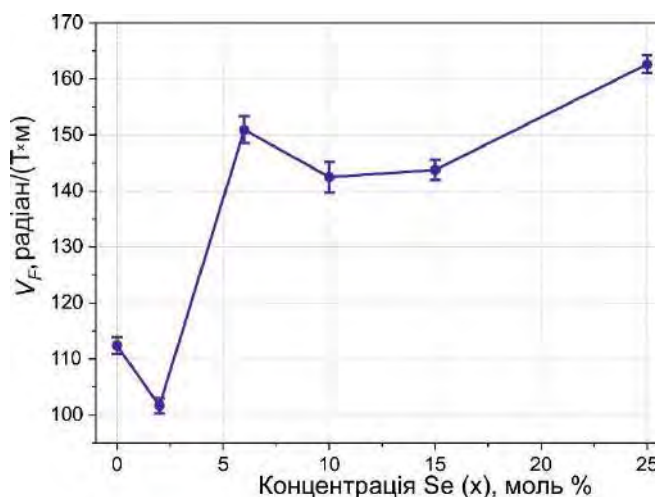


Рис. 2.23. Концентраційні залежності $V_F = f(x)$ для $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ [132].

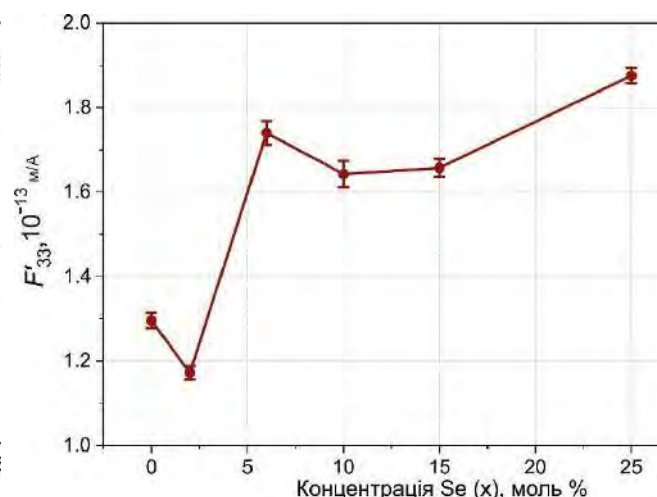


Рис. 2.24. Концентраційні залежності $F'_{33} = f(x)$ для $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ [132].

На рис. 2.22 представлено експериментальні залежності зміни оптичної активності $\Delta\rho_z$ від напруженості зовнішнього магнітного поля H_z для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, а розраховані значення коефіцієнтів Фарадея та постійних Верде за співвідношеннями (2.10) – (2.12) наведено у таблиці 2.5.

З аналізу результатів, приведених у таблиці видно, що для кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ отримані значення V_F та F'_{33} випадають із загальної тенденції, що пов'язано з якістю зразків цього складу, про що вказувалося у підрозділі 2.2. За отриманими даними і даними роботи [133] побудовано концентраційні залежності $V_F = V_F(x)$ (рис. 2.23) та $F'_{33} = F'_{33}(x)$ (рис. 2.24), які обумовлені відповідними наближенням до краю поглинання та нормальною дисперсією цих коефіцієнтів [123].

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ II.

1. Вперше у рамках першопринципного підходу в різних наближеннях (DFT/PBE-D, DFT/LDA-D+U) проведено дослідження енергетичних зонних спектрів, повних та парціальних густин електронних станів кристалів TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$. Моделювання проведено для структур, геометрію яких було повністю оптимізовано, тобто параметри ґратки та положення атомів були релаксовані при збереженій симетрії

2. У результаті розрахунків зонної структури кристала TlInS_2 встановлено, що вершина валентної зони утворена p -станами сірки, тоді як дно зони провідності формується головним чином p -станами всіх атомів кристала TlInS_2 з домішкою s -станів In. Діапазон валентної зони ($0 \div -16$) eV можна розділити на чотири піддіапазони. Найглибший енергетичний піддіапазон ($-16 \div -14$) eV сформований з d -станів індію. Піддіапазон ($-12 \div -7.5$) eV формується з s -станів сірки та d -станів талію, а стани Tl-5d також можуть відповідати низькому енергетичному піку близько -10 eV. Піддіапазон ($-7 \div -5$) eV походить від p -станів атомів S і s -станів атомів In і Tl. Піддіапазон ($-5 \div -0$) eV пов'язаний із сильним внеском p -станів атомів сірки, гібридизованих з p -станами атомів індію та талію.

3. У результаті розрахунків зонної структури кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ з'ясовано, що ізовалентне заміщення атомів сірки атомами селену у кристалі TlInS_2 суттєво не змінює його енергетичний зонний спектр, а обумовлює участь у формуванні вершини валентної зони і дна зони провідності також p -орбіталей атомів селену. З проведеного аналізу розрахованих зарядів Маллікена слідує, що внесення домішки селену не впливає на перерозподіл заряду для d -орбіталей талію й індію та p -орбіталей атомів розглядуваних структур, а відбувається збільшення концентрації заряду на s орбіталах індію та талію.

4. У наближеннях DFT/PBE-D+U проведено дослідження дійсної та уявної частин діелектричної функції, спектральних поляризаційних залежностей коефіцієнтів поглинання, показників відбивання та коефіцієнтів екстинкції кристалів TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$, для яких виявлено незначну анізотропію. Встановлено, що визначені енергії критичних точок можуть бути пов'язані з міжзонними переходами з $2p$ станів сірки у верхній частині валентної зони до $5p$ станів талію в нижній частині зони провідності.

5. У результаті спектроскопічних досліджень кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) проведено аналіз концентраційних залежностей спектральних залежностей дійсної та уявної частин діелектричної функції, показника заломлення та коефіцієнта екстинкції. Зі спектральних залежностей другої похідної

діелектричної проникності визначено енергії критичних точок, амплітуди, параметри уширення та фазові кути і проаналізовано їх концентраційна залежність.

6. Експериментально досліджено ефект Фарадея у твердих розчинах $\text{TlIn(S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 < x \leq 0.25$). На довжині світлової хвилі 632.8 нм та за нормальних умов визначено постійну Верде й ефективний коефіцієнт Фарадея та встановлено, що значення коефіцієнтів зростають зі збільшенням концентрації Se в інтервалі $0 < x \leq 0.25$. Концентраційна залежність обумовлена дисперсією коефіцієнтів ефекту Фарадея та зміщенням краю поглинання в довгохвильову область зі збільшенням кількості атомів селену в монокристалах.

РОЗДІЛ III. ПЕРШОПРИНЦИПНІ РОЗРАХУНКИ Й ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ КОЛИВНИХ І ПРУЖНИХ ХАРАКТЕРИСТИК КРИСТАЛІВ $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ТА Tl_3PSe_4

3.1. Коливні характеристики кристалів TlInS_2 та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$

У цьому підрозділі представлено результати квантово-хімічні розрахунки динаміки гратки й експериментальні результати раманівської спектроскопії кристалів TlInS_2 та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$.

Першопринципні розрахунки коливних характеристик досліджуваних матеріалів проведено за допомогою комбінації теорії функціоналу густини (DFT) та забезпеченої корекцією дисперсії (D). Як вже зазначалося у розділі 1, оскільки кристал TlInS_2 має шарувату структуру, в якій наявні зв'язки ван дер Ваальса, то для проведення повної структурної оптимізації (параметри елементарної комірки, позиції атомів та симетрії), може застосовуватися підхід DFT-D, враховуючи корекцію дисперсійної взаємодії Татченка та Шеффлера (TS) [80]. Відзначимо, що комбінацію зазначених методик було вдало апробовано для кристалів TlInS_2 та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ при дослідженні електронних та оптичних властивостей, результати яких описано у розділі 2 і опубліковані у роботах [80, 100]. Структурні дані, зокрема, параметри елементарних комірок, позицій атомів та симетрії, які використовувались для розрахунків коливних та пружних характеристик, отримано після оптимізації елементарних комірок та представлено в роботах [80, 100] і розділі 2. Результати першопринципних розрахунків, які представлено в цьому розділі, реалізовані в програмному пакеті Quantum-ESPRESSO [134–138].

Як вже зазначалося в розділі 1, TlInS_2 кристалізується в центросиметричній моноклінній структурі з просторовою групою симетрії $C2/c$ (C_{2h}^6) і демонструє чотири формульні одиниці в примітивній комірниці, яка містить 32 атома і має шарувату структуру з двома шарами в елементарній комірниці. Згідно з симетрійним аналізом існує наступний набір оптичних мод при $k=0$ у моноклінній фазі:

$$\Gamma = 23 A_g + 25 B_g + 23 A_u + 25 B_u, \quad (3.1)$$

де $23 A_g + 25 B_g$ – раманівські активні моди.

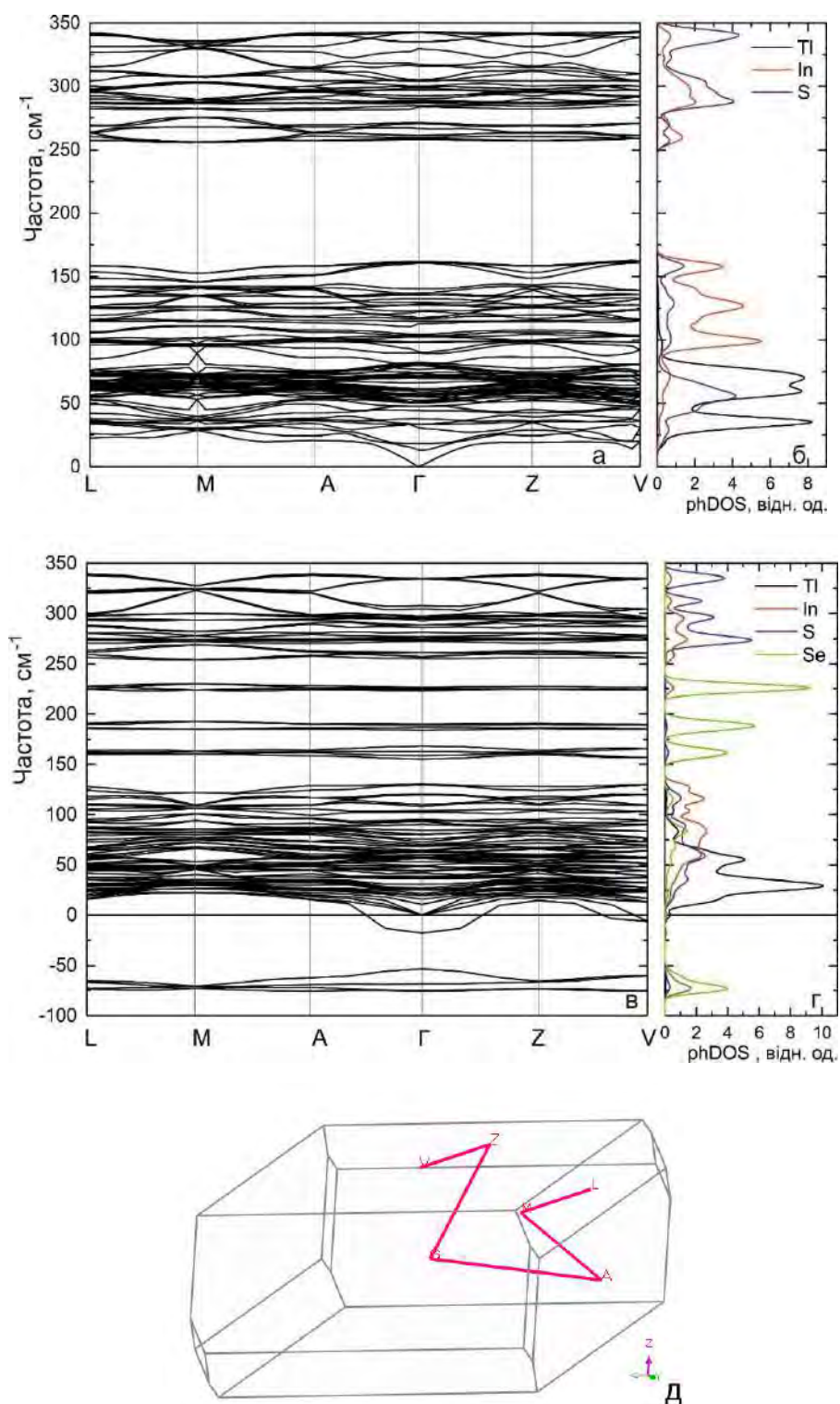


Рис. 3.1. Дисперсійні криві фононів (а, в) та парціальні густини фононних станів (б, г), розраховані методом GGA/PBE-D для кристалів TIInS_2 (а, б) та $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (в, г) у напрямку високосиметричних точок ЗБ (д).

На рис. 3.1 представлено результати розрахунку дисперсійних кривих фононів та парціальної густини фононних станів кристалів TIInS_2 та $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$.

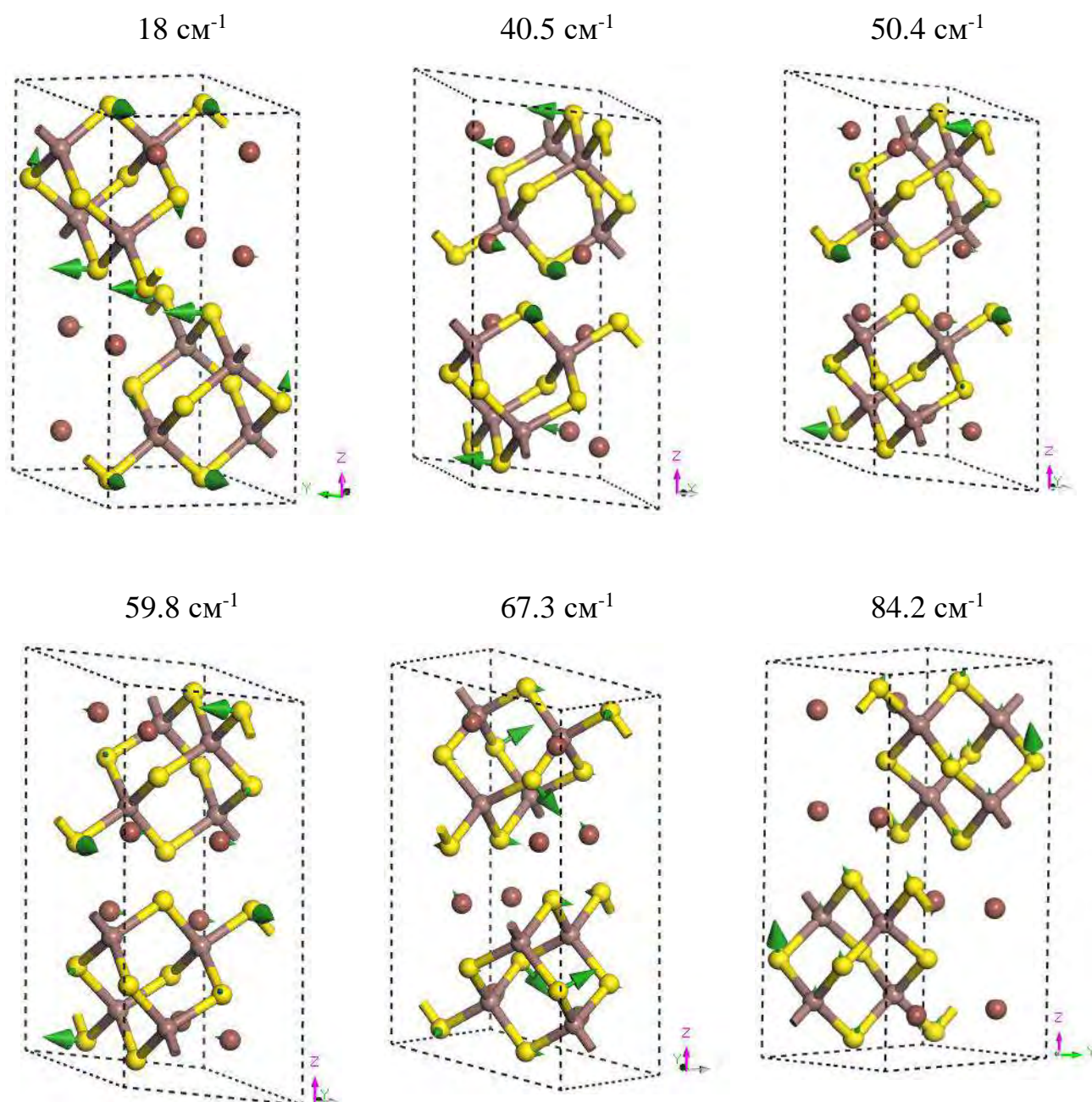


Рис. 3.2. Неполярні власні вектори для теоретично розрахованих коливань в низькочастотній області кристала TIInS_2 .

Згідно з аналізом відповідного внеску атомів у коливні моди кристала TIInS_2 , фононний спектр можна розділити на три області: область найменшої енергії нижче 100 cm^{-1} , середню область $100\text{-}170 \text{ cm}^{-1}$ та високоенергетичні збудження вище 250 cm^{-1} . Низькочастотний діапазон в основному складається з коливань атомів Ti . Середня область характеризується коливаннями атомів In . У високочастотній області коливання відповідають внутрішнім коливанням тетраєдрів In_4S_{10} .

Результати розрахунків надали можливість представлення власних векторів деяких фонноних мод та визначити їх симетрію, що проілюстровано на рис. 3.2 і рис. 3.3.

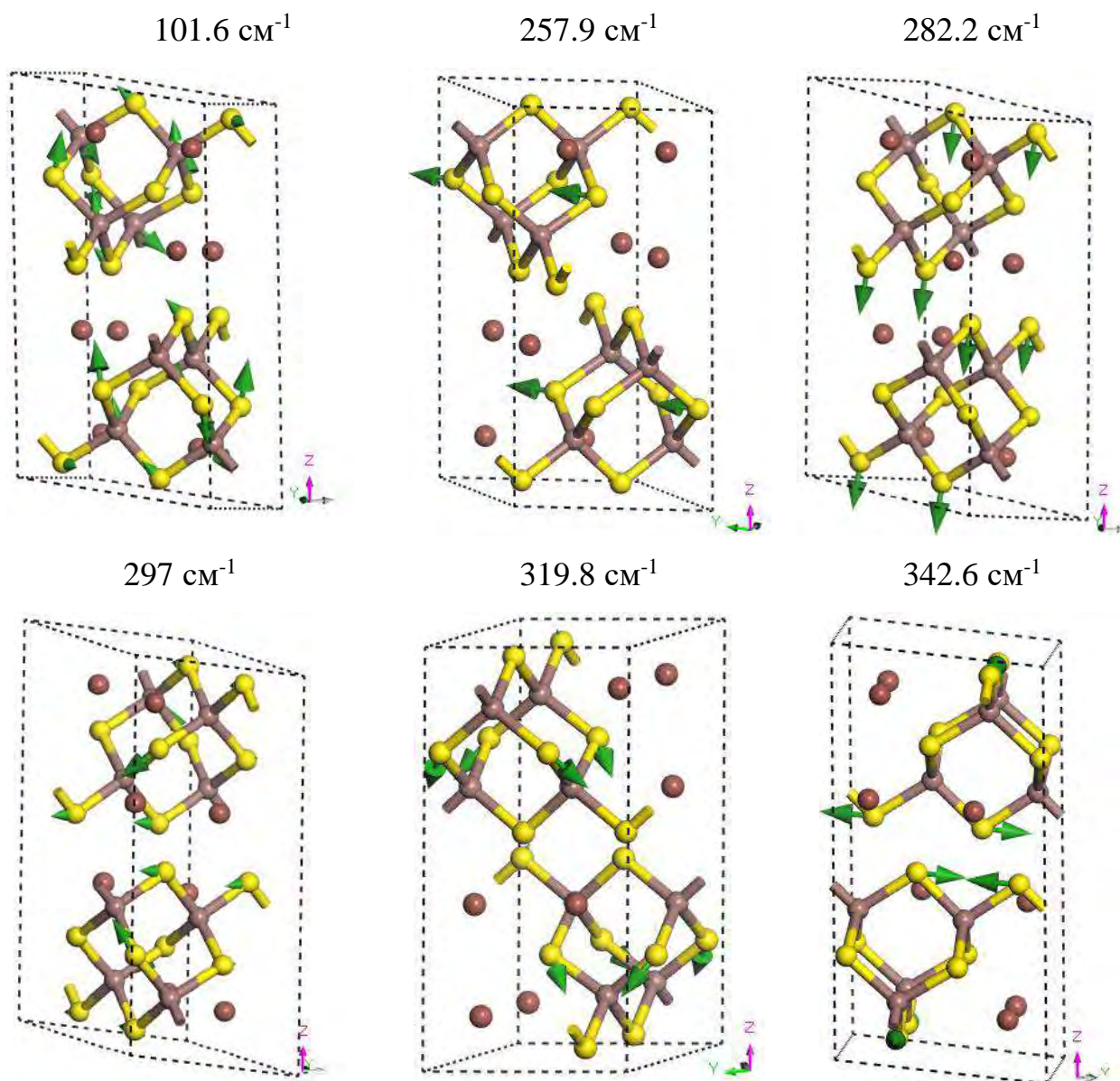


Рис. 3.3. Неполярні власні вектори для теоретично розрахованих коливань в області $100\div 350\text{ см}^{-1}$ кристала TIInS_2 .

На основі проведених розрахунків отримано спектр раманівського розсіювання кристала TIInS_2 (рис. 3.4). Тут варто відзначити, що, як вказувалося у підрозділі 1.1, експериментальним дослідженням процесів PPC у кристалі TIInS_2 присвячено значну кількість робіт, наприклад [33–36], однак на початок виконання дисертаційного дослідження була відсутня детальна інформація щодо проявів у спектрах раманівського розсіювання композиційного розупорядкування при

ізовалентному заміщенні атомів сірки атомами селену на основі аналізу температурних залежностей частот, півширин та інтенсивностей фононних смуг у твердих розчинах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ і першопринципних розрахунків коливних властивостей. Результати таких експериментальних досліджень представлено у підрозділах 3.2 та 4.1, а тут наведено для порівняння з результатами розрахунків експериментально зафіксовані спектри РРС кристалів TlInS_2 (рис. 3.1.4) та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (рис. 3.1.5).

Додатковий аналіз коливань нижньої смуги спектру, (наприклад див. рис. 3.1.в) свідчить про те, що зростання амплітуди внесків коливань атомів халькогену, скоріше за все, має резонансну природу і пов'язане з «розхитуванням» атомів сірки (селену) при коливаннях атомів Тl у міжшарових порожнинах.

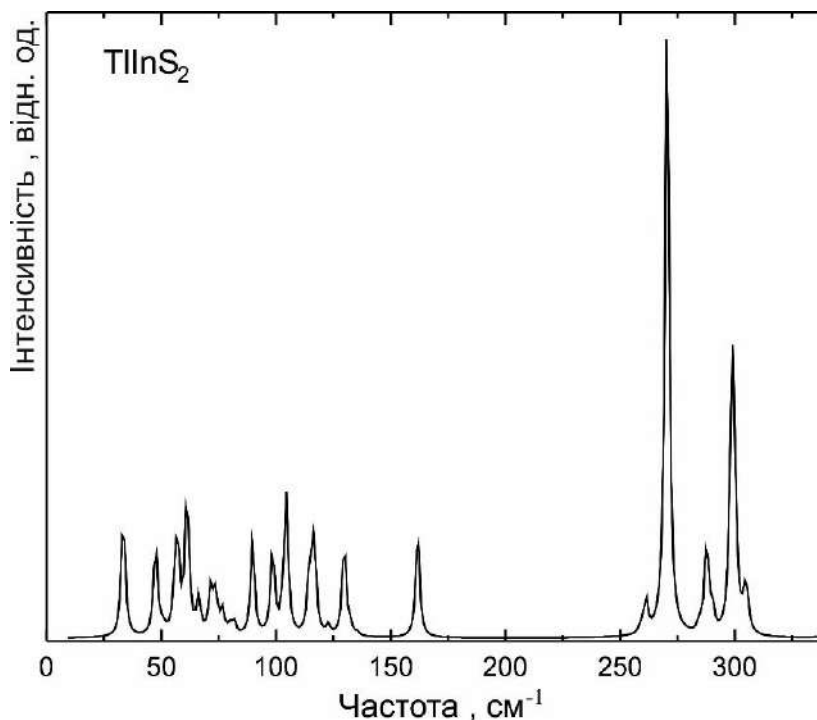


Рис. 3.4. Розрахований методом GGA/PBE-D спектр раманівського розсіювання кристала TlInS_2 .

Аналогічні розрахунки проведено для кристала TlInS_2 при ізовалентному заміщенні атомів сірки атомами селену, зокрема для кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$. Як показано на рис. 3.1, б, д, область частот від 0 до 100 cm^{-1} сформована коливаннями атомів талію, середня область ($100\text{-}150 \text{ cm}^{-1}$) – коливанням атомів In та S.

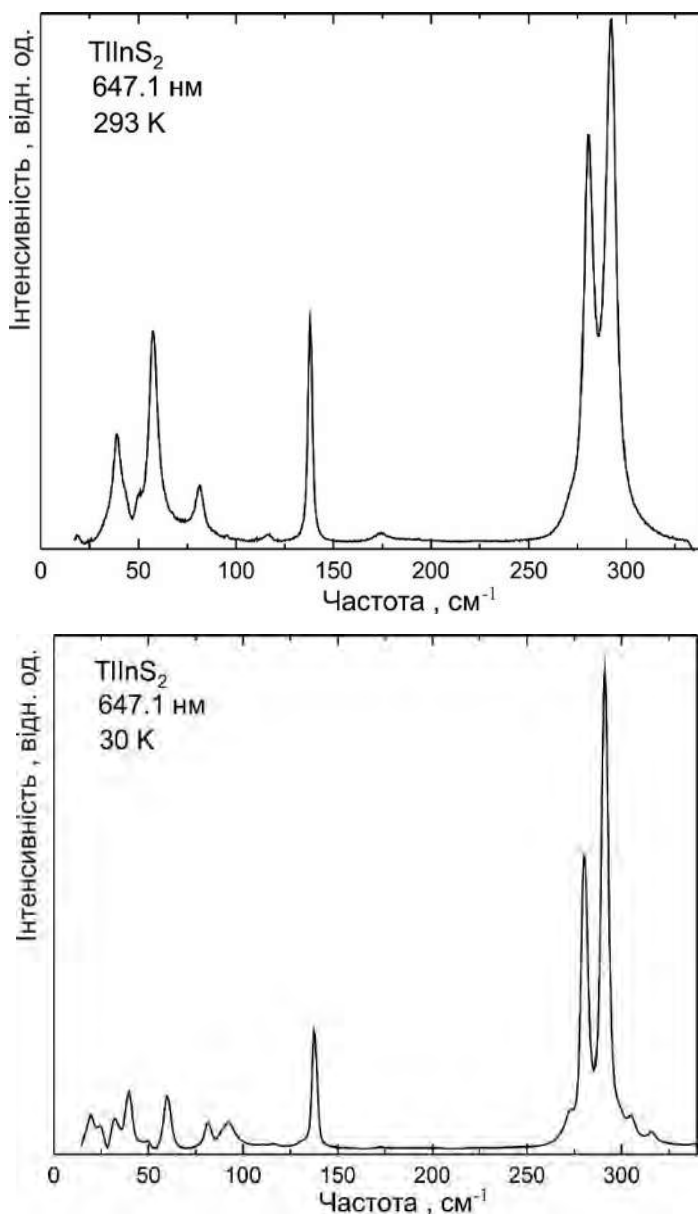


Рис. 3.5. Неполаризовані спектри РРС кристала TlInS₂ при температурах 293 К і 30 К, зареєстровані з використанням спектрометра Dilor XY 800, оснащеного CCD камерою (збудження - лазер Kr⁺ $\lambda = 647.1$ нм).

Високочастотна область вище 250 см⁻¹ сформована коливаннями атомів сірки. На відміну від нелегованого TlInS₂, в твердому розчині TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂ існує додаткова область в інтервалі 150-250 см⁻¹, де проявляються додаткові фононні моди. Дана частотна область сформована в основному коливаннями атомів селену. З проведених розрахунків також слідує, що при збільшенні концентрації домішки селену в кристалі TlInS₂ має відбуватися зменшення значень частот фононів, що

загалом узгоджується з результатами експериментальних досліджень (див. табл. 3.1 та рис. 3.6).

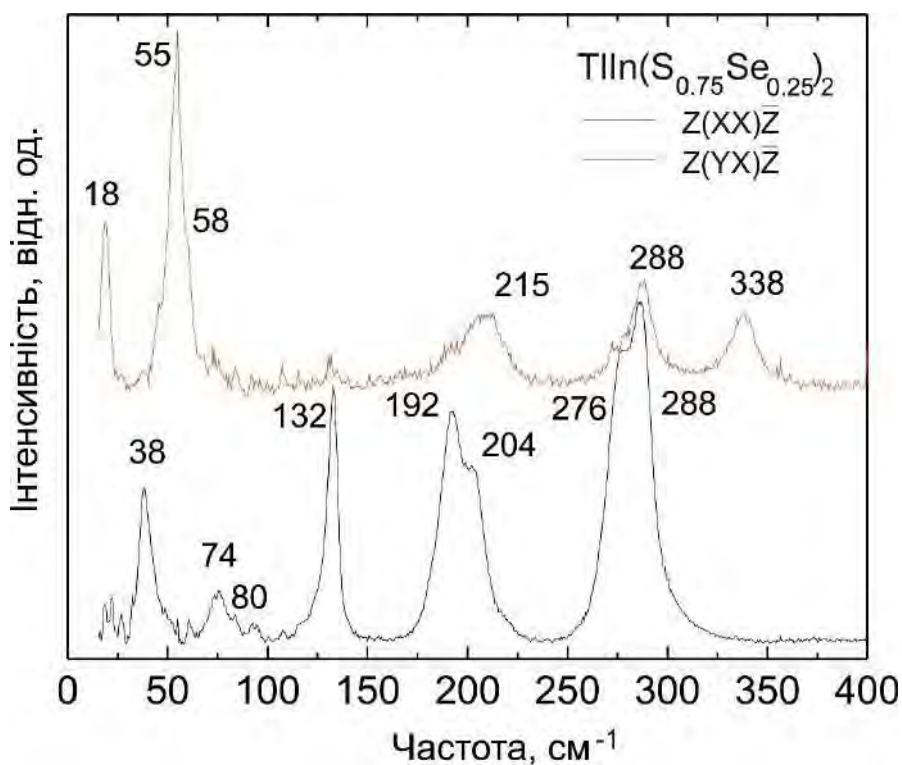


Рис. 3.6. Експериментальні раманівські спектри кристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ в конфігураціях $\text{Z}(\text{XY})\bar{\text{Z}}$ та $\text{Z}(\text{XX})\bar{\text{Z}}$ при $T = 293 \text{ K}$ (спектрометр Dilor XY 800, оснащений CCD камерою; збудження - лазер $\text{Kr}^+ \lambda = 647.1 \text{ nm}$).

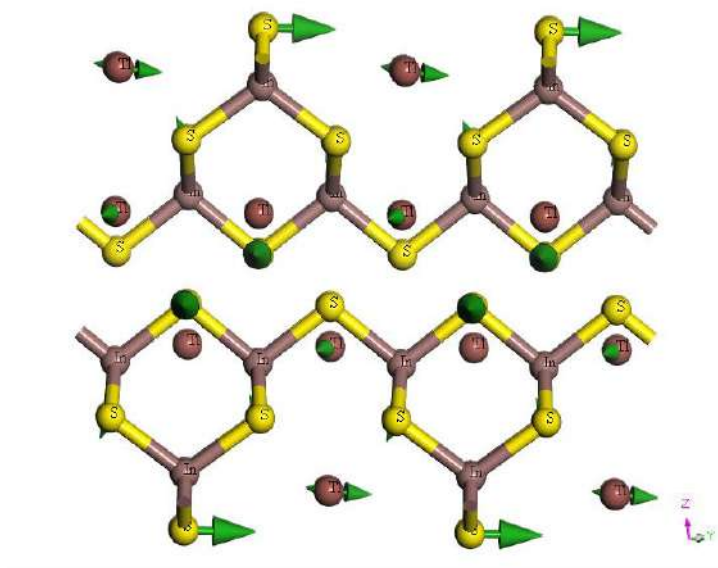


Рис. 3.7. Коливання $\omega = 40.35 \text{ cm}^{-1}$

Таблиця 3.1. Розраховані за методикою GGA/PBE-D частоти активних у процесах раманівського розсіювання мод та їх порівняння з експериментальними даними.

Частота, см ⁻¹ TlInS ₂ , Y(ZX)Z 10 К (експ. [37])	Частота, см ⁻¹ TlInS ₂ , 30 К, (експ. [138])	Частота, см ⁻¹ TlInS ₂ , 293 К (експ. [34])	Частота, см ⁻¹ TlInS ₂ , (теор.)	Частота, см ⁻¹ TlIn(S _{0.75} Se _{0.25}) ₂ 30 К, (експ. [138])	Частота, см ⁻¹ TlIn(S _{0.75} Se _{0.25}) ₂ (теор.)
					-74.99 Ag
					-68.48 Bg
					10.83 Bg
					15.60 Ag
	19.19	19 Bg		21	19.39 Bg
					25.17 Bg
	24.85				25.20 Ag
					26.85 Ag
33	32.41	34 Bg	33.44 Bg	28	30.80 Bg
	39.59	37 Ag	33.47 Ag	38	38.41 Ag
					41.63 Bg
			47.35 Bg	43	43.49 Bg
			47.52 Ag	48	48.26 Ag
42		43 Ag			48.99 Bg
47			50.29 Bg		
	48.43	49 Ag	51.35 Ag		53.24 Ag
			55.90 Bg		
			56.49 Bg		
56	59.98	57 Ag	57.29 Ag		56.55 Ag
			60.84 Bg	58	57.45 Bg

					59.52 Bg
				61	63.85 Bg
			61.44 Ag		
64			66.20 Ag		64.53 Ag
			70.90 Bg		68.50 Bg
			71.46 Ag		
			71.80 Bg		
			73.72 Bg		
			76.63 Ag	75	72.59 Ag
78			79.71 Bg		
	81.39	81 Ag	81.73 Ag		80.65 Ag
	89.23	87 Bg	89.81 Bg	82	84.41 Bg
			98.53 Ag		93.76 Ag
93	92.83	98 Bg	102.65 Bg	98	95.260708 Bg
104			104.47 Ag		103.83 Ag
			114.65 Bg	108	110.19 Bg
	116	115 Ag	116.61 Ag	113	
			122.77 Bg		120.23 Bg
			129.65 Ag		
134	132		132.31 Bg	127	
	137.78	137 Ag	135.43 Ag	133	130.88 Ag
142			140.39 Bg		
			161.18 Bg		
	172.87		161.77 Ag		158.57 Ag
				165	168.14 Bg
				192	186.66 Bg
				204	189.12 Ag
				216	225.87 Ag
					226.65 Bg

			259.11 Ag		256.95 Ag
			259.55 Bg		
			261.31 Ag		260.84 Ag
					273.93 Bg
			270.52 Ag	276	276.66 Ag
	271.42	271 Bg	284.69 Bg		281.02 Bg
		279 Ag	287.74 Ag	287	288.24 Ag
283	280.37		290.16 Bg		288.66 Bg
			292.70 Bg		
293	291.11	291 Ag	298.71 Ag		294.77 Ag
		301 Bg	299.65 Bg		295.19 Bg
			300.20 Ag		
304	304.65	304 Bg	304.16 Bg	306	307.52 Bg
309	316.51		305.38 Ag	319	
323			335.24 Bg		
			342.55 Bg	347	334.49 Bg
	345.02	344 Ag	342.98 Ag	351	334.72 Ag
350	349.09				

Слід відзначити, що в розглянутому впорядкованому твердому розчині спостерігається область динамічної нестабільності (уявні частоти фононних гілок з частотами $\sim -75 \div -68.5 \text{ см}^{-1}$), яка сформована коливаннями атомів In та Se. Дана нестабільність може бути пояснена тим, що в зв'язку з внесенням у структуру атомів селену порушується енергетична цілісність тетраедральної структури груп InS_4 (рис. 3.8), що призводить до поліямності ефективного потенціалу, в якому відбувається рух іонів. Мала глибина локальних мінімумів цього потенціалу, а також ймовірно резонансні явища, на нашу думку, і є причинами динамічної нестабільності коливних станів у вказаному частотному інтервалі. Відомо, що атомна маса атомів сірки становить 32.066, в той час, для атомів селену вона в два рази більша – 78.96. Ковалентний радіус для S рівний 1.02 Å, а для Se становить

1.16 Å. Це співвідношення мас корелює з амплітудою густини фононних станів нестабільної області, а невелика різниця ковалентних радіусів узгоджується з незначними спотвореннями вихідної структури при внесенні домішки заміщення.

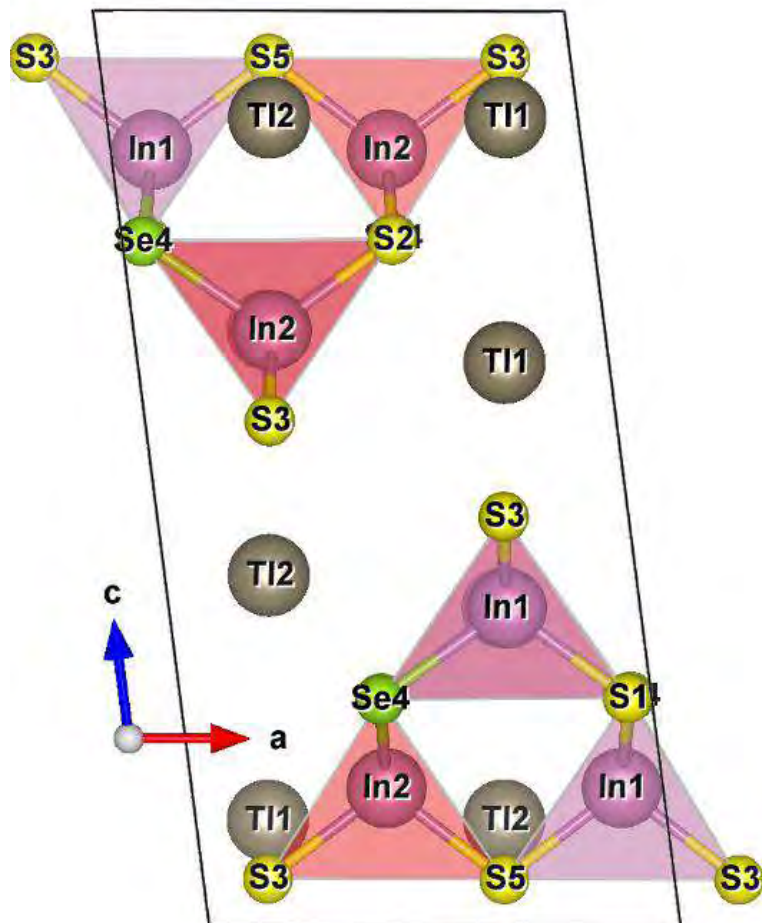


Рис. 3.8. Елементарна комірка кристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$

Відзначимо, що для розрахунку фононних спектрів кристалів TIInS_2 та $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ використовувались параметри елементарних комірок, отриманих після повної оптимізації структури (параметри елементарної комірки, позиції атомів та симетрії), які описані у попередньому розділі 2.

Елементарна комірка кристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ містить два нееквівалентні атоми індію, які в свою чергу знаходяться в центрі тетраедрів сформованих атомами сірки (див. рис. 2.8 та 3.8). Для кристала TIInS_2 об'єм тетраедра в центрі якого заходиться перший атом індію (In1) рівний 7.5293 \AA^3 , а для другого тетраедра з атомом індію (In2) об'єм рівний 7.5216 \AA^3 (див. табл. 2.1). Після внесення в структуру домішки заміщення Se та проведення оптимізації структури

$\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (рис. 3.7), отримано наступні значення: $V(\text{In1})_{\text{Se}}=8.1078 \text{ \AA}^3$, $V(\text{In2})_{\text{Se}}=8.1309 \text{ \AA}^3$ (табл. 2.1). Таким чином, після внесення в структуру кристала TlInS_2 домішки заміщення Se спостерігається незначна дестабілізація в розглянутих тетраедрах, тобто розміри першого тетраедра відрізняються від розмірів другого тетраедра (більше на 0.3 %) в порівнянні з даними (на 0.1 %) для TlInS_2 . Крім цього, після внесення домішки заміщення відбувається незначне збільшення елементарної комірки та міжшарової відстані в кристалі $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ у порівнянні з кристалом TlInS_2 . У свою чергу збільшення міжшарової відстані призводить до зменшення сили ван дер ваальсівської взаємодії.

3.2. Прояви ефектів композиційного розупорядкування в спектрах раманівського розсіювання світла кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

Як вже зазначалося у підрозділах 1.1 та 2.1 експериментальним дослідженням процесів PPC у кристалі TlInS_2 присвячено значну кількість робіт [наприклад, 33–37], однак на початок виконання дисертаційного дослідження була відсутня детальна інформація щодо проявів у спектрах PPC кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ композиційного розупорядкування при ізовалентному заміщенні атомів сірки атомами селену у діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$.

Нами проведено дослідження PPC у монокристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в композиційному діапазоні $0 \leq x \leq 0.25$ при температурах 293 К та 30 К [138–141]. Експериментальні спектри отримано з використанням спектрометра Dilor XY 800, який оснащений CCD камерою у макро – і мікроскопічній конфігурації, а для збудження використовувалися Kr^+ -лазер (647.1 нм) та Ar^+ -лазер (488.0 нм, 514.5 нм). Відзначимо, що раніше нами було досліджено PPC у кристалі TlInS_2 при збудженні Ar^+ -лазером з $\lambda=514.5$ нм у температурному інтервалі 33–293 К [23]. Однак, при вивченні проявів композиційного розупорядкування у монокристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ важливо було враховувати композиційну залежність ширини забороненої зони (рис. 3.9) і, як наслідок, глибину раманівського зондування у зворотній геометрії розсіювання $d(\lambda)=1/2\alpha(\lambda)$, яка змінюється при зміні кількості

заміщених атомів сірки на атоми селену, так і при зміні температури зразка в процесі вимірювань.

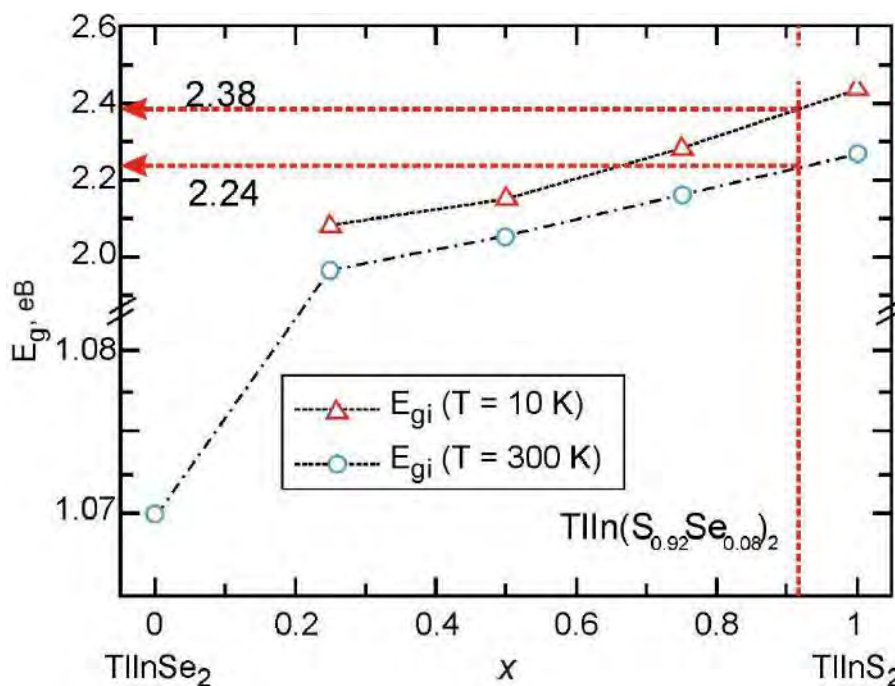


Рис. 3.9. Композиційна залежність ширини забороненої зони кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ (дані взяті з роботи Гасанли Н.М.[142]).

Тому ми використовували лазерне випромінювання різних довжин хвиль, а детальний аналіз проявів композиційного розупорядкування у спектрах РРС проведено при збудженні Kr^+ -лазером з $\lambda=647.1$ нм при температурі 30 К.

Спектри раманівського розсіювання світла кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при $T=293$ К для $Z(\text{XX}+\text{YY})\bar{Z}$ конфігурації (Ar^+ -лазер з $\lambda=514.5$ нм) наведено рис. 3.10 і при 30 К для $Z(\text{XX}+\text{YY})\bar{Z}$ конфігурації (Kr^+ -лазер з $\lambda=647.1$ нм) наведено рис. 3.11. Як вже зазначалося у підрозділі 3.1, високочастотні смуги відповідають "внутрішньомолекулярним" коливанням, порівняно жорстких тетрадральних структурних груп In_4S_{10} , що зв'язані іонно-ковалентними зв'язками з атомами Тl, розміщених у порожнинах між ними. Тут слід відзначити, що така ідентифікація коливань приймається за умови, що комплекси In_4S_6 є відносно жорсткими одиницями, і тоді коливання ґратки поділяються на зовнішні (трансляції Тl та лібрації In_4S_6) та внутрішні коливання, а жорсткі моди відповідають коливанням двох шарів як цілого [33–35, 82].

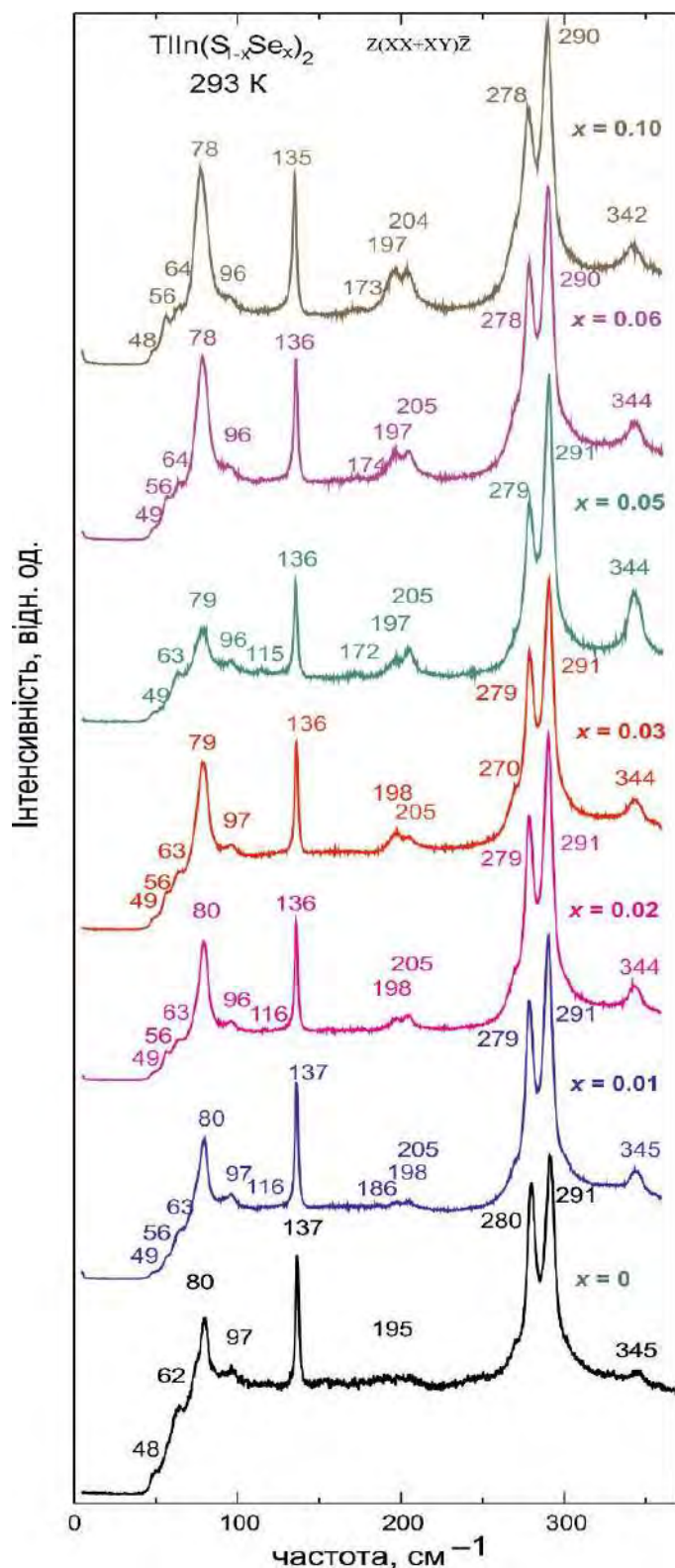
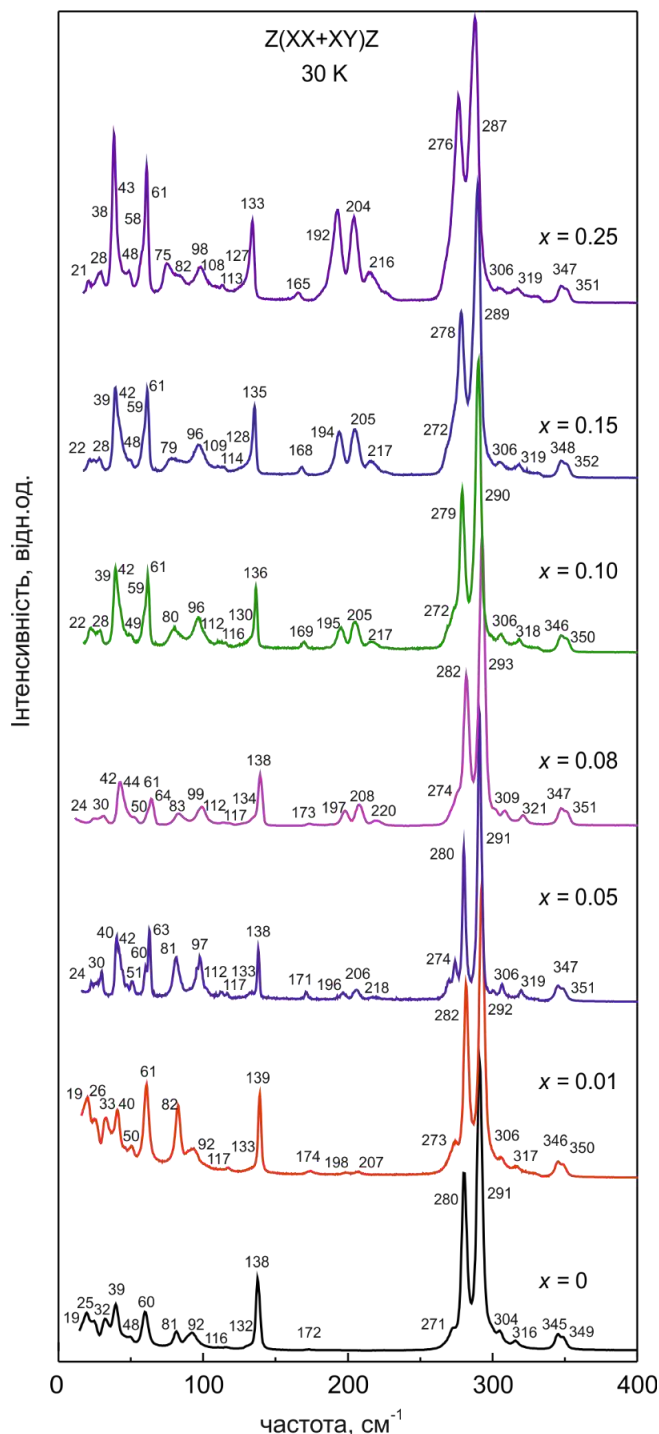


Рис. 3.10. Спектри РРС кристалів TIIn(S_{1-x}Se_x)₂ при T=293 К для Z(XX+XY)Z̄ конфігурації (Ar⁺-лазер з λ=514.5 нм) [82].

”Внутрішньомолекулярні” моди в діапазоні частот 260–360 см⁻¹ представляють коливання атомів In та S, які формують тетраедри In₄S₆. Коливання

в діапазоні частот $260\text{--}310\text{ см}^{-1}$ представляють зміщення атомів In та S, а $310\text{--}360\text{ см}^{-1}$ – коливання атомів S. Низькочастотні смуги відповідають трансляційним коливанням, пов'язаним зі слабшими взаємодіями ван-дер-ваальсівського типу для зв'язків між тетраедрами In_4S_{10} та іонними зв'язками, що зв'язують іони Tl^+ з іонами InS_2^- [35, 36].



Зазначимо, що детальний аналіз трансляційних мод (віднесення частот та значення силових констант) при кімнатній температурі кристалів TlInS_2 було проведено авторами [36].

Як видно з рис. 3.10, часткове заміщення атомів сірки атомами селену практично не вносить змін у низькочастотну частину раманівського спектру кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. Незначне зменшення частоти смуги з інтервалу проміжних частот від 137 до 135 см^{-1} узгоджується з одномодовою композиційною поведінкою, типовою для коливань, що є зовнішніми стосовно виділених структурних груп (у даному випадку – тетраєдрів In_4S_{10}).

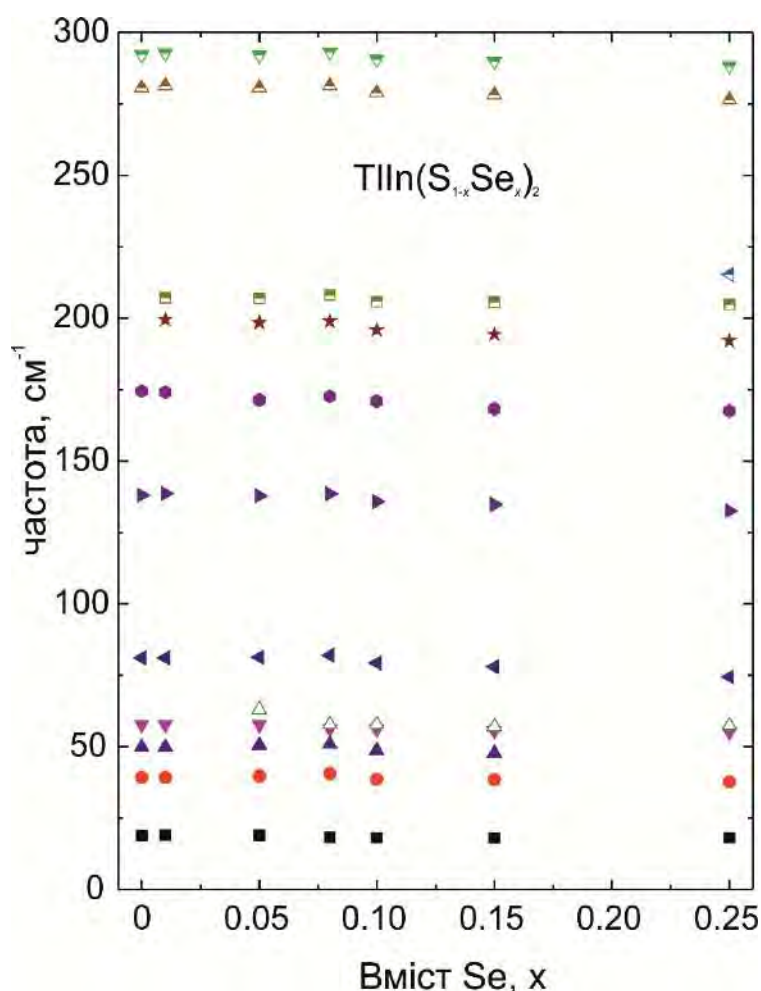


Рис. 3.12. Концентраційна залежність положення раманівських смуг кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при температурі $T=293 \text{ К}$.

Водночас у високочастотній області навіть при дуже малих (1 %) концентраціях селену спостерігається поява нових смуг поблизу 200 см^{-1} . Зі зростанням x чіткіше проявляються дві смуги при 198 і 205 см^{-1} . При цьому їхня

інтенсивність зростає. Положення їх частот залишаються практично незмінними, виявляючи дуже незначну тенденцію до зростання зі збільшенням x . Водночас спостерігається аналогічне дуже незначне зменшення частот високоенергетичних смуг при 280, 291 і 345 cm^{-1} , що відповідають "внутрішньомолекулярним" коливанням тетраєдрів In_4S_{10} (рис. 3.10 та рис. 3.212).

Слід зауважити, що детальний аналіз концентраційних залежностей частот, півширин та інтегральних інтенсивностей ліній варто провести при низьких температурах, де буде найменший прояв фонон-фононної взаємодії, що дозволить розділити складні смуги на складові.

Особливо відзначимо, що всі експериментальні раманівські спектри при температурі 30 К монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ було проаналізовано шляхом розкладу піків на контури Лоренца, що дозволило визначити частотне положення, напівширину та інтегральну інтенсивність. Приклад такого розкладу ділянок спектру для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ наведено на рис. 3.13.

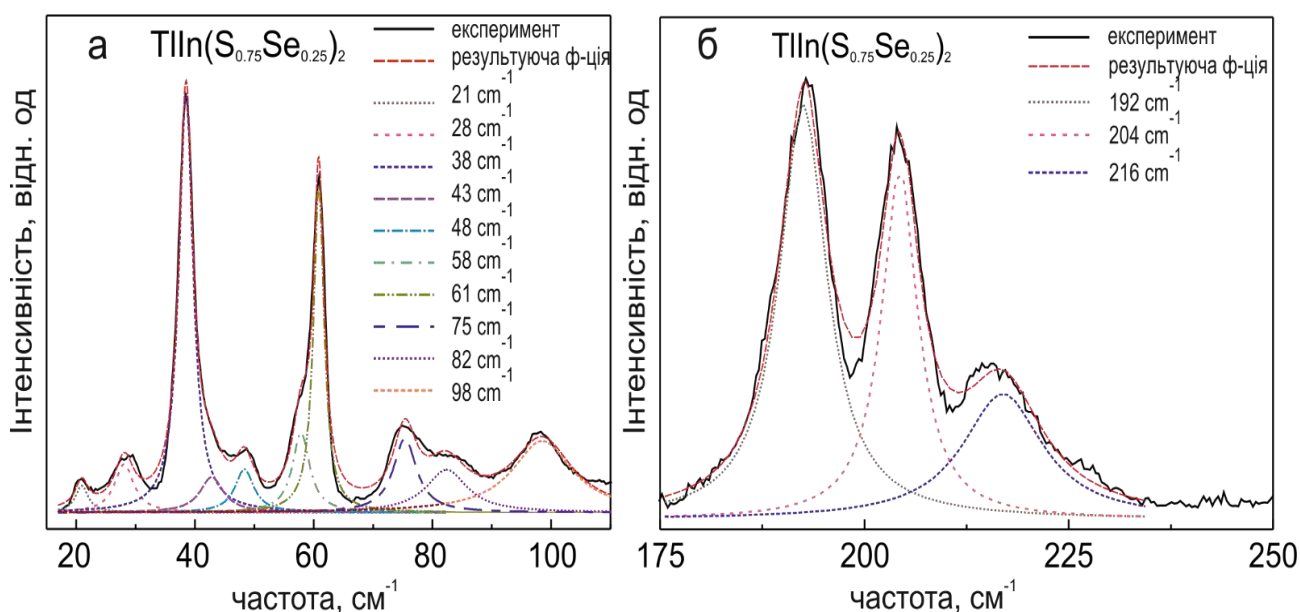


Рис. 3.13. Спектри раманівського розсіювання світла кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ в конфігурації $Z(\text{XX}+\text{XY})\bar{Z}$ в діапазоні частот 17-120 cm^{-1} (а) та 175-250 cm^{-1} (б) при температурі $T=30$ К.

Як видно з рис. 3.13 (а), для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ смуги в діапазоні 38-61 cm^{-1} мають складну структуру, і пік $\omega = 38$ cm^{-1} описується двома лорентцівськими максимумами з частотами $\omega = 38$ cm^{-1} та $\omega = 43$ cm^{-1} . Максимум біля $\omega = 61$ cm^{-1}

також описується подвійним контуром з частотами 58 cm^{-1} та 61 cm^{-1} . Використовуючи такий підхід до аналізу експериментальних раманівських спектрів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ для $x=0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.08, 0.1, 0.15$ та 0.25 при температурі 30 K проаналізовано концентраційні залежності напівширин ліній (приклади наведено на рис. 3.2.6) та побудовано концентраційну залежність частот оптичних фононів (рис. 3.15).

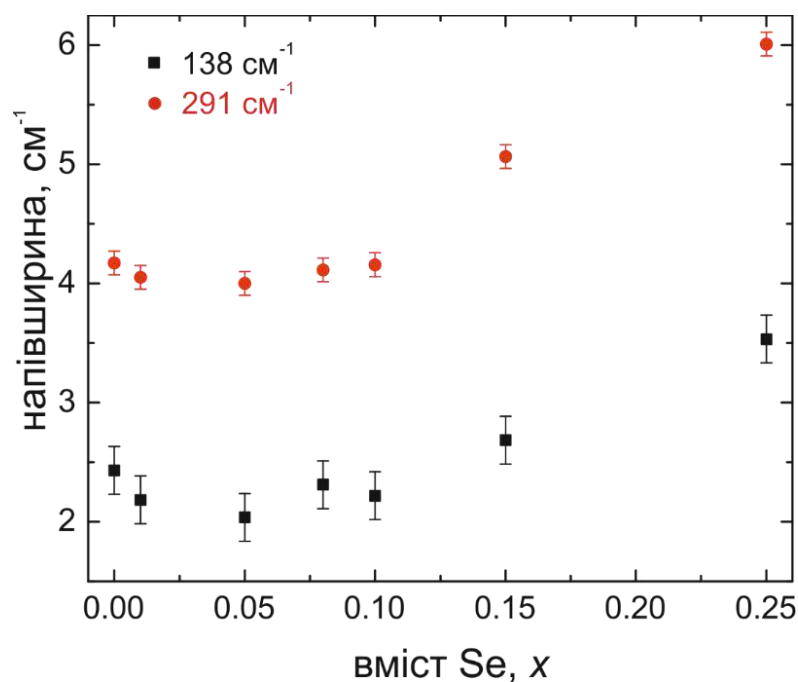


Рис. 3.14. Залежності напівширини раманівських ліній 138 та 291 cm^{-1} кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ від вмісту Se при температурі $T=30 \text{ K}$.

Проведений нами аналіз концентраційних залежностей напівширин оптичних мод різного спектрального діапазону свідчить про тенденцію до зростання їх значень зі збільшенням концентрації селена при $x \geq 0.1$. Відзначимо, що аналіз концентраційних залежностей напівширин височастотних смуг ($250\text{-}350 \text{ cm}^{-1}$) був проведений авторами [38, 39] при кімнатній температурі для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_x\text{Se}_{1-x})_2$ ($x = 0; 0.25; 0.5; 0.75$) і показано, що концентраційна залежність напівширин височастотних смуг досягає максимуму при $x = 0.5$ і свідчить про максимальний ступінь розупорядкування твердих розчинів. За нашими даними для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ значення півширин раманівських ліній у височастотному діапазоні є суттєво нижчими ніж у [38, 39], що пов'язано з тим, що нами вимірювання проведено при низьких температурах (30 K).

Як видно з рис. 3.11 та рис. 3.15 при збільшенні концентрації Se в кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ спостерігається зменшення частот коливань майже всіх ліній, окрім 93 cm^{-1} . Крім цього, фіксується поява нових ліній як у низькочастотній області $30\text{--}90 \text{ cm}^{-1}$, так і в області $190\text{--}220 \text{ cm}^{-1}$.

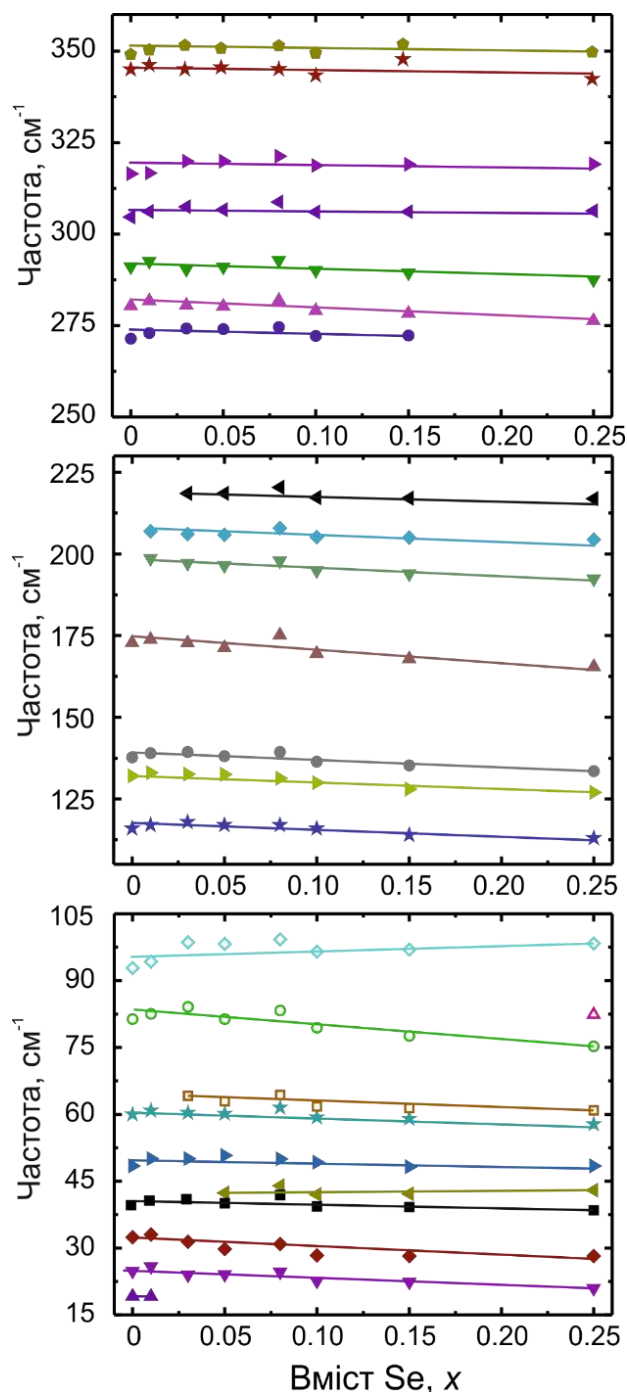


Рис. 3.15. Залежності частот раманівських ліній кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при температурі $T=30 \text{ K}$ від вмісту Se.

У низькочастотній області лінія 19 cm^{-1} спостерігається в спектрах TlInS_2 та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$. При подальшому збільшенні концентрації Se ми її не фіксуємо,

тому що, можливо, частота її зменшилася і вийшла за досліджуваний діапазон частот. При концентрації $x = 0.03$ у спектрах додається нова лінія $\omega = 64 \text{ см}^{-1}$, при $x = 0.05$ фіксується додатково пік при $\omega = 42 \text{ см}^{-1}$, а при $x = 0.25$ проявляється новий пік при $\omega = 82 \text{ см}^{-1}$. Як зазначено в роботі [36], в цій області частот проявляються моди, пов'язані з коливаннями іонів Tl^+ та комплексів $\text{In}_4^{3+}\text{S}_{10}^{2-}$, а також коливаннями жорстких мод. Вище зазначені концентраційні зміни в цій області спектру $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ пов'язані з появою структурних комплексів $\text{In}_4^{3+}\text{Se}_{10}^{2-}$, або більш складних комплексів $\text{In}_4\text{S}_{10-y}\text{Se}_y$.

Незначне зменшення частоти смуги з інтервалу проміжних частот від 138 до 133 см^{-1} узгоджується з одномодовою композиційною поведінкою, типовою для коливань, що є зовнішніми стосовно виділених структурних груп (у даному випадку – тетрадрів In_4S_{10}).

У твердих розчинах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ навіть при дуже малих (1 %) концентраціях селену спостерігається поява нових смуг поблизу 198 та 207 см^{-1} (рис. 3.11). Зі зростанням x більш чітко проявляються дві смуги при 198 і 207 см^{-1} , а при $x = 0.03$ з'являється коливання $\omega = 219 \text{ см}^{-1}$. На рис. 3.16 (а) наведено концентраційну залежність інтенсивностей максимумів при 198 , 207 та 219 см^{-1} , нормованих на інтенсивність лінії при 138 см^{-1} та їх півширини (рис. 3.16, б). Як видно з рис. 3.16, інтенсивність максимумів при 198 , 207 та 219 см^{-1} зі збільшенням концентрації атомів селену зростає і для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ найбільш інтенсивним стає низькочастотний пік цієї групи (рис. 3.13, б). Положення їх частот виявляє тенденцію до зменшення зі збільшенням вмісту Se (рис. 3.11 та рис. 3.14), а півширини піків зростають. Відзначимо, що частота найбільш височастотного піку практично не змінюється, в той час фіксується суттєве зростання його півширини.

У височастотній області спектру $250\text{-}350 \text{ см}^{-1}$ кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при ізовалентному заміщенні S на Se спостерігається незначне зменшення частот високоенергетичних смуг при 280 , 291 і 345 см^{-1} , що відповідають "внутрішньомолекулярним" коливанням тетрадрів In_4S_{10} .

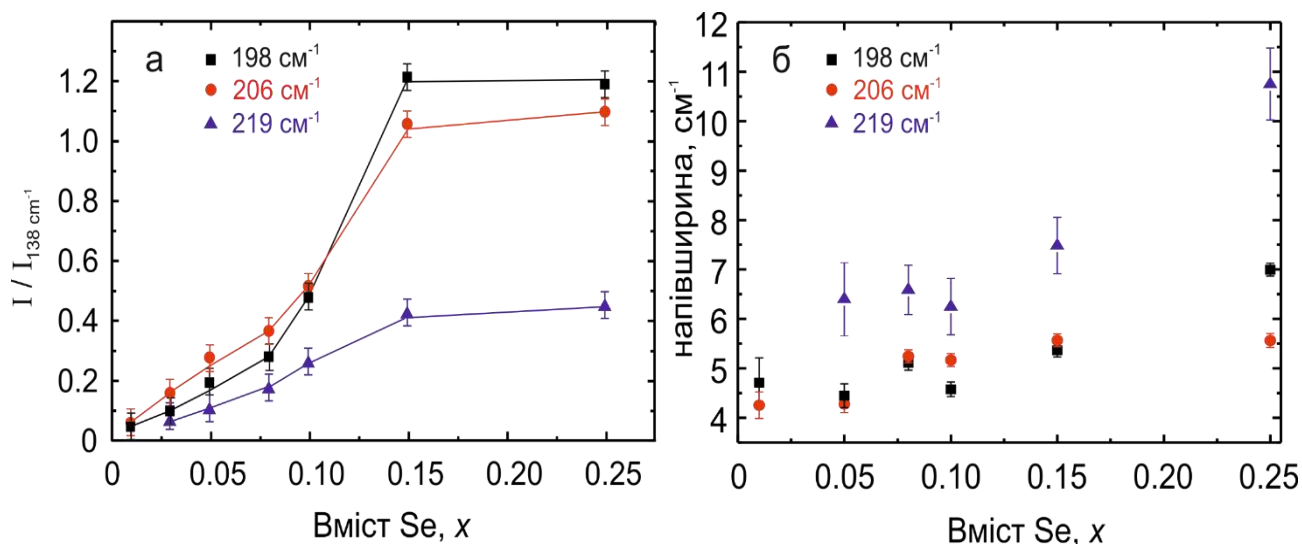


Рис. 3.16. Залежності нормалізованих інтенсивностей (а) та напівширин (б) раманівських максимумів 198, 206 та 219 cm^{-1} від вмісту Se у кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

Як вже зазначалося, що у роботах [38, 39] приведено результати дослідження кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) при кімнатній температурі у діапазоні 10-360 cm^{-1} , також проаналізовано височастотну 250-360 cm^{-1} ділянку спектрів. Автори виявили зменшення частот ліній при збільшенні вмісту селену, а також уширення ліній в діапазоні 250-360 cm^{-1} . Однак, автори робіт [38, 39] не вказують про наявність додаткових особливостей в області 200 cm^{-1} . У роботі [40] для $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ з $x = 0.3; 0.5; 0.7$ повідомлялося про появу ліній в області 200 cm^{-1} , але не було проведено детального аналізу концентраційних залежностей характеристик (частот, напівширин та інтенсивностей).

Для височастотних внутрішніх коливань раманівських коливань в кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ можна очікувати двомодову поведінку. Згідно цієї точки зору в змішаних кристалах в діапазоні 190–220 cm^{-1} можна очікувати лінії зумовлені коливаннями комплексів $\text{In}_4\text{Se}_{10}$, аналогічно до коливань тетраєдрів In_4S_{10} в кристалах TlInS_2 які спостерігаються на частотах 280 та 291 cm^{-1} .

Однак, з рис. 3.17 видно, що на спектрах монокристала TlInSe_2 при температурі 30 К спостерігаються максимуми схожої інтенсивності при частотах 177 та 189 cm^{-1} , що суттєво нижчі значення ніж в змішаних кристалах. Відзначимо,

що для тетрагонального (D_{4h}^{18}) кристала TlInSe_2 аналіз передбачає $1A_{1g} + 2A_{2g} + 2B_{2g} + 3E_g$ мод у центрі зони Брилюена [143].

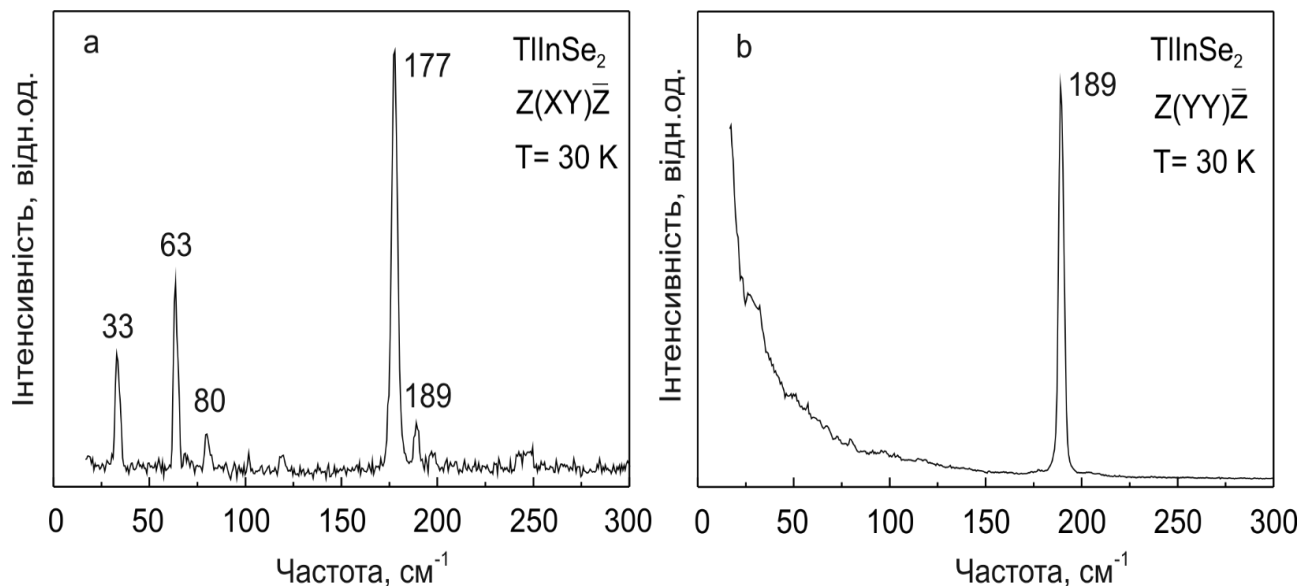


Рис. 3.17. Раманівські спектри при температурі 30 К кристалів TlInSe_2 в конфігурації $Z(XY)\bar{Z}$ (а) та $Z(YZ)\bar{Z}$ (б) при різних температурах з використанням Ar^+ лазера на частоті 514.5 нм.

На нашу думку, ситуація складніша в змішаних кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ оскільки структурні групи $\text{In}_4\text{S}(\text{Se})_{10}$ можуть мати різну кількість ізовалентних атомів S та Se, утворюючи структури $\text{In}_4\text{S}_{10-y}\text{Se}_y$, де y – цілі числа від 1 до 9.

Таким чином, у результаті досліджень спектрів комбінаційного розсіювання світла кристалів TlInS_2 з'ясовано, що на раманівських спектрах в низькочастотній області спостерігається переважно одномодова поведінка. Із збільшенням вмісту Se, нові смуги з'являються при частотах 42, 64, та 82 cm^{-1} , що може свідчити про більш складну трансформацію спектру, і пов'язана з коливаннями атомів Tl та $\text{InS}(\text{Se})_2$. Раманівські лінії, які з'являються в твердих розчинах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ у високочастотній області (190–220 cm^{-1}) очевидно пов'язані не з коливаннями комплексів $\text{In}_4\text{Se}_{10}$, а змішаних комплексів $\text{In}_4\text{S}(\text{Se})_{10}$.

3.3. Першопринципні розрахунки пружних властивостей кристалів TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$.

Відомо, що пружні константи є одними з основних характеристик твердих матеріалів [144]. Поширення пружної хвилі через середовище залежить від пружних констант цього матеріалу. Пружні властивості також пов'язані з термодинамічними властивостями, такими як питома теплоємність, коефіцієнт теплового розширення, температура Дебая та температура плавлення. Константи пружної жорсткості описують реакцію матеріалу на зовнішні прикладені сили. Пружні константи також використовуються для опису механічних властивостей твердих речовин. Модуль пружності, модуль Юнга, модуль зсуву та коефіцієнт Пуассона визначають твердість і міцність матеріалу та розраховуються з констант пружності монокристалів.

У підрозділах 3.3–3.5 представлено результати теоретичних [116, 134-137] й експериментальних [83, 145, 146] досліджень анізотропії швидкостей поширення акустичних хвиль в кристалах сімейства $TlAB_2$ ($A=In, Ga, B=S, Se$) та кристала Tl_3PSe_4 [85, 147]. Вимірювання швидкостей поздовжніх та поперечних акустичних хвиль, як вказано у підрозділі 1.2 та роботах [83, 85], проведено методом накладання відбитих імпульсів, який відомий як метод Пападакіса [68]. Похибка вимірювання значень швидкостей ультразвуку не перевищувала 0.5%. Для введення акустичних хвиль в кристал використано п'єзоперетворювачі на основі кристалу $LiNbO_3$, виготовлені у формі пластин. Резонансна частота п'єзоперетворювача становила $f=8-10$ МГц, ширина смуги, $\Delta f=0.1$ МГц, а акустична потужність $P_a=1-2$ Вт [83, 85].

Тринадцять незалежних пружних констант C_{ij} для кристалів $TlInS_2$ і $TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})_2$, розраховані методом DFT-D+U й отримані із використанням умовно-деформованого стану та які відповідають критеріям Борна, наведено в таблиці 3.2 [134].

Як слідує з першопринципних розрахунків, серед трьох діагональних компонентів отриманих для кристала $TlInS_2$ значення пружної постійної C_{22} є меншою, ніж значення C_{11} і C_{33} . Це означає, що матеріал легше стискати вздовж напрямку C_{22} , ніж уздовж інших двох напрямків. З іншого боку, C_{33} показує найвище значення. Схожі результати були отримані і для кристала $TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})_2$.

Розраховані величини C_{ij} для TlInS_2 порівняно з вже раніше опублікованими експериментальними результатами [44] і, як видно з табл. 3.3.1, узгоджуються задовільно.

Таблиця 3.2. Розраховані константи пружності (C_{ij}) для кристалів TlInS_2 та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ при зовнішньому тиску $p = 0$.

	TlInS_2 (експ.) [44]	TlInS_2 (експ.) [148]	TlInS_2 (теорет.)	TlInS_2 (теор.) [1149]	$\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (теорет.)
C_{11}	43.28 ± 0.87	44.9	50.607 ± 0.483	45.0	45.237 ± 2.606
C_{22}	44.57 ± 2.72		48.192 ± 0.578		42.939 ± 1.135
C_{33}	44.57 ± 0.64	39.9	60.001 ± 1.736	59.6	54.295 ± 2.025
C_{44}	2.97 ± 0.08	3.0	11.710 ± 0.213	7.2	3.124 ± 2.064
C_{55}	21.01 ± 0.42		13.834 ± 0.469		-20.092 ± 9.834
C_{66}	3.01 ± 0.07	7.2	24.582 ± 0.320	25.6	24.151 ± 0.142
C_{12}	22.84 ± 2.51		31.754 ± 0.445	28.8	32.693 ± 0.630
C_{13}	26.96 ± 1.21		24.799 ± 0.681	27.4	31.934 ± 1.076
C_{15}	1.42 ± 0.04		3.62140 ± 0.690		-10.180 ± 2.193
C_{23}	-32.56 ± 3.71		25.298 ± 0.538		20.870 ± 0.962
C_{25}	4.04 ± 0.64		-0.504 ± 0.560		4.607 ± 1.050
C_{35}	-3.23 ± 0.11		3.913 ± 0.963		17.421 ± 3.668
C_{46}	-0.021 ± 0.001		-1.985 ± 0.302		0.933 ± 1.533

Відомо [43], що коефіцієнти тензора пружної жорсткості пов'язані з швидкостями ультразвукових хвиль співвідношенням Кристофеля :

$$\left| \lambda_{ik} - \rho v^2 \delta_{ik} \right| = 0, \quad (3.2)$$

де $\lambda_{ik} = C_{ijkl} \alpha_j \alpha_l$, ρ - густина кристалу, v - значення трьох фазових швидкостей, які відповідають заданому хвильовому вектору, C_{ijkl} - пружні коефіцієнти, α_j, α_l - направляючі косинуси хвильової нормалі, δ_{ik} - символ Кронекера, індекси $i, j, k, l = 1, 2, 3$. Це дає можливість оцінити швидкості звуку в кристалі, використовуючи розрахункові значення констант пружності.

Таблиця 3.3. Швидкості звуку для кристала TlInS₂, розраховані методом DFT-D+U з використанням рівнянь Кристофеля та порівнянні з експериментальними даними [44].

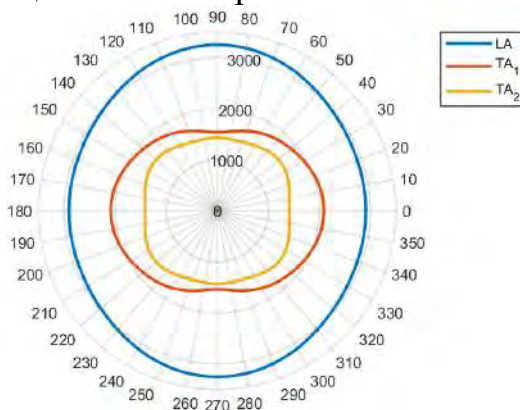
	(100) площина			
	$V_{\text{макс.}}, \text{ м с}^{-1}$		$V_{\text{мін.}}, \text{ м с}^{-1}$	
	Експ.	Теор.	Експ.	Теор.
LA	2805	3247.7	2604.9	2902.7
TA ₁	1896.6	2085.7	726.52	1536.7
TA ₂	1250.8	1562	719.51	1412.5

	(010) площина			
	$V_{\text{макс.}}, \text{ м с}^{-1}$		$V_{\text{мін.}}, \text{ м с}^{-1}$	
	Експ.	Theor.	Експ.	Теор.
LA	3205.4	3329.5	2746.1	2818.5
TA ₁	1934.4	2085.7	1187.4	1535
TA ₂	726.52	1625.8	719.51	1412.5

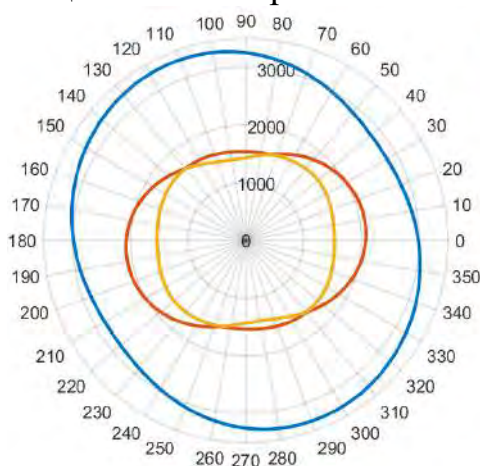
	(001) площина			
	$V_{\text{макс.}}, \text{ м с}^{-1}$		$V_{\text{мін.}}, \text{ м с}^{-1}$	
	Експ.		Теор.	
LA	2791.5	3375.8	2527.3	2902.8
TA ₁	1912.5	2085.5	726.68	1464
TA ₂	1329.6	1535.2	719.62	1206.2

Використовуючи розраховані значення констант пружності для кристалів TlInS_2 за допомогою співвідношень Крістофеля було отримано значення швидкостей звуку для кристала TlInS_2 . Швидкості поширення звуку в площинах (001), (010) та (100) представлено на рис. 3.18.

Швидкість звуку в площині $\perp \text{OX}$. Горизонтальна вісь відповідає напрямку OY



Швидкість звуку в площині $\perp \text{OY}$. Горизонтальна вісь відповідає напрямку OX



Швидкість звуку в площині $\perp \text{OZ}$. Горизонтальна вісь відповідає напрямку OX

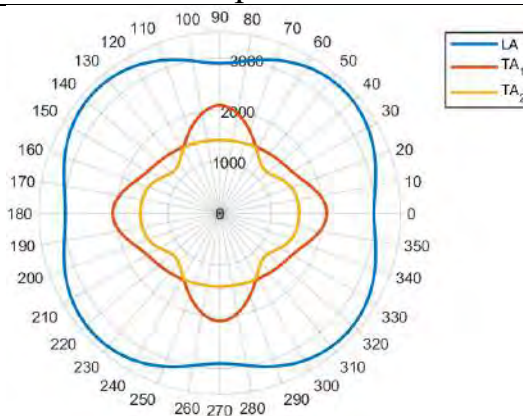


Рис. 3.18. Розрахована швидкість поширення звуку для кристала TlInS_2

Відомо, що об'ємний модуль B є важливою механічною характеристикою твердих матеріалів та визначає здатність матеріалу протистояти стисненню під дією прикладеної сили, а також характеризує хімічний зв'язок у твердих речовинах. Модуль зсуву G визначає опір зміні форми матеріалів і чим вище модуль зсуву, тим жорсткіший матеріал. П'ю встановив співвідношення B/G , що описує пластичні або крихкі характеристики матеріалів, які є важливими при технічному застосуванні. Порогове значення $B/G = 1.75$. Якщо $B/G > 1.75$, матеріал поводить себе пластично, інакше він виявляє крихкі властивості [43, 150].

Розраховані за наближеннями Фойгта та Реуса [151, 152] значення об'ємного модуля B , модуля Юнга E , модуля зсуву G , коефіцієнта Пуассона σ та співвідношення B/G наведено в таблиці 3.5.

Таблиця 3.5. Розраховані значення об'ємного модуля B (ГПа), модуля Юнга E (ГПа), модуля зсуву G (ГПа), коефіцієнта Пуассона σ та співвідношення B/G .

	B	E	G	σ	B/G
TlInS ₂	35.83	39.84	15.15	0.31	2.37
TlIn(S _{0.75} Se _{0.25}) ₂	34.83	14.95	5.23	0.43	6.66

Як видно з табл. 3.5, для TlInS₂ співвідношення $B/G=2.37$ і TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂ $B/G=6.66$, що свідчить про те, що матеріали повинні поводитися пластично.

3.4. Акустична та пружна анізотропія кристалів TlInSe₂.

У рамках дисертаційного дослідження вивчено акустичні, дилатометричні та оптичні характеристики кристала TlInSe₂ в області фазових переходів. Деякі результати наведено у підрозділі 4.5, а нижче представлено опис акустичної та пружної анізотропії кристала TlInSe₂ за результатами ультразвукових досліджень [83, 145]. Відзначимо, що кристали TlInSe₂ належать до точкової групи симетрії 4/*mmm* (параметри ґратки $a = 8.075\text{Å}$, $c=6.847\text{Å}$, $Z = 4$) [8]). а в підрозділі 4.5 детально описано також результати характеристики кристалів TlInSe₂ та деякі деталі процесів вирощування і виготовлення зразків для досліджень. Методику ультразвукових досліджень описано у підрозділі 1.2. і деталізовано у роботі [83].

Експериментально визначені в кристалах TlInSe_2 величини швидкостей поширення акустичних хвиль, представлено в табл. 3.6. Як видно з таблиці 3.6, величини швидкостей квазіпоздовжних (LA) хвиль є невисокими, щодо квазіпоперечних акустичних (TA) хвиль в цих кристалах, то їх значення є в межах 1319–1356 м/с. Низькі значення швидкостей акустичних хвиль в цих кристалах дають підстави очікувати високі значення коефіцієнта акустооптичної якості, величина якого є пропорційною оберненому кубу швидкості акустичної хвилі.

Таблиця 3.6. Швидкості поширення акустичних хвиль для кристала TlInSe_2 .

ij	11	33	55	66	12	23
v_{ij} , м/с	2553±25 ($v_{11} = v_{22}$)	3596±30	2838±25	2444±20	1319±12 ($v_{12} = v_{21}$)	1356±15

На основі експериментально визначених швидкостей акустичних хвиль можна розрахувати всі ненульові коефіцієнти тензорів пружної жорсткості та пружної податливості для цих кристалів. Так, для кристалів, що відносяться до тетрагональної сингонії, співвідношення для визначення компонент тензора пружної жорсткості мають вигляд [83]:

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= \rho v_{11}^2, & C_{12} &= 2(\rho v_{66}^2 - C_{66}) - C_{11}, \\
 C_{33} &= \rho v_{33}^2, \\
 C_{44} &= \rho v_{23}^2, \\
 C_{66} &= \rho v_{12}^2, \\
 C_{13} &= \sqrt{(C_{11} - 2\rho v_{55}^2 + C_{44})(C_{33} - 2\rho v_{55}^2 + C_{44})} - C_{44}
 \end{aligned} \tag{3.3}$$

де $\rho = 6460 \text{ кг/м}^3$ густина матеріалу, і v_{ij} швидкості акустичних хвиль (i та j напрямки поширення та поляризації акустичної хвилі).

Коефіцієнти тензора пружної податливості для кристала TlInSe_2 оцінюються із розрахованих величин компонент тензора пружної жорсткості за співвідношеннями [83]:

$$S_{11} = S_{22} = \frac{C_{11}C_{33} - C_{13}^2}{C_{33}C_{11} - 2C_{13}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} + 2C_{13}^2C_{12}}, \quad S_{33} = \frac{C_{11} + C_{12}}{C_{11}C_{33} - 2C_{13}^2 + C_{12}C_{33}},$$

$$S_{12} = \frac{C_{13}^2 - C_{12}C_{33}}{C_{33}C_{11} - 2C_{13}^2C_{11} - C_{12}^2C_{33} + 2C_{13}^2C_{12}}, \quad S_{13} = S_{23} = -\frac{C_{13}}{C_{11}C_{33} - 2C_{13}^2 + C_{12}C_{33}}, \quad (3.4)$$

$$S_{55} = S_{44} = 1/C_{44}, \quad S_{66} = 1/C_{66}.$$

Результати таких оцінок наведено у табл. 3.7, із якої видно, що за величиною коефіцієнти S_{44} та S_{66} є більшими, в порівнянні із іншими компонентами тензора.

Таблиця 3.7. Коефіцієнти тензора пружної жорсткості та пружної податливості для кристалів TlInSe_2 [83].

ij	11	33	12	13	44	66
$C_{ij}, 10^9$ Н/м ²	42.11±0.45	83.54±0.69	12.59±0.98	8.93±1.61	11.88±0.22	11.24±0.21
$S_{ij}, 10^{-12}$ м ² /Н	26.41±0.53	12.40±0.19	-7.47±0.77	-2.03±0.39	84.19±1.52	88.98±1.69

На основі отриманих експериментальних результатів і розрахунків на рис. 3.19 представлено поперечні перерізи поверхонь швидкостей акустичних хвиль основними кристалографічними площинами. У площині bc швидкість поперечної акустичної хвилі в кристалах TlInSe_2 не сильно залежить від напрямку поширення. Зокрема швидкість поперечної акустичної хвилі TA_1 взагалі не залежить від напрямку хвильового вектора (див. рис. 3.19, а). У площині ab (рис. 3.19, б) анізотропія швидкостей власних акустичних хвиль є також не значною. Найповільніша поздовжня акустична хвиля LA ($v = 2444$ м/с) поширюється у напрямку бісектриси кута між осями a та b (рис. 3.19, б). Найменша швидкість для квазіпоперечних хвиль TA_1 і TA_2 є однаковою і становить 1356 м/с, коли хвиля TA_1 поширюється вздовж довільних напрямків у площині bc (рис. 3.19, а), або випадку поширення хвилі TA_2 в будь-якому напрямку в ab площині (рис. 3.19, б), або вздовж осі c (рис. 3.19, а). Слід зазначити, що кристалографічні осі a , b та c є акустичними

осями для поперечних акустичних хвиль. При поширенні вздовж цих напрямків швидкості поперечних власних хвиль є однаковими.

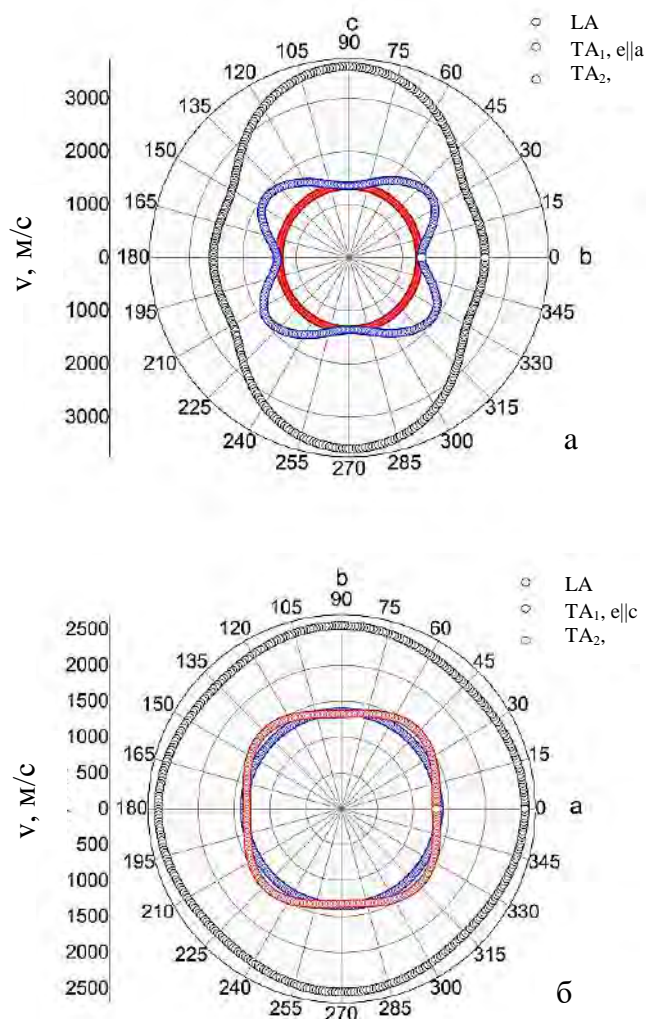


Рис. 3.19. Перетини поверхонь поширення швидкостей акустичних хвиль кристалографічними площинами bc (а) та ab (б), для кристала $TlInSe_2$: e - вектор зміщення акустичної хвилі [83].

Таким чином, низькі значення швидкостей акустичних хвиль у кристалі $TlInSe_2$ дають підстави очікувати високі значення коефіцієнта акустооптичної якості, величина якого є пропорційною оберненому кубу швидкості акустичної хвилі.

3.5 Анізотропія акустичних і пружних властивостей кристала Tl_3PSe_4

Серед талійвмісних потрійних халькогенідів певну зацікавленість викликає кристал Tl_3PSe_4 , в якому при гідростатичному тиску 1.4 ГПа відбувається

сегнетоеластичний фазовий перехід, який супроводжується зміною частоти акустичних фононів, і в якому певні особливості орторомбічної структури (mmm , $a = 9.471 \text{ \AA}$, $b = 9.587 \text{ \AA}$, $c = 11.299 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $Z=4$) пов'язані з наявністю паралельних площин спайування з відносно невеликими силами ван-дер-Ваальса [153]. Цей кристал вважається перспективним для застосування у робочих елементах пристроїв акустооптики [154], однак це обумовлює необхідність відомостей про анізотропію акустичних і пружних властивостей. Результати таких досліджень представлено нижче та в роботах [85, 148].

Для акустичних досліджень було виготовлено зразки з монокристалів Tl_3PSe_4 [85]. У цій роботі також описано детально технологію вирощування цих об'єктів [85]. Монокристали Tl_3PSe_4 було вирощено методом спрямованої кристалізації з розплаву у двозонній печі з врахуванням діаграми стану та їх фізико-хімічних властивостей [155–158]. Відомо [155], що відповідно до діаграми стану системи $\text{Tl}_2\text{Se}-\text{P}_2\text{Se}_5$ існує одна сполука Tl_3PSe_4 з конгруентним характером плавлення при $735 \div 5 \text{ K}$, а кристалізація Tl_3PSe_4 та Tl_2Se проходить при $675 \div 5 \text{ K}$. Синтез шихти для вирощування монокристалів проводився з елементарних компонентів високої ступені чистоти (з вмістом основної речовини не менше 99.999 %) у вакумованих кварцевих ампулах (до $1.3 \times 10^{-2} \text{ Па}$) при температурі $973 \div 10 \text{ K}$ з використанням двотемпературного метода синтезу на установці, яка дозволяє проводити обертання ампули зі швидкістю 9 об/хв., зміну кута нахилу ампули відносно горизонтальної площини та переміщення ампули у піч [85, 155, 156]. Отримані монокристали діаметром 15–20 мм та довжиною 30–40 см орієнтувалися рентгенівським методом. В експериментах з вирощування монокристалів температуру зони розплаву встановлювали на 30–70 K нижче температури, при якій проходить розклад розплаву з утворенням газової фази. Температура зони розплаву – $873 \div 10 \text{ K}$. Точність підтримки температури в процесах росту й відпалу підтримувалася з точністю $\div 0.5 \text{ K}$. Температуру зони відпалу визначалася з експериментальних термографічних даних та значень температури, при якій проходить розклад монокристала ($613 \div 10 \text{ K}$) [85, 155, 156]. Температура в зоні відпалу печі була на 30–40 K нижче температури розкладу. Швидкість перемещення

ампули для різних процесів складала $(3.8-6.5) \times 10^{-5}$ мм/сек, градієнт температури в зоні кристалізації 4–7 К/мм. Для зняття термічних напружень вирощені кристали відпалювалися протягом 120–150 годин. Охолодження до кімнатної температури здійснювалося зі швидкістю 20–40 К/год. З орієнтованих рентгенівським методом монокристалів нами виготовлено зразки для акустооптичних досліджень. Розміри зразків кубічної форми складала $5 \times 5 \times 5$ мм³. Їхні площини біли перпендикулярні до (1) a , b та c осей; (2) a осі, та напрямкам $[011]$ і $[\bar{1}1\bar{1}]$; (3) b осі, та напрямкам $[101]$ і $[\bar{1}0\bar{1}]$; та (4) c осі, та напрямкам $[110]$ і $[\bar{1}\bar{1}0]$ [85].

Експериментально визначені значення швидкості акустичних хвиль для кристалів Tl_3PSe_4 показано в таблиці 3.7 [85]. Швидкості повздовжніх хвиль LA, що поширюються в різних просторових напрямках, суттєво не відрізняються. Найменше значення v_{66} дорівнює 1926 ± 26 м/с, а найвище значення $v_{11} = 2287 \pm 45$ м/с. Швидкості повздовжніх хвиль ТА, поляризованих уздовж осей c (а) або b (в), які поширюються відповідно в напрямках a (в) або c (б), досить низькі (~ 1130 м/с). Крім того, швидкість хвилі ТА, яка поляризується вздовж осі a (б) і поширюється по осі b (а), надзвичайно мала ($v_{12} = v_{21} = 526 \pm 4$ м/с). Ця величина порівнянна з типовою для таких акустооптичних матеріалів, таких як Tl_3AsS_4 (630 м/с) [159] та $\beta\text{-TlInS}_2$ (725 м/с) [44].

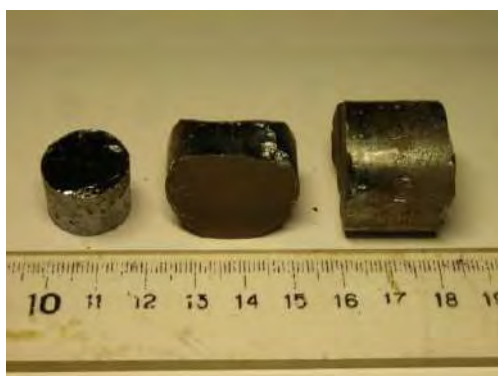


Рис. 3.20. Монокристали Tl_3PSe_4 [85].

Загалом, швидкості хвиль ТА і LA в Tl_3PSe_4 можна назвати досить низькими, що свідчить про його можливе ефективне застосування в різних акустооптичних пристроях. Використовуючи наведені нижче співвідношення (3.5), (3.6) та (3.7) і

величину $\rho = 6.10 \times 10^3$ кг/м³ [160], розраховано повні матриці пружної жорсткості (C_{ij}) та податливості (S_{ij}) [85]:

$$\begin{aligned}
 C_{11} &= \rho v_{11}^2 ; & C_{22} &= \rho v_{22}^2 ; & C_{33} &= \rho v_{33}^2 ; \\
 C_{44} &= \rho v_{44}^2 ; & C_{55} &= \rho v_{55}^2 ; & C_{66} &= \rho v_{66}^2 \\
 C_{12} &= \frac{1}{2} \sqrt{(4\rho v_{66}^2 - C_{11} - C_{22} - 2C_{66})^2 - (C_{11} - C_{22})^2} - C_{66} \\
 C_{13} &= \frac{1}{2} \sqrt{(4\rho v_{55}^2 - C_{11} - C_{33} - 2C_{55})^2 - (C_{11} - C_{33})^2} - C_{55} \\
 C_{23} &= \frac{1}{2} \sqrt{(4\rho v_{44}^2 - C_{33} - C_{22} - 2C_{44})^2 - (C_{22} - C_{33})^2} - C_{44} ;
 \end{aligned} \tag{3.5}$$

$$\begin{aligned}
 S_{11} &= (C_{22}C_{33} - C_{22}^2)A^{-1}, & S_{22} &= (C_{11}C_{33} - C_{13}^2)A^{-1}, & S_{33} &= (C_{22}C_{11} - C_{12}^2)A^{-1}, \\
 S_{12} &= (C_{13}C_{23} - C_{12}C_{33})A^{-1}, & S_{23} &= (C_{12}C_{13} - C_{11}C_{23})A^{-1}, \\
 S_{13} &= (C_{12}C_{23} - C_{22}C_{13})A^{-1}, & S_{44} &= 1/C_{44}, & S_{55} &= 1/C_{55}, & S_{66} &= 1/C_{66},
 \end{aligned} \tag{3.6}$$

де

$$A = \begin{vmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} \\ C_{31} & C_{32} & C_{33} \end{vmatrix} \tag{3.7}$$

Як видно з таблиці 3.7, пружна анізотропія відносно поздовжніх деформацій дуже низька, тобто коефіцієнти пружної жорсткості C_{11} , C_{22} і C_{33} майже однакові. Те ж саме можна сказати і про коефіцієнти податливості S_{11} , S_{22} і S_{33} . Зауважимо, що пружна жорсткість C_{66} і C_{44} є найнижчою, а пружна податливість S_{66} і S_{44} найвищою. Причиною може бути наявність площин спайності в кристалах Tl_3PSe_4 , перпендикулярної до кристалографічної осі \mathbf{b} . Насправді, напруження зсуву σ_{12} і σ_{32} можуть призвести до великих деформацій зсуву e_{12} і e_{32} і серед паралельних площин спайування через відносно невеликі сили Ван-дер-Ваальса. Зауважимо, що подібна ситуація раніше спостерігалася для кристалів β – TlInS_2 [44]

Таблиця 3.7. Розраховані швидкості акустичних хвиль для кристалів Ti_3PSe_4 для різних напрямків поширення та поляризації.

Напрямок	Швидкість v_{ij} , м с ⁻¹
[100], [100]	2287 ± 45
[110], [110]	1926 ± 26
[010], [010]	2052 ± 8
[100], [010] або [010], [100]	526 ± 4
[001], [001]	2105 ± 23
[100], [001] або [001], [100]	1151 ± 11
[011], [011]	2146 ± 8
[010], [001] або [001], [010]	1118 ± 6
[101], [101]	2214 ± 34

Як видно з рис. 3.21, повздовжні хвилі LA при поширенні в площині ab під кутом 52 градуси відносно осі a виявляють найповільнішу швидкість (1902 м/с) Хвиля TA_1 характеризується найповільнішою швидкістю 983 м/с, що характерно для напрямку поширення, що лежить у площині bc (під кутом 45 градусів щодо осі b або c). Абсолютно найповільнішою із акустичних хвиль є TA_2 , яка має швидкість 526 м/с у разі поширення вздовж осей a або b . Хвилі LA і TA_1 виявляють слабку анізотропію їх швидкостей. Наприклад, швидкість хвилі TA_1 майже ізотропна для напрямків поширення, розташованих у площинах ac і ab . Те саме стосується хвилі LA, що поширюється в площинах ac і bc . З іншого боку, швидкість хвилі TA_2 характеризується більш високою анізотропією. Швидкості двох власних хвиль TA стають однаковими, коли вони поширюються вздовж осі c або вздовж бісектрис осей a і b . Як наслідок, ці напрямки можна розглядати як «акустичні осі» для хвиль TA.

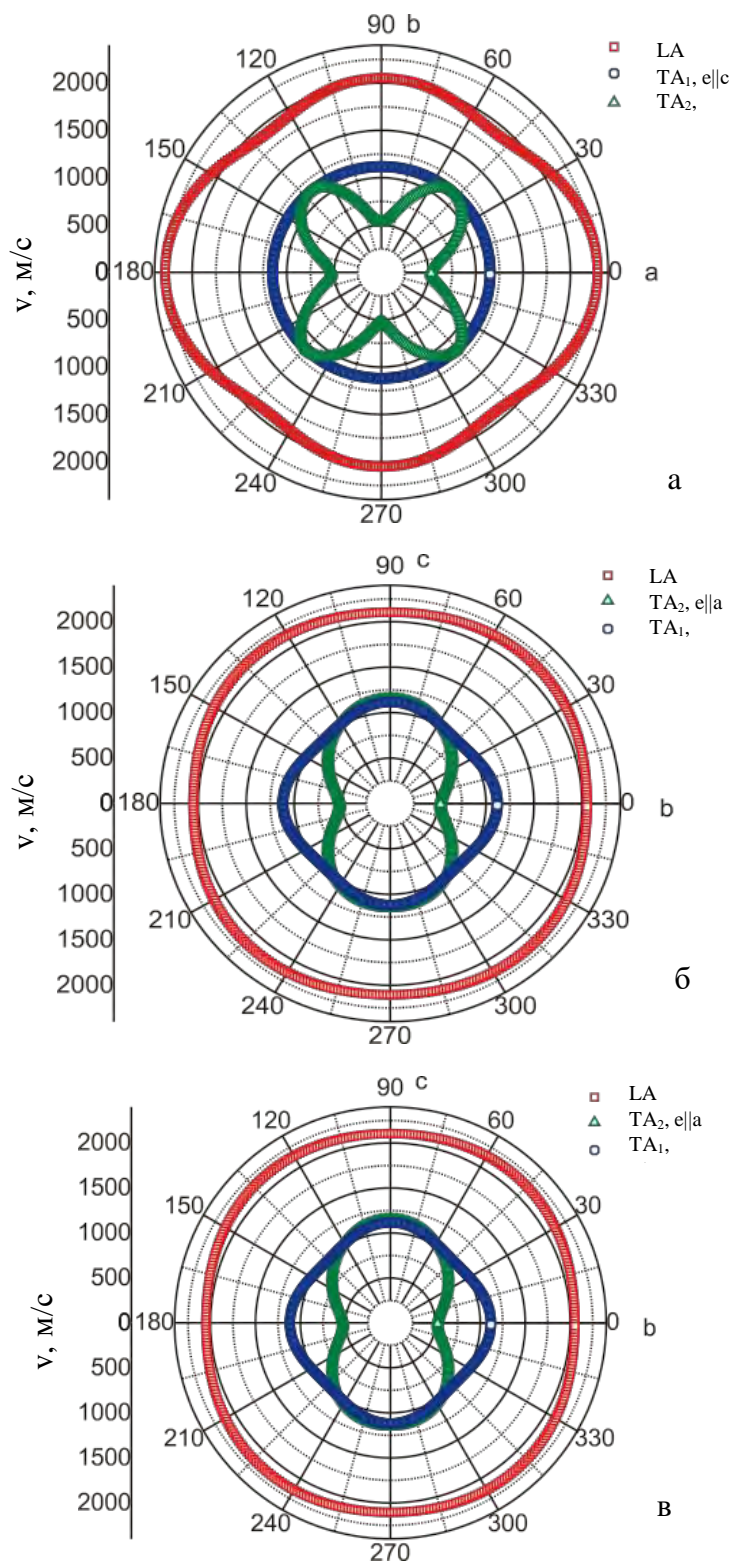


Рис. 3.21. Перетини поверхонь швидкостей акустичних хвиль кристалографічними площинами ab (а), ac (б) та bc (в) для кристалів TI_3PSe_4

Перерізи поверхонь швидкості акустичних хвиль головними кристалографічними площинами, які побудовано за розв'язками рівняння Крістофеля (рис. 3.21).

Таблиця 3.8. Коефіцієнти пружної жорсткості та податливості кристалів Ti_3PSe_4 .

$C_{ij}, 10^9 \text{ Н/м}^2$	$S_{km}, 10^{-12} \text{ м}^2/\text{Н}$
$C_{11} = 31.91 \pm 0.29$	$S_{11} = 43.23 \pm 7.95$
$C_{22} = 25.69 \pm 0.26$	$S_{22} = 59.67 \pm 0.76$
$C_{33} = 27.03 \pm 0.26$	$S_{33} = 59.02 \pm 12.73$
$C_{44} = 7.63 \pm 0.14$	$S_{44} = 131.16 \pm 1.63$
$C_{55} = 8.08 \pm 0.14$	$S_{55} = 123.74 \pm 0.47$
$C_{66} = 1.68 \pm 0.06$	$S_{66} = 562.51 \pm 0.65$
$C_{12} = 12.71 \pm 0.68$	$S_{12} = -12.46 \pm 2.45$
$C_{23} = 14.57 \pm 0.96$	$S_{23} = -25.69 \pm 3.18$
$C_{13} = 14.04 \pm 0.78$	$S_{13} = -15.74 \pm 10.06$

Кут відхилення потоку енергії акустичної хвилі від хвильової нормалі, знання якого відіграє важливу роль в акустооптичних пристроях, можна визначити за співвідношенням [161]:

$$\Delta_i = \arctan \frac{1}{v(\phi_i)} \frac{\partial v(\phi_i)}{\partial \phi_i} \quad (3.8)$$

Як видно з малюнку 3.22, кут відхилення потоку повздовжньої хвилі LA не надто великий. Він досягає свого найбільшого значення 18,4 градуса, у площині ab , коли хвильовий вектор спрямований під кутом 33 градуси відносно осі a . Те ж саме стосується поперечної хвилі TA_1 , якщо вона поширюється в площинах ab і ac , а виявляє більші кути відхилення в кристалографічній площині bc . Отже, кути відхилення дорівнюють відповідно 14.59 і 14.29 градусів, коли вектор акустичної хвилі нахилений на 23 або 66 градусів відносно осі b . Фактично він досягає 55.77 або 58.78 градусів, коли вектор акустичної хвилі нахилений до осі a на 16 або 76 градусів. Кут нахилу цієї хвилі, що поширюється в кристалографічних площинах ac і bc , набуває максимального значення при 40 град. Слід відзначити, що цей кут дорівнює нулю, коли акустичні хвилі поширюються уздовж основних кристалографічних напрямків.

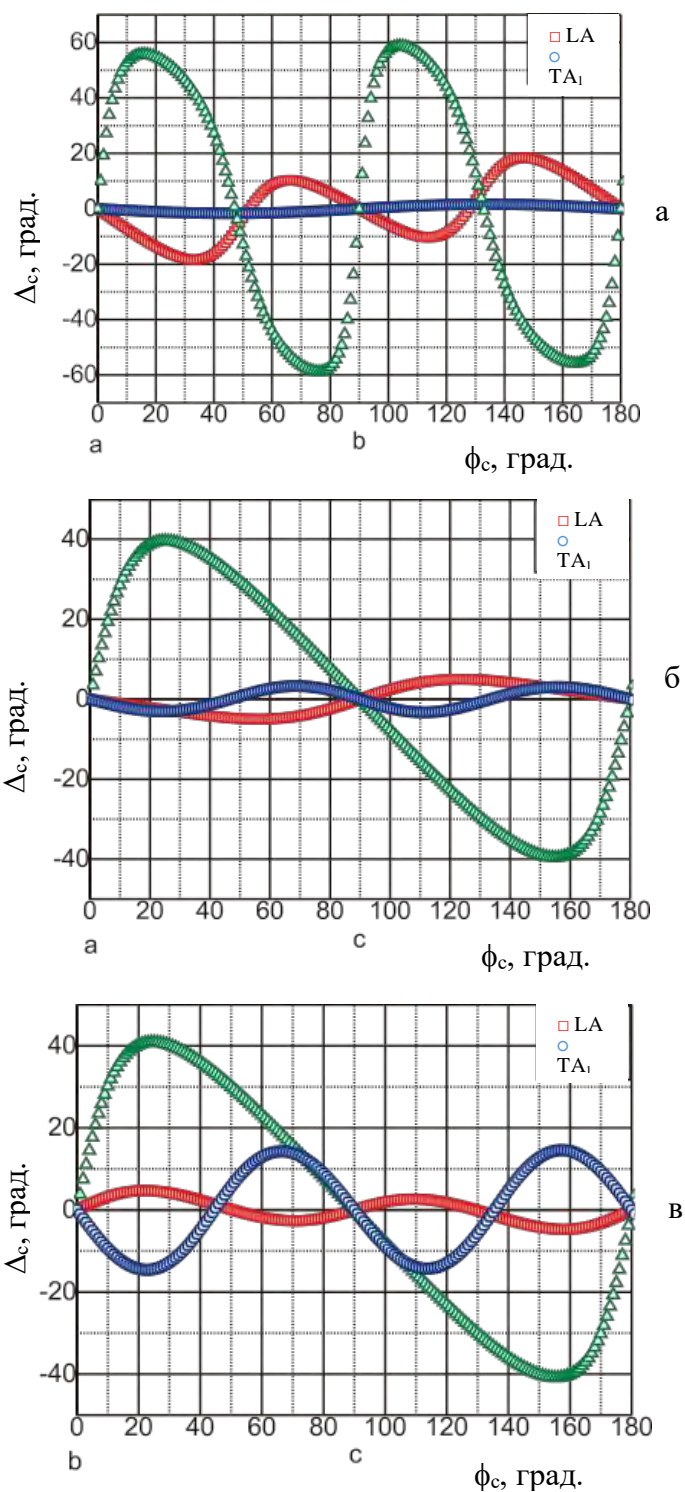


Рис. 3.22. Залежність кута зносу акустичної хвилі у площинах ab (а), ac (б) та bc (в) від напрямку поширення хвильового вектора для кристалів TI_3PSe_4

Таким чином, у результаті досліджень анізотропії швидкості звуку у кристалі TI_3PSe_4 розраховано повні матриці пружної жорсткості та податливості. Отримані порівняно низькі значення швидкостей поширення поперечних і повздовжніх

акустичних хвиль свідчать про можливість ефективного застосування кристала Tl_3PSe_4 в робочих елементах різних акустоптичних пристроїв.

Висновки до розділу III

1. Вперше методом GGA/PBE-D для кристалів TlInS_2 та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ в напрямку високосиметричних точок ЗБ розраховано дисперсійні криві фононів та парціальні густини фононних станів, власні вектори для деяких значень фононних частот та визначено їх симетрію. Виявлено, що у впорядкованому твердому розчині $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ спостерігається область динамічної нестабільності, яка сформована коливаннями атомів In та Se і обумовлена тим, що у зв'язку зі внесенням у структуру атомів селену порушується енергетична цілісність тетрадральної структури груп InS_4 , яка призводить до поліямності ефективного потенціалу, в якому відбувається рух іонів. Мала глибина локальних мінімумів цього потенціалу, а також резонансні явища є причиною динамічної нестабільності коливних станів у вказаному частотному інтервалі.

2. Проведено детальні дослідження спектрів раманівського розсіювання світла кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при найменшому досягнутому прояві фонон-фононної взаємодії (30 K), проаналізовано композиційну поведінку частот, півширин та інтегральних інтенсивностей фононних мод в інтервалі $0 < x \leq 0.25$. З'ясовано, що в низькочастотній області CPP спостерігається переважно одномодовий тип поведінки, водночас зі збільшенням вмісту атомів селену як у низькочастотній області (42, 64 та 82 cm^{-1}), так і у високочастотній області ($190\text{--}220 \text{ cm}^{-1}$) з'являються нові смуги, очевидно, пов'язані з коливаннями змішаних комплексів $\text{In}_4\text{S}(\text{Se})_{10}$, які можуть мати різну кількість ізовалентних атомів S та Se, утворюючи структури $\text{In}_4\text{S}_{10-y}\text{Se}_y$, де y – цілі числа від 1 до 9.

3. Використовуючи наближення умовно-деформованого стану та відповідність критеріям Борна, методом DFT-D + U розраховано значення тринадцяти незалежних пружних констант C_{ij} для кристалів TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ і за співвідношенням Крістофеля отримано значення поширення швидкостей звуку в площинах (001), (010) та (100), які порівняно з відомими експериментальними

даними для кристала TlInS_2 . Розраховано значення об'ємного модуля B , модуля Юнга E , модуля зсуву G , коефіцієнта Пуассона σ та співвідношення П'ю (B/G) кристала TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$.

4. З отриманих експериментальних значень швидкостей поширення акустичних хвиль у кристалі TlInSe_2 визначено всі ненульові коефіцієнти тензорів пружної жорсткості та пружної податливості і побудовано поперечні перерізи поверхонь швидкостей акустичних хвиль по основних кристалографічних площинах. Виявлено, що швидкості поперечних власних хвиль вздовж осей $[100]$, $[010]$ та $[001]$ є однаковими, а для окремих напрямків поширення акустичних хвиль спостерігається досить високе значення кута відхилення потоку енергії акустичної хвилі від хвильової нормалі.

5. Досліджено анізотропію швидкості звуку у кристалі Tl_3PSe_4 і розраховано повні матриці пружної жорсткості та податливості. Отримані порівняно низькі значення швидкостей поширення поперечних і повздовжніх акустичних хвиль свідчать про можливість ефективного застосування кристала Tl_3PSe_4 у робочих елементах різних акустооптичних пристроїв.

РОЗДІЛ IV. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ $A^{III}B^{III}C^{VI}$ ($A = Tl, B = In, Ga, C = S, Se$) В ОБЛАСТІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ.

4.1. Раманівська спектроскопія кристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ в області фазових переходів.

Аналіз композиційних залежностей частот, напівширин та інтегральних інтенсивності смуг РРС в монокристалах $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$), досліджених при температурі 30 К у конфігурації $Z(XX+XY)\bar{Z}$, приводився нами у підрозділі 3.2. Нижче ми наводимо експериментальні дані та аналіз температурної поведінки частот, напівширин та інтенсивностей оптичних мод кристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) [82, 117, 138-141, 145, 162, 163]. Відзначимо, що це може бути корисним для отримання додаткової інформації про характер сил та зв'язків у кристалічній решітці та їх змін під час структурних фазових переходів у твердих розчинах $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$.

Дослідження спектрів РРС у мікро- та макроконфігурації проведено за допомогою спектрометра Dilor XY 800, оснащеного CCD камерою. Інструментальна роздільна здатність була у всіх випадках краща за 2 см^{-1} . Для збудження використовувалися Ar^+ лазер ($\lambda = 488,0 \text{ нм}$ і $514,5 \text{ нм}$) та Kr^+ лазер ($\lambda = 647,1 \text{ нм}$). Спектри МРРС та РРС досліджувалися у конфігурації зворотного розсіювання від площини (001) в геометрії $Z(XX+XY)\bar{Z}$. Зразки були поміщені в кріостат, з'єднаний із системою контролю температури з точністю $\pm 0.01 \text{ К}$.

4.1.1. Кристал $TlInS_2$

Відзначимо, що раніше нами було досліджено РРС у кристалі $TlInS_2$ при збудженні Ar^+ -лазером з $\lambda = 514,5 \text{ нм}$ у температурному інтервалі 33–293 К [23]. Однак, там при фіксації спектрів РРС та їх аналізі виникали труднощі, пов'язані з різким зменшенням (на майже два порядки) величини реєструючого сигналу при температурних дослідженнях в області структурних фазових переходів. Тому, при дослідженні спектрів РРС необхідно було проаналізувати в інтервалі 33–293 К температурну залежність ширини забороненої зони кристала $TlInS_2$ для вибору

оптимальної довжини хвилі лазерного випромінювання для збудження раманівського розсіювання і, як наслідок, глибини раманівського зондування у зворотній геометрії розсіювання $d(\lambda)=1/2\alpha(\lambda)$. Це важливо і з огляду на те, що в кристалі TlInS_2 в інтервалі температур 196 – 216 К відбуваються послідовні фазові переходи.

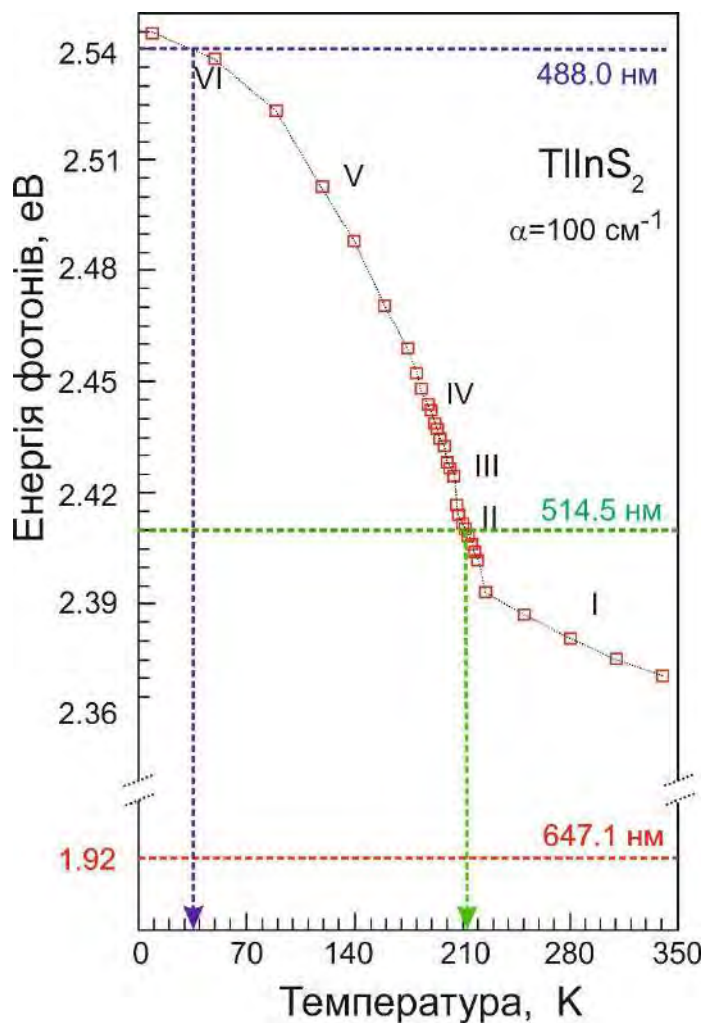


Рис. 4.1. Температурна залежність ширини забороненої зони кристала TlInS_2 (енергетичної щілини при постійному коефіцієнті поглинання $\alpha=100 \text{ cm}^{-1}$, (дані взяті зі статті Ебей і сп.[164]).

На рис. 4.1 наведено температурну залежність ширини забороненої зони кристала TlInS_2 (енергетичної щілини при постійному коефіцієнті поглинання $\alpha=100 \text{ cm}^{-1}$ [164]), та з аналізу якої видно, що у досліджуваному діапазоні температур виділяються три області, які потрібно враховувати :

1. $\lambda = 488.0$ нм Ar^+ лазера – область прозорості – розсіювання від об'єму кристала при 30-70 К і розсіювання з приповерхневої області кристала при 70-293 К;
2. $\lambda = 514.5$ нм Ar^+ лазера - область прозорості - розсіювання від об'єму кристала при 30-180 К і розсіювання з приповерхневої області кристала при 180-293 К;
3. $\lambda = 647.1$ нм Kr^+ лазера – область прозорості – розсіювання від об'єму кристала при 30-293 К.

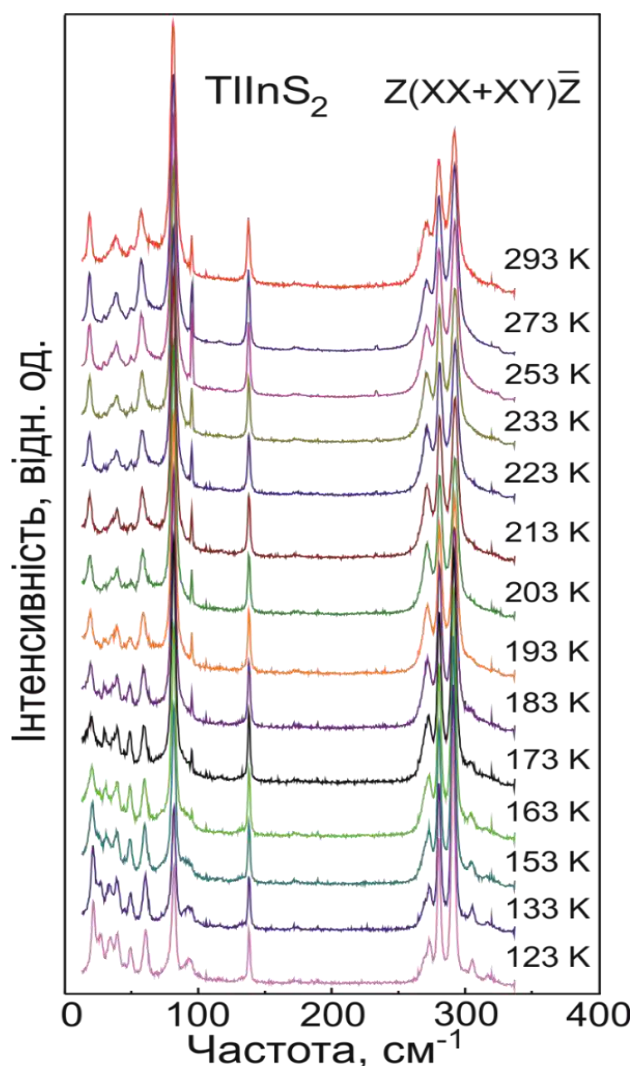


Рис. 4.2. Спектри мікроманівського розсіювання світла монокристала TlInS_2 в конфігурації $Z(\text{XX}+\text{XY})\bar{Z}$ при різних температурах при збудженні $\lambda = 647.1$ нм Kr^+ лазера.

Тут варто відзначити, що у деяких випадках при певних умовах збудження і температурах реалізовувалися умови резонансного РРС і збудження

фотолюмінесценції як у кристалі TlInS_2 , так і в монокристалах твердих розчинів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, що суттєво ускладнювало вивчення температурних залежностей частот, напівширин та інтегральних інтенсивності смуг РРС.

На рис. 4.2 показано спектри мікrorаманівського розсіювання світла монокристала TlInS_2 в конфігурації $Z(\text{XX}+\text{XY})\bar{Z}$ при різних температурах при збудженні $\lambda = 647.1$ нм Kr^+ лазера. Як вже зазначалося у підрозділах 1.1 та 3.3 дослідженням процесів раманівського розсіювання світла у кристалах TlInS_2 присвячено значну кількість експериментальних робіт, наприклад [33-36, 164-170], у деяких з яких проводився аналіз температурних залежностей частот, напівширин та інтегральних інтенсивності фононних смуг. Отримані нами експериментальні мікrorаманівські дані для кристалу TlInS_2 загалом узгоджуються з попередніми даними, тому детальний аналіз температурних залежностей частот, напівширин та інтегральних інтенсивності фононних смуг хоч він і проводився нами, однак представлятися не буде, а буде наводиться у наступних підрозділах для твердих розчинів.

4.1.2. Кристали $\text{TlIn}(\text{S}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$

У цьому підрозділі ми наводимо експериментальні дані раманівських досліджень для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$ і детальний аналіз температурної поведінки частот, напівширин та інтенсивностей оптичних фононів кристалу $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ [138].

Спектри раманівського розсіювання світла монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ було отримано в діапазон частот $16\text{--}350$ cm^{-1} у температурному інтервалі $30 \text{ K} \leq T \leq 293 \text{ K}$ (рис. 4.3 та 4.4). Кількість смуг та їх спектральні положення при $T = 30 \text{ K}$ і $T = 293 \text{ K}$ узгоджуються з літературними даними для кристалів TlInS_2 [33-36, 164-170] з урахуванням особливостей композиційного перетворення спектрів для твердих розчинів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, яке описано у підрозділі 3.2 та у роботі [139]. Експериментальні спектри монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ було проаналізовано методом розкладання на контури методом Лоренца та визначено

параметри смуг (частоти, напівширини та інтегральні інтенсивності). Приклад такого розкладання показаний на рис. 4.4.

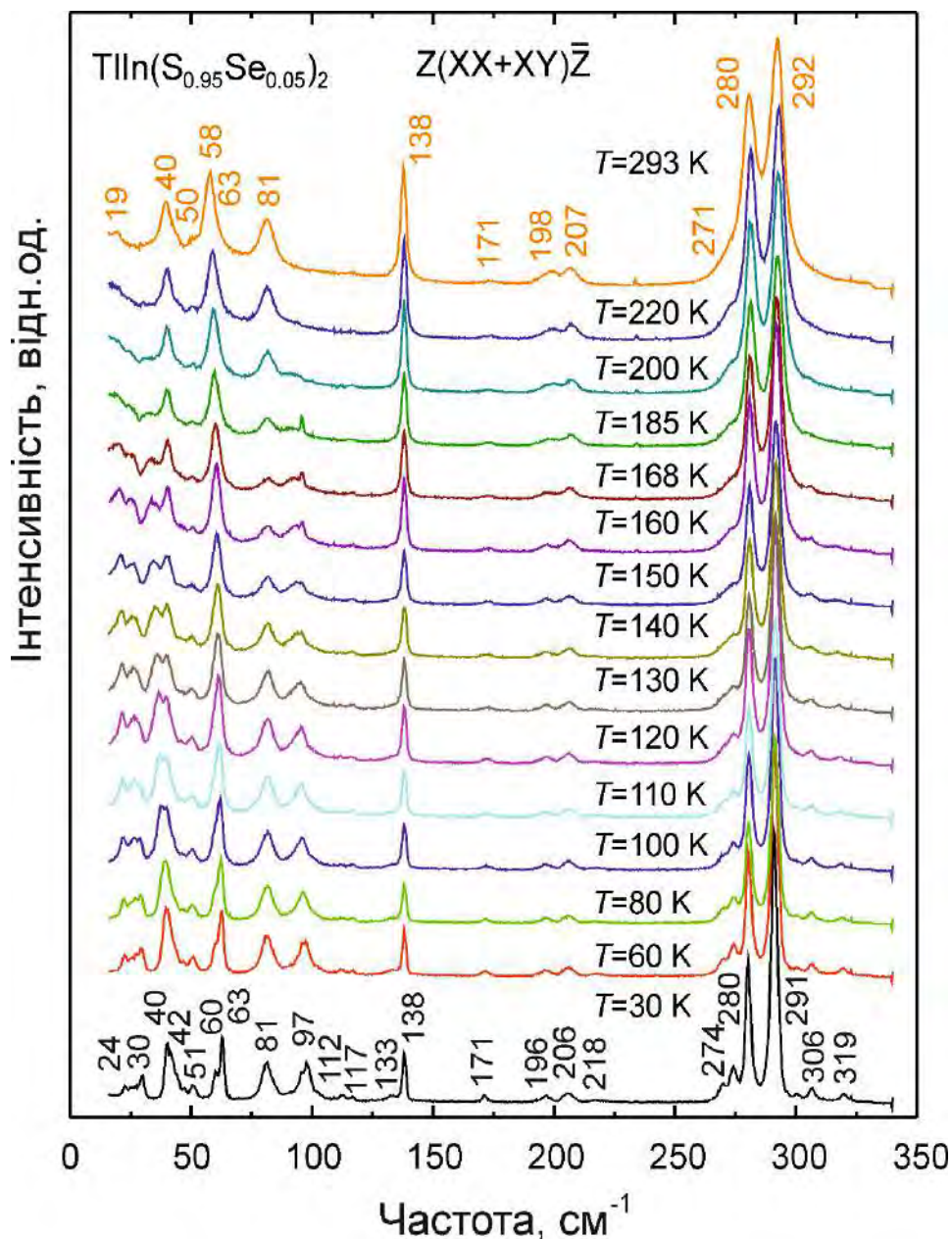


Рис. 4.3. Спектри раманівського розсіювання світла монокристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ в конфігурації $Z(\text{XX}+\text{XY})\bar{Z}$ при різних температурах.

Слід зазначити, що при зміні температури спостерігаються зміни спектрів $\text{TIIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$, які включають типові температурні залежності характеристик фононних смуг в кристалах (незначне зниження частоти, збільшення напівширини та інтегральної інтенсивності зі зростанням температури), а також зміни, зумовлені фазовими переходами. Останні спостерігаються в різних діапазонах частот, і включають істотне зниження частоти, значне збільшення напівширини та

перерозподіл інтенсивності декількох смуг, а також різке спектральне перетворення з температурою, що обумовлено зміною числа активних мод оптичних фононів.

Як видно з рис. 4.3, трансформація спектрів спостерігається в низько-частотному діапазоні $16\text{--}100\text{ см}^{-1}$, а також у високочастотних діапазонах $190\text{--}220\text{ см}^{-1}$ та $270\text{--}320\text{ см}^{-1}$.

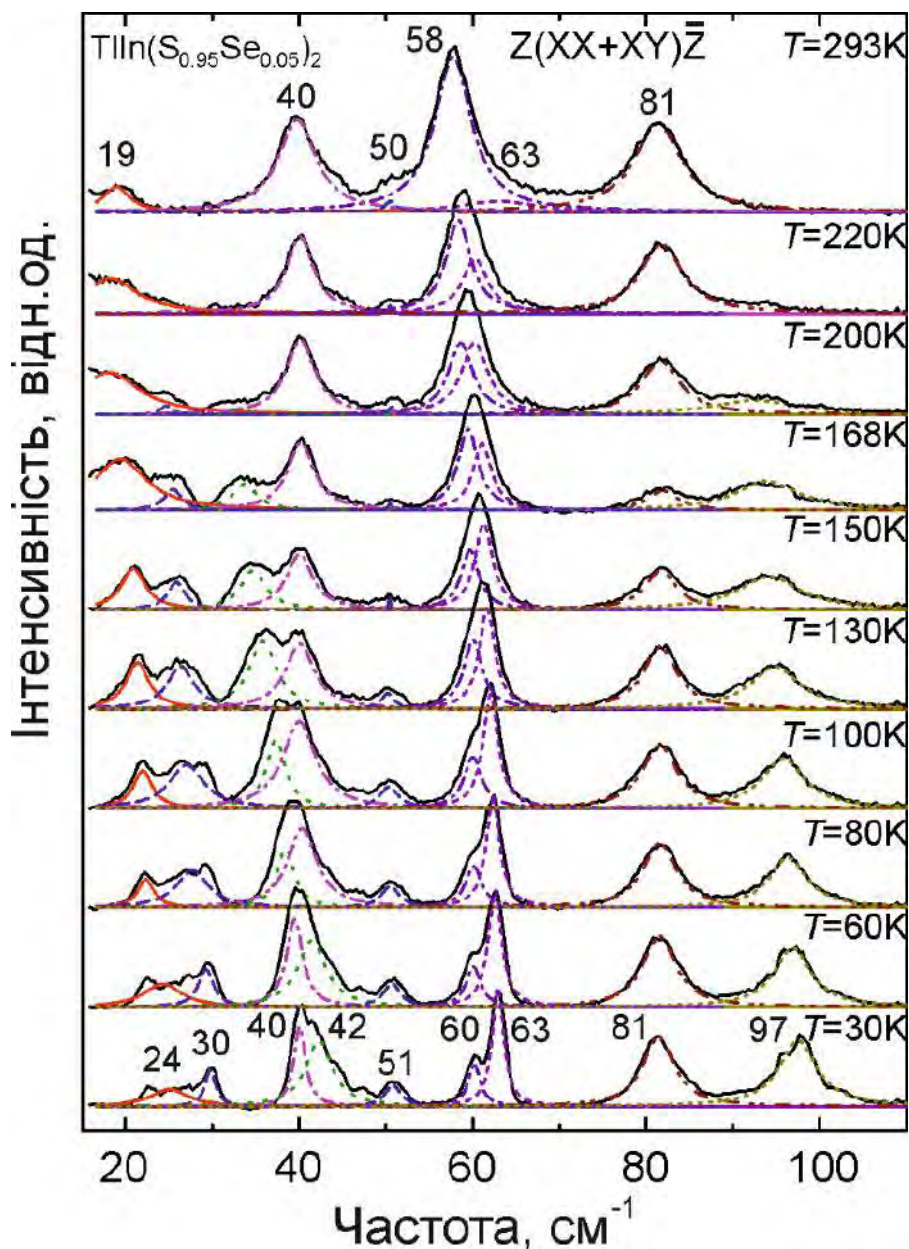


Рис. 4.4. Спектри РРС монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ в діапазоні частот $16\text{--}110\text{ см}^{-1}$ в температурному інтервалі $30\text{--}293\text{ K}$ та розклади на контури методом Лоренца.

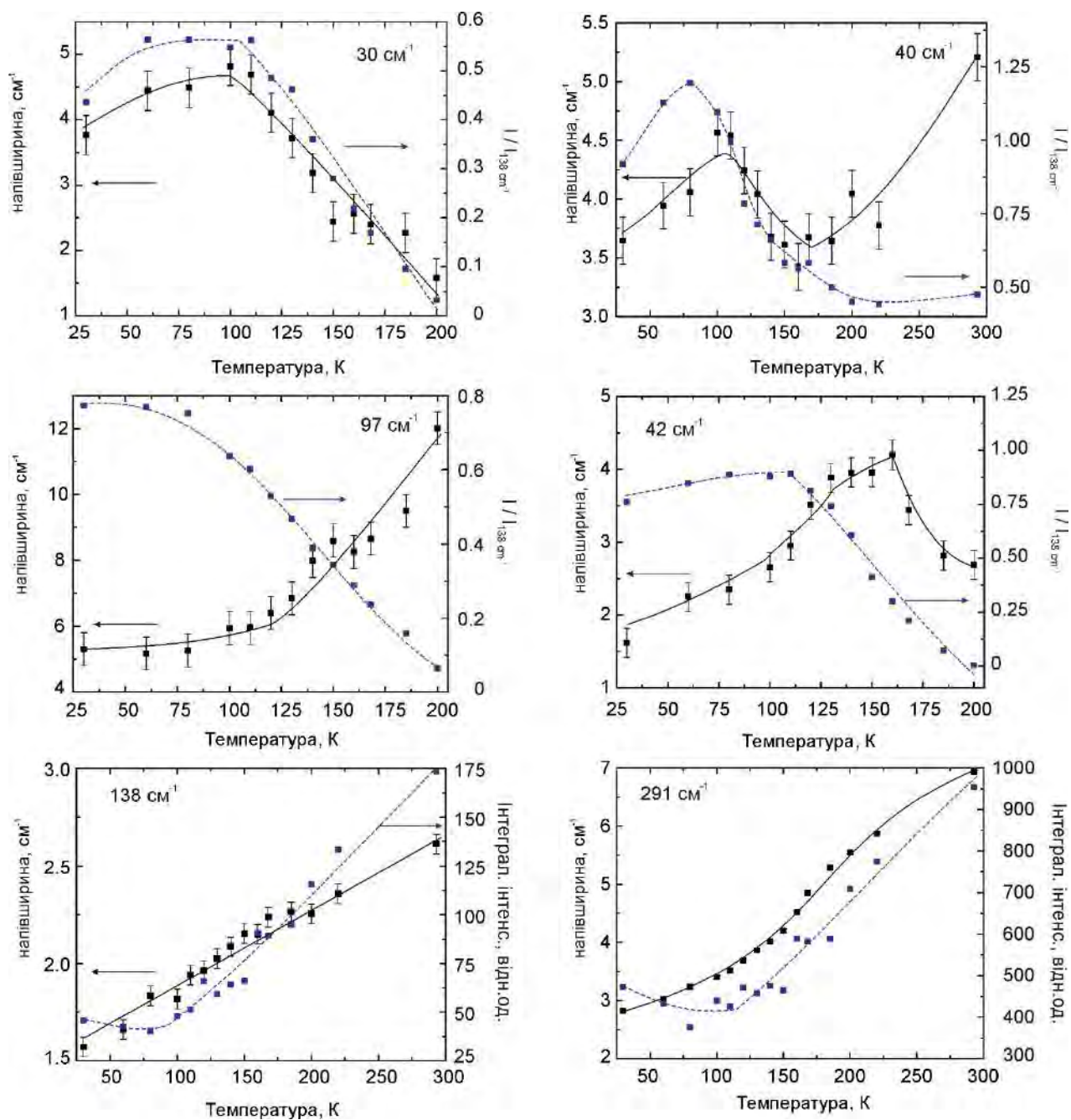


Рис. 4.5. Температурні залежності напівширини, нормалізованих інтенсивностей смуг РРС при 30 см^{-1} , 40 см^{-1} , 42 см^{-1} , та 97 см^{-1} ($T=30\text{ К}$), а також інтегральних інтенсивностей при 138 см^{-1} , 291 см^{-1} ($T=30\text{ К}$) кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$.

У низькочастотному діапазоні $16\text{--}50\text{ см}^{-1}$ відбувається складне перетворення спектрів при зміні температури (рис. 4.3 і 4.4). Зокрема, смуга при 24 см^{-1} ($T=30\text{ К}$) зсувається вниз до 19 см^{-1} ($T=293\text{ К}$), тоді як коливання при 30 см^{-1} ($T=30\text{ К}$) не фіксується при підвищенні температури до 293 К . Зауважимо, що детальний аналіз напівширини й інтенсивності смуг на ділянці найнижчих частот в інтервалі

температур 180-220 К ускладнений релеевським розсіюванням, інтенсивність якого зростає при наближенні до цього температурного інтервалу.

Перебудова смуг 40 см^{-1} і 42 см^{-1} має складний характер. Як видно з рис. 4.3 і 4.4, при $T = 30\text{ К}$ реєструються дві смуги при 40 см^{-1} і 42 см^{-1} . Їх інтенсивність зростає з температурою і приблизно рівна при $T = 100\text{ К}$.

Слід зазначити важливість аналізу спектрів, отриманих при в інтервалі температур $60\div 80\text{ К}$. Порівняння інтенсивностей цих смуг дозволяє зробити висновок, що, очевидно, спектральне положення смуги при 40 см^{-1} ($T = 30\text{ К}$) залишається практично незмінним, тоді як частота іншої смуги 42 см^{-1} ($T = 30\text{ К}$) зменшується. З подальшим підвищенням температури інтенсивність останньої смуги зменшується, а її напівширина зростає (рис. 4.5). А при $T = 220\text{ К}$ ця смуга вже відсутня в спектрі. Що стосується іншої смуги при 40 см^{-1} ($T = 30\text{ К}$), її спектральне положення залишається незмінним до кімнатної температури.

Що стосується температурної поведінки смуг РРС кристалів TlInS_2 в діапазоні $38\text{-}50\text{ см}^{-1}$, то існують дві точки зору [33, 34, 170]. За даними роботи [170], положення високочастотної смуги 48.7 см^{-1} при 77 К не змінюється при зміні температури, і не реєструється при 218 К , тоді як положення низькочастотної смуги (38.8 см^{-1} при $T = 77\text{ К}$) збільшується $\partial\nu/\partial T = 6.4 \times 10^{-3}\text{ см}^{-1}/\text{К}$, а частота коливання при 45.2 см^{-1} ($T = 77\text{ К}$) зменшується до 41.5 см^{-1} . У попередніх публікаціях [33, 34] повідомлялося про дещо іншу поведінку трансформації коливних смуг. Автори [34] стверджують, що поведінка смуги при 42 см^{-1} ($T = 12\text{ К}$) має характер м'якої моди. Цей висновок був зроблений з температурної поведінки частоти смуги та напівширини. Частота смуги 42 см^{-1} ($T = 12\text{ К}$) є найбільш залежною від температури порівняно з іншими низькочастотними коливаннями. Детальний аналіз температурних залежностей коливних спектрів кристалів TlInS_2 [33] виявив дві смуги при 24 см^{-1} та 42 см^{-1} ($T = 22\text{ К}$) у конфігурації розсіювання $Z(YX)Y$, які мають характер м'якої моди, що взаємодіють з жорсткими модами [33]. Слід зазначити, що, на думку цих авторів, коливання при 39 см^{-1} та 42 см^{-1} ($T = 10\text{ К}$) взаємодіють при температурах нижче $T = 100\text{ К}$ [33].

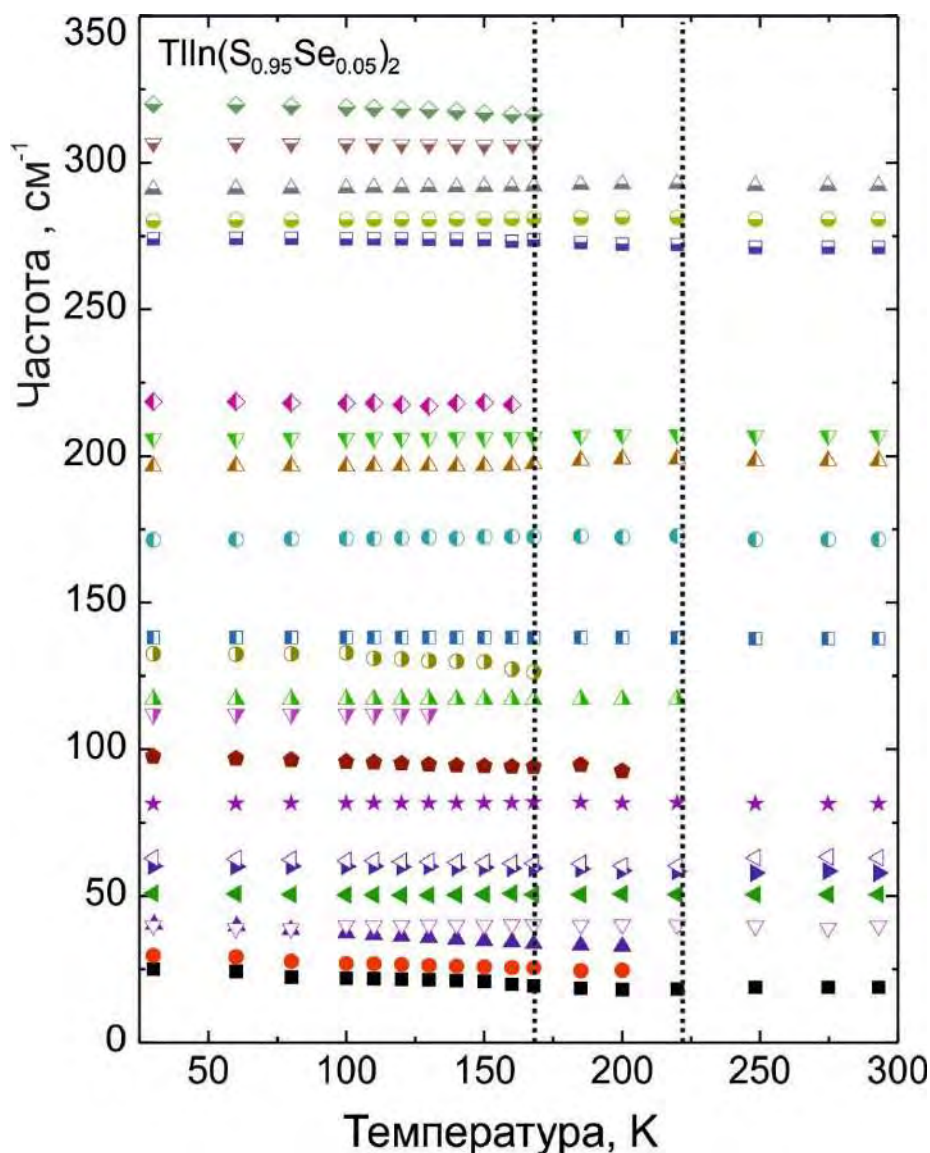


Рис. 4.6. Температурні залежності частот оптичних фононів кристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$.

Температурні зміни також спостерігаються для інших спектральних інтервалів спектру $\text{TIIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ (рис. 4.3 і 4.6). Зокрема, смуга при 97 cm^{-1} не фіксується при 200 K . Коливання при 218 cm^{-1} не спостерігається при температурах вище 160 K , тоді як смуги 133 cm^{-1} , 306 cm^{-1} і 319 cm^{-1} зникають вище 168 K , що, найбільш ймовірно, також може бути пов'язано з їх слабкою інтенсивністю.

Для інших трансляційних та "міжмолекулярних" мод монокристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ при підвищенні температури спостерігається уширення ліній та збільшення інтегральної інтенсивності (рис. 4.5), а також незначне зниження частоти (рис. 4.3 та рис. 4.6), що зумовлено ангармонічністю коливань ґратки та

зміною об'єму кристалу з ростом температури, подібно до шаруватих кристалів InS [171] та TlInS_2 [35].

У попередніх дослідженнях неполяризованих спектрів РРС кристалів TlInS_2 в інтервалі температур 10–300 К показано, що для всіх коливань, за винятком мод 280.9 см^{-1} та 292.3 см^{-1} , частоти зменшуються з температурою [35].

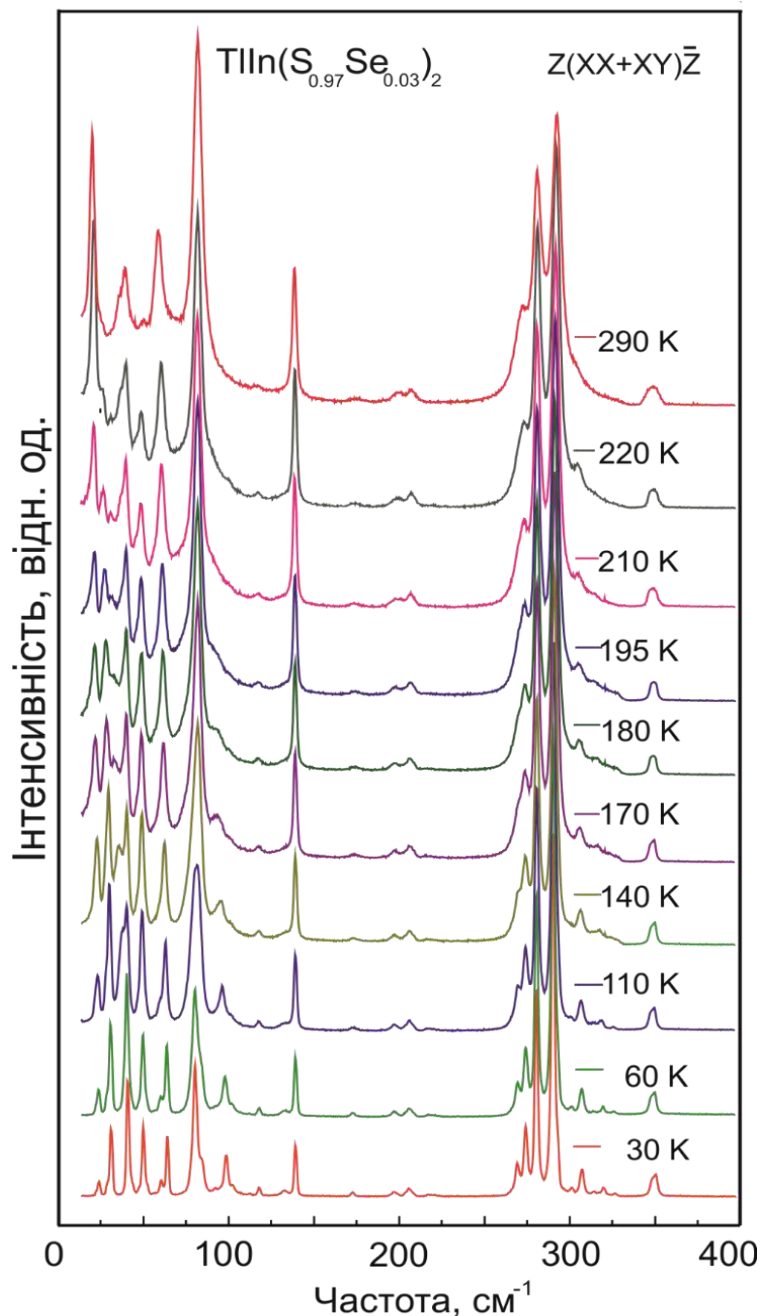


Рис. 4.7. Спектри раманівського розсіювання світла монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_2$ в конфігурації $Z(\text{XX}+\text{XY})\bar{Z}$ при різних температурах

Зауважимо, що наші спектроскопічні дослідження еліпсометрії та вимірювання діелектричної проникності монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ [121] дали

нам змогу зробити висновок про існування фазових переходів у кристалі $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ у діапазоні температур 170–220 К, що буде детально описано у наступному підрозділі. Як видно з рис. 4.3, рис. 4.5 та вище наведеного аналізу, саме в цьому інтервалі температур відбувається перебудова спектрів РРС кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$.

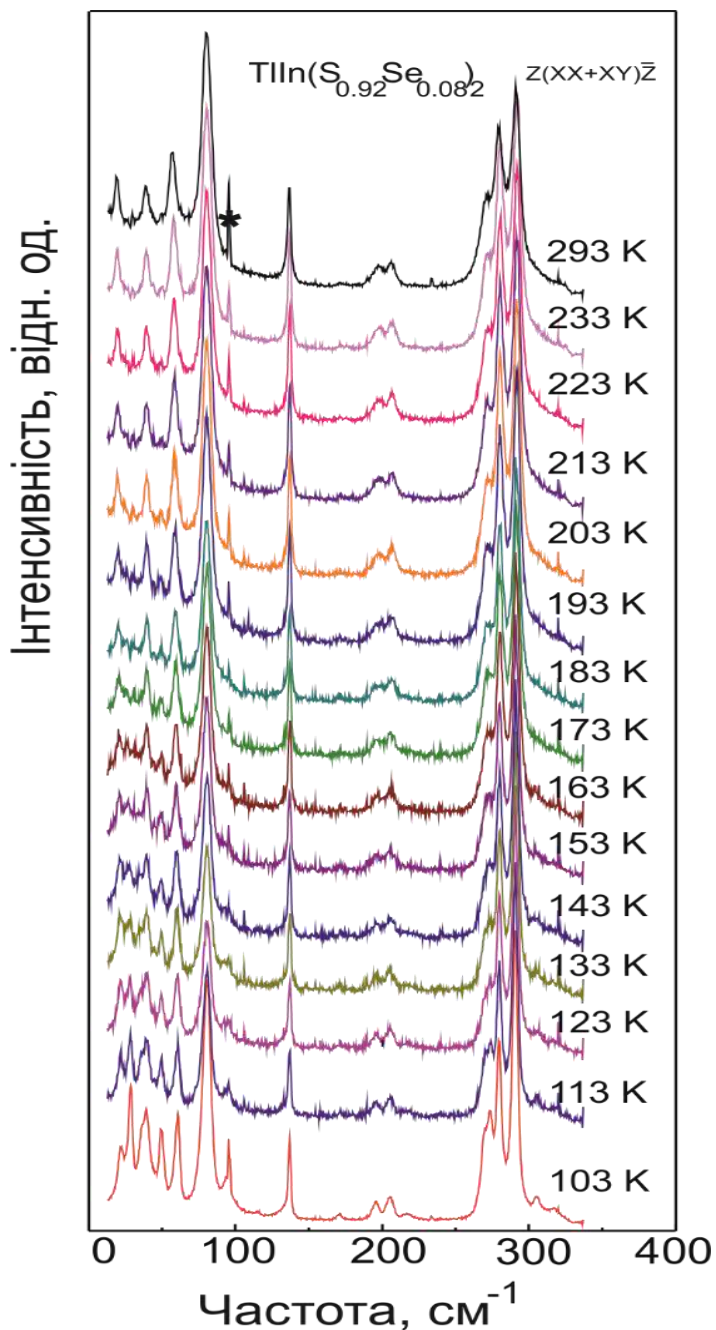


Рис. 4.8. Спектри мікрораманівського розсіювання світла монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$ в конфігурації $Z(\text{XX}+\text{XY})\bar{Z}$ при різних температурах.

Таким чином, температурні дослідження частот, напівширин та інтегральної інтенсивності раманівських мод кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ вказують на те, що зміни у діапазоні температур фазових переходів аналогічні тим, що спостерігаються різними дослідницькими групами авторів для кристалів TlInS_2 [33-35]. Отже, на нашу думку, монокристали $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ можуть характеризуватися послідовністю фазових переходів, подібних до TlInS_2 , а не точкою типу Ліфшиця на (x, T) фазовій діаграмі кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$, тобто при $x = 0.05$, як зазначено в роботах [3–5].

Отже, в результаті проведених досліджень вивчено температурну поведінку параметрів активних у раманівському розсіюванні світла оптичних фононів (напівширини, інтенсивності та частоти). Показано, що при зміні температури у $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ спостерігається складне перетворення низькочастотного спектрального діапазону $16\text{-}50\text{ см}^{-1}$. Дві смуги 24 см^{-1} та 42 см^{-1} (при $T = 30\text{ К}$) мають найбільш виражену температурну залежність у діапазоні температур $30\text{ К} \leq T \leq 200\text{ К}$ порівняно з іншими низькочастотними смугами. При температурі вище 168 К кількість мод у спектрах зменшується, що пов'язано з існуванням структурних фазових переходів: смуги на 30 см^{-1} , 42 см^{-1} і 97 см^{-1} зникають при $T > 200\text{ К}$, тоді як смуги на 132 см^{-1} , 218 см^{-1} , 306 см^{-1} і 319 см^{-1} не спостерігаються вище 160 К , що, однак, може бути пов'язано також з їх низькою інтенсивністю.

Тут, на рис. 4.7 та 4.8 також представлено спектри РРС та МРРС кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_2$ та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$ в конфігурації $Z(\text{XX}+\text{XY})\bar{Z}$ при різних температурах, для яких теж був проведений аналіз температурних залежностей частот, півширин та інтегральних інтенсивностей фононних мод і які виявляють подібні до описаних вище тенденції.

4.1.3. Кристали $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$

У цьому підрозділі ми наведемо експериментальні раманівські дані та аналіз температурної поведінки частот, напівширин та інтенсивностей фононних смуг кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) [82, 140].

Спектри раманівського розсіювання світла монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ було отримано в діапазоні частот $16\text{--}350\text{ cm}^{-1}$ у температурному інтервалі $30\text{ K} \leq T \leq 293\text{ K}$ (рис. 4.9 та 4.10). Кількість смуг та їх спектральні положення при $T = 30\text{ K}$ і $T = 293\text{ K}$ узгоджуються з літературними даними для кристалів TlInS_2 [33-36, 167-172] з урахуванням відомих особливостей композиційного перетворення спектрів для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ [138] та твердих розчинів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ [82, 139]. Експериментальні спектри монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) було проаналізовано методом розкладання на контури методом Лоренца та визначено параметри смуг (частоти, напівширини та інтегральні інтенсивності). Приклад такого розкладання показаний на рис.4.10.

Слід зазначити, що при зміні температури спостерігаються зміни спектрів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$), аналогічні до $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ [138] та TlInS_2 [33, 34, 170], які включають типові температурні залежності характеристик фононних смуг в кристалах (зниження частоти, збільшення напівширини та інтегральної інтенсивності зі зростанням температури (рис. 4.11)), а також зміни, зумовлені фазовими переходами. Останні спостерігаються в різних діапазонах частот, і включають істотне зниження частоти, значне збільшення напівширини та перерозподіл інтенсивності декількох смуг, а також різке спектральне перетворення з температурою, що обумовлено зміною числа активних мод оптичних фононів (рис. 4.12-4.14).

Як видно з рис. 4.9, трансформація спектрів спостерігається в низькочастотному діапазоні $16\text{--}100\text{ cm}^{-1}$, а також у високочастотних діапазонах $190\text{--}220\text{ cm}^{-1}$ та $270\text{--}320\text{ cm}^{-1}$ для всіх трьох кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$.

У низькочастотному діапазоні $16\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ відбувається складне перетворення спектрів при зміні температури (рис. 4.9 і 4.10), що, очевидно, зумовлене в першу чергу структурними фазовими переходами. Нами було встановлено, що для всіх кристалів твердих розчинів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) найбільш залежними від температури є смуги 28 cm^{-1} та 42 cm^{-1} ($T = 30\text{ K}$) для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$ та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$, а також 28 cm^{-1} та 43 cm^{-1} ($T = 30\text{ K}$) для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$. Перебудова

смуг, які близько розташовані 39 см^{-1} і 42 см^{-1} ($\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$ та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$), а також 38 см^{-1} і 43 см^{-1} ($\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$) має складний характер. Як видно з рис. 4.9 і 4.10, особливо розклавши на лоренцівські контури, при $T = 30 \text{ K}$ реєструються дві окремі смуги, інтенсивність яких зростає з температурою і при $T = 100 \text{ K}$ приблизно рівна.

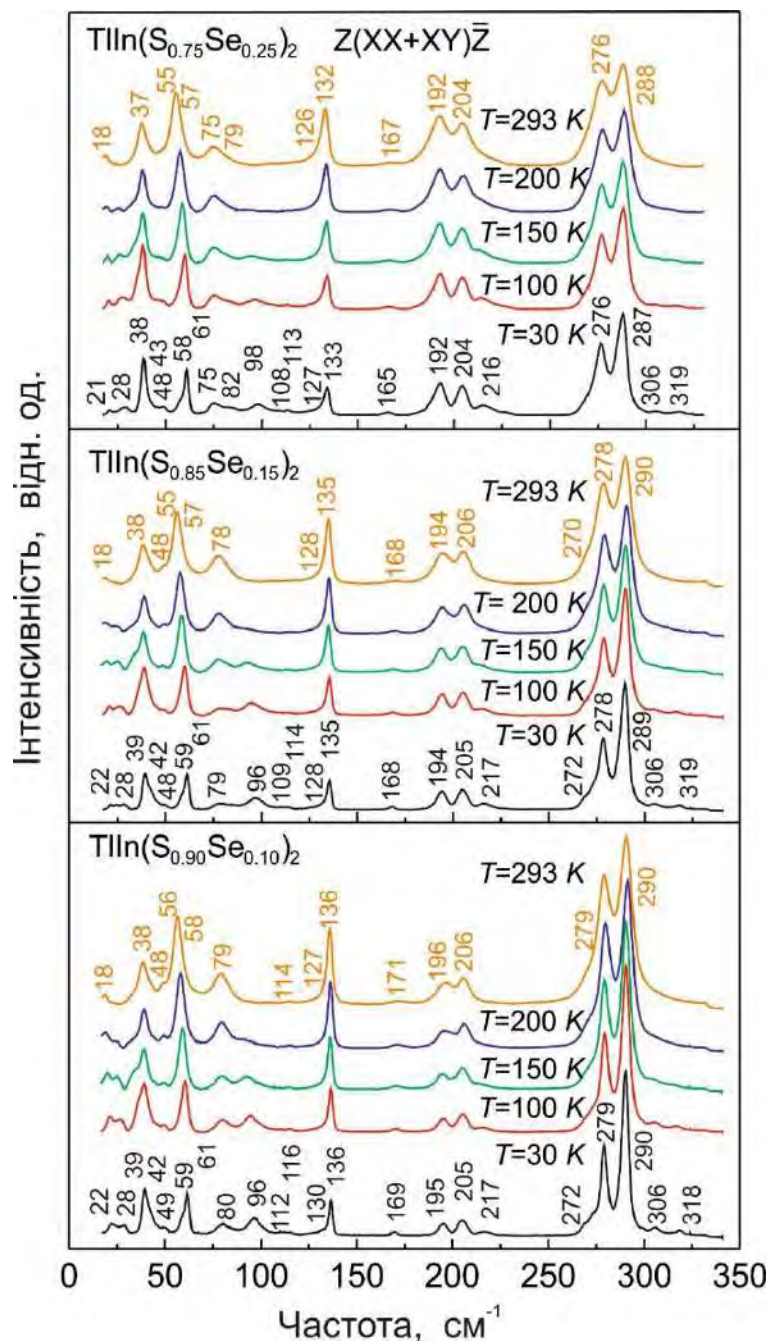


Рис. 4.9. Спектри раманівського розсіювання світла монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0.01 \leq x \leq 0.25$) в конфігурації $Z(\text{XX}+\text{XY})\bar{Z}$ при різних температурах.

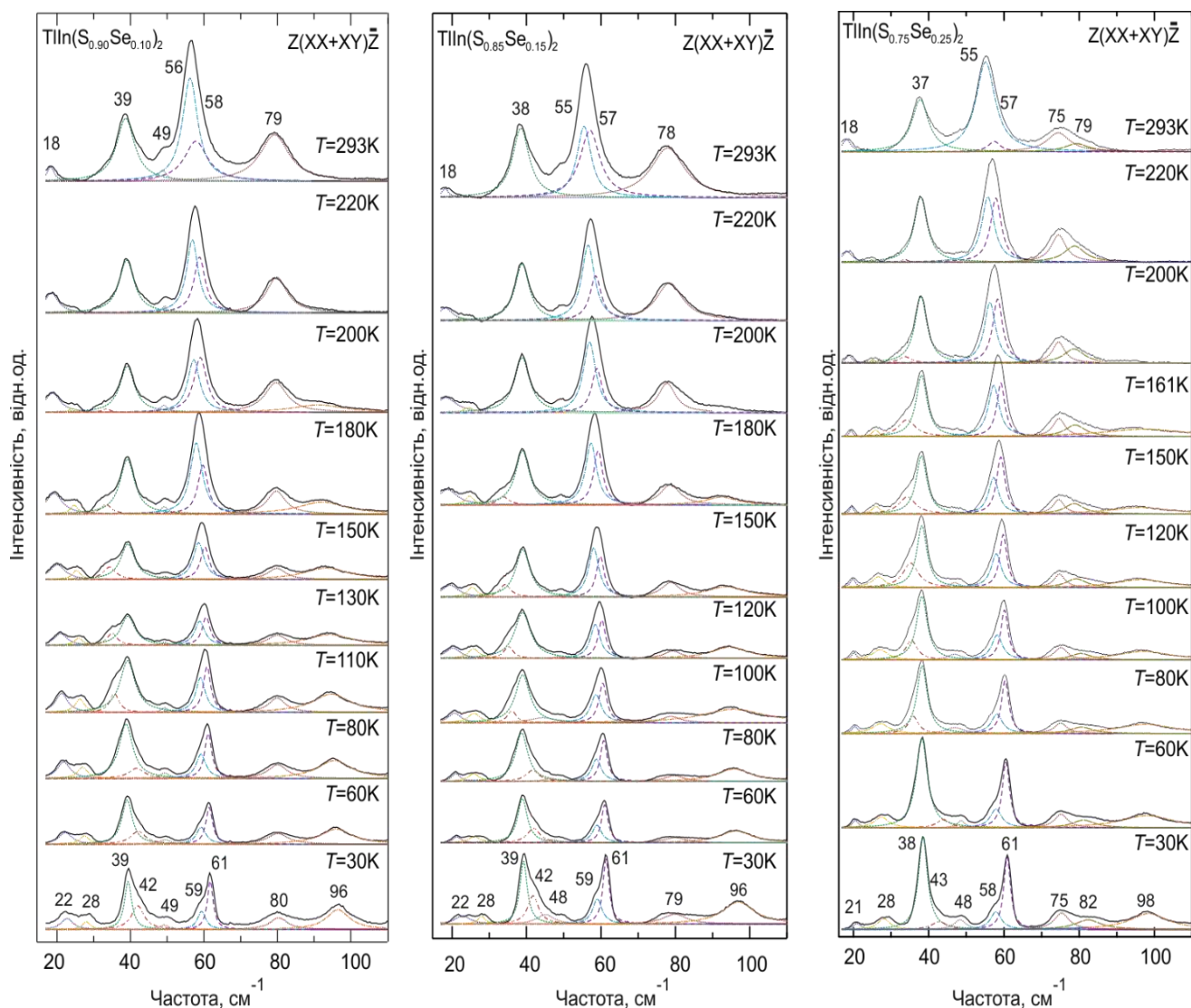


Рис. 4.10. Спектри РРС монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) у діапазоні частот $16\text{--}110 \text{ cm}^{-1}$ в температурному інтервалі $30\text{--}293 \text{ K}$ та розклади на контури методом Лоренца.

Нагадаємо, що автори [165] стверджують, що поведінка смуги кристала TlInS_2 при 42 cm^{-1} ($T = 12 \text{ K}$) має характер м'якої моди. Цей висновок був зроблений з температурної поведінки частоти смуги та напівширини. Частота смуги 42 cm^{-1} ($T = 12 \text{ K}$) є найбільш залежною від температури, порівняно з іншими низькочастотними коливаннями. Детальний аналіз температурних залежностей коливних спектрів кристалів TlInS_2 [33] виявив дві смуги при 24 cm^{-1} та 42 cm^{-1} ($T = 22 \text{ K}$) у конфігурації розсіювання $Z(\text{YX})\text{Y}$, які мають характер м'якої моди, що взаємодіють з жорсткими модами [33]. Слід зазначити, що, на думку цих авторів,

коливання при 39 см^{-1} та 42 см^{-1} ($T = 10 \text{ К}$) взаємодіють при температурах нижче $T = 100 \text{ К}$ [33].

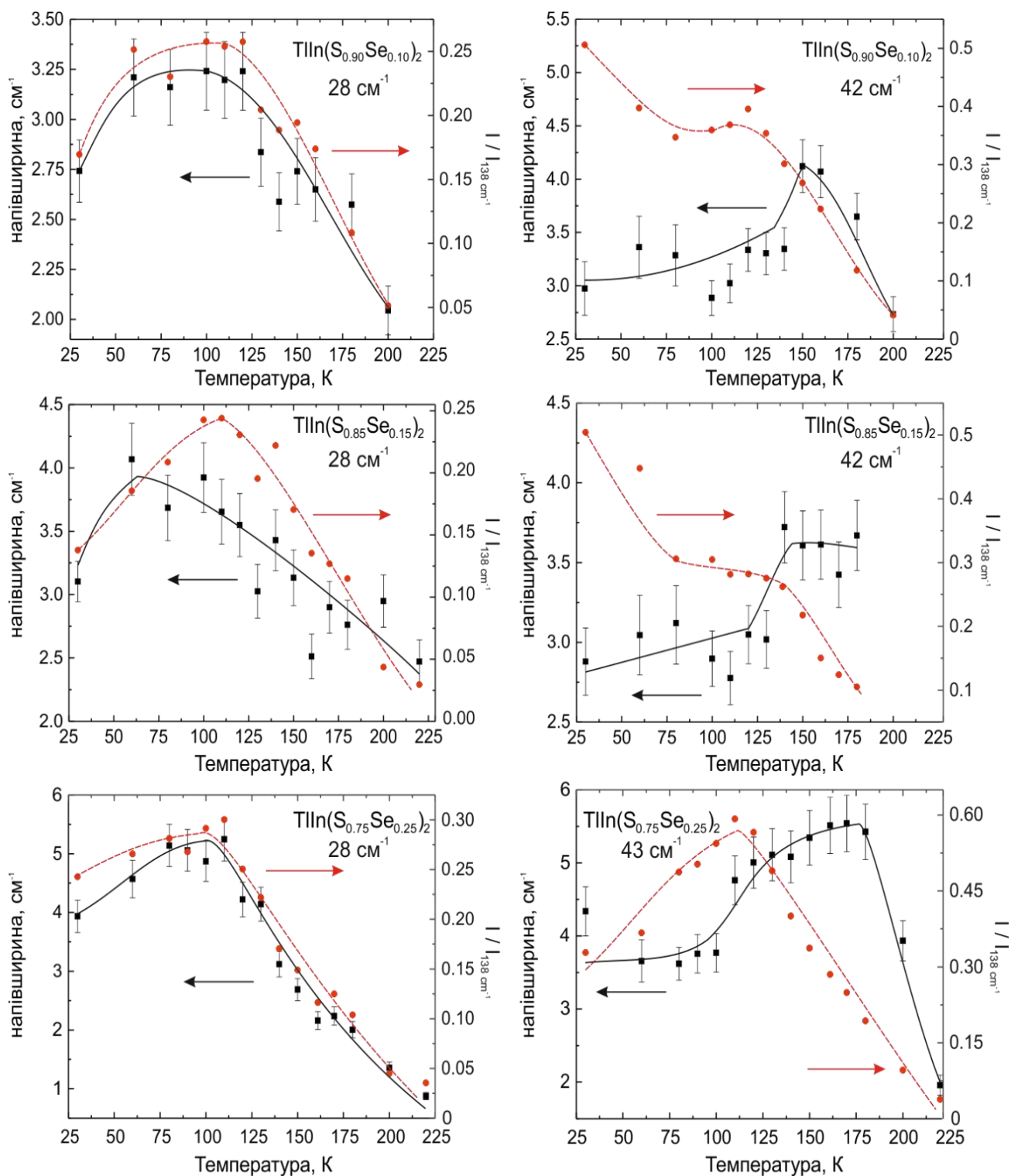


Рис. 4.11. Температурні залежності напівширин та нормалізованих інтенсивностей низькочастотних (28 см^{-1} , 42 см^{-1}) смуг РРС монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$).

Необхідно відмітити, що нами у попередньому підрозділі обговорено температурну поведінку смуг РРС кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ [138]. У низькочастотній області нами також зафіксовано схожу температурну поведінку та "кросинг смуг", що було пов'язано зі структурними фаховими переходами.

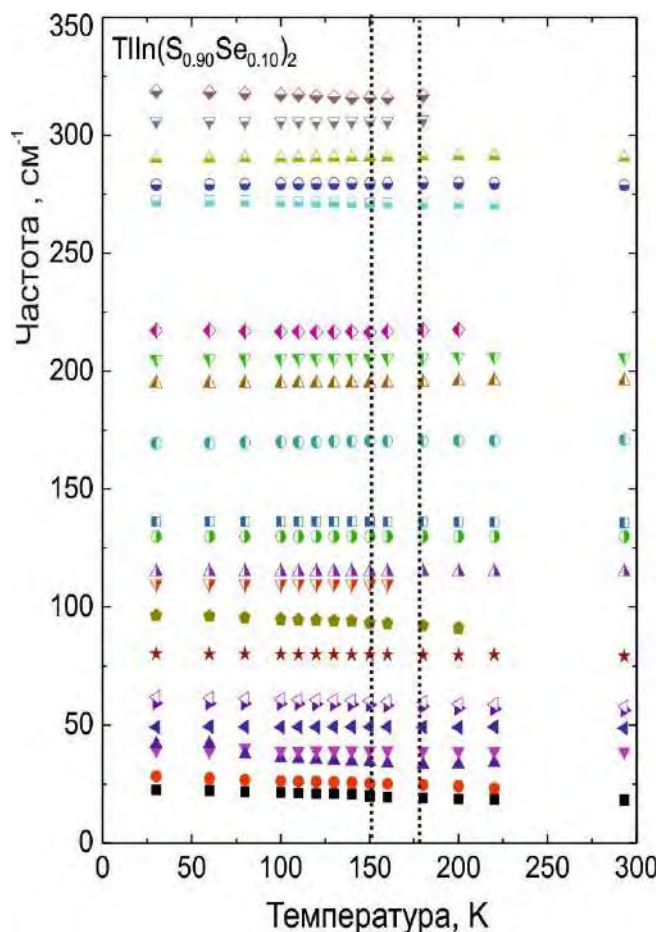


Рис. 4.12. Температурні залежності частот кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$.

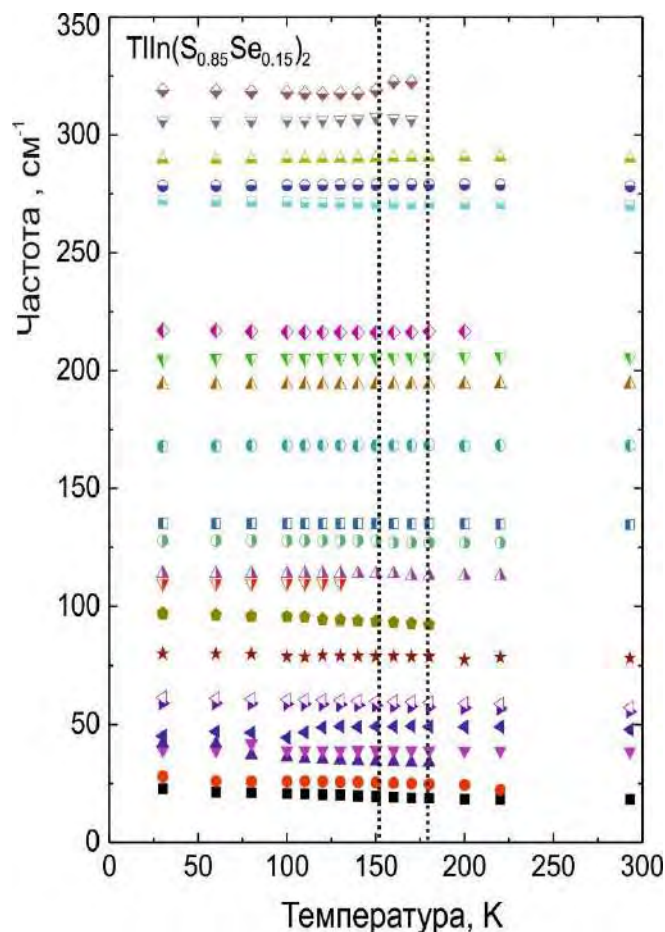


Рис. 4.13. Температурні залежності частот кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$.

Для інших трансляційних та "міжмолекулярних" мод монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0.10 \leq x \leq 0.25$) при підвищенні температури спостерігається уширення ліній та збільшення інтегральної інтенсивності, а також, як і для кристалів з $0 \leq x \leq 0.08$, незначне зниження частоти (рис. 4.9 та рис. 4.10), що зумовлено ангармонічністю коливань ґратки та зміною об'єму кристалу з ростом температури, подібно до шаруватих кристалів InS [171] та TlInS_2 [35].

Отже, в результаті проведених досліджень вивчено температурну поведінку параметрів активних у раманівському розсіюванні світла оптичних фононів (напівширини, інтенсивності та частоти). Показано, що при зміні температури

спостерігається складне перетворення низькочастотного спектрального діапазону $16\text{-}50\text{ cm}^{-1}$.

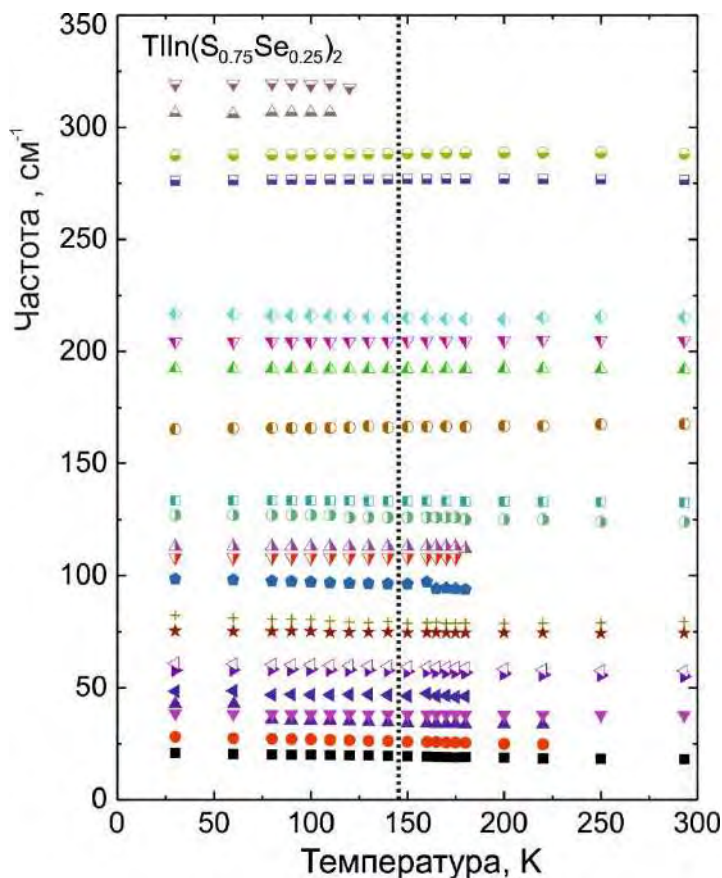


Рис. 4.14. Температурні залежності частот оптичних фононів кристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$.

Таким чином, температурні дослідження частот, напівширин та інтегральних інтенсивностей раманівських мод кристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) вказують на те, що зміни у певному діапазоні температур пов'язані з послідовними структурними фазовими переходами, а не з точкою типу Ліфшиця на (x, T) фазовій діаграмі при $x \approx 0.05$, як зазначено в роботах [3–5].

4.2. Спектроелісометричні дослідження кристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в області температур 130-293 К

Нижче представлено результати низькотемпературних спектроелісометричних досліджень, температурну поведінку діелектричних функцій та аналіз спектральної залежності другої похідної діелектричної проникності та амплітуди (A_i), енергії критичних точок (E_{icp}), параметру уширення (Γ_i) і фазового кута (φ_i) при

різних температурах, в тому числі в області фазових переходів кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x=0, 0.05, 0.08, 0.25$). Результати опубліковано у роботах [120-127]. Зазначимо, що у підрозділі 1.2 описано методику еліпсометричних досліджень, результати та їх аналіз для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ тих же зразків при температурі 293 К подано у підрозділі 2.3.

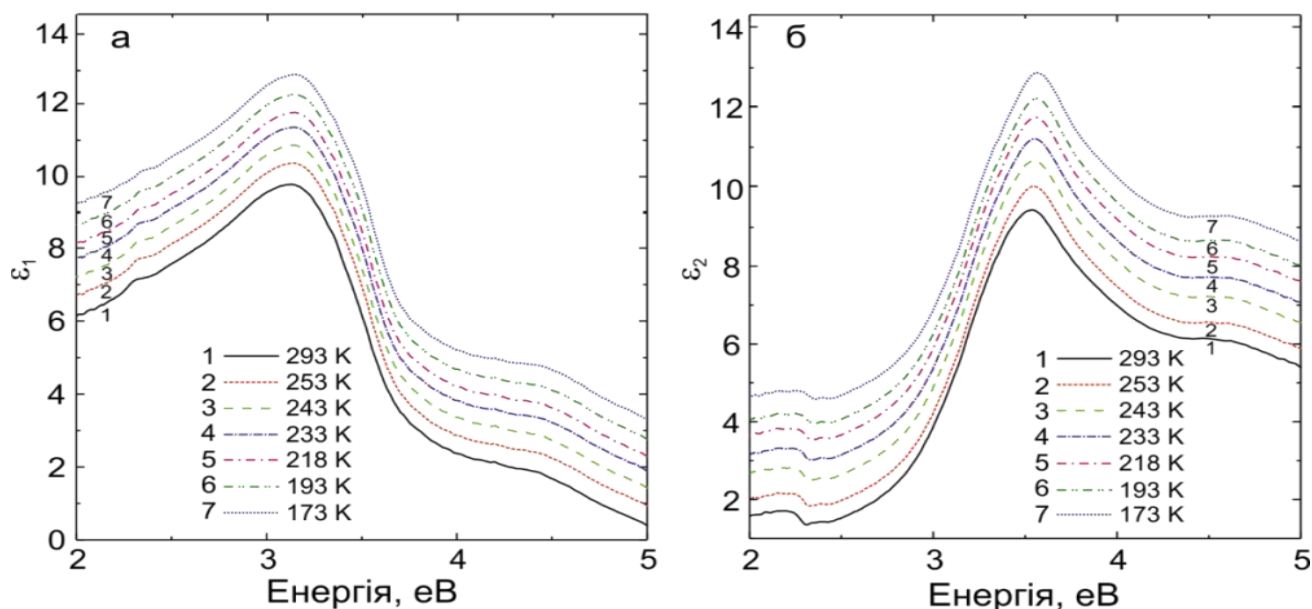


Рис. 4.15. Спектральні залежності дійсної (а) та уявної (б) частини діелектричної функції кристалів TlInS_2 при різних значеннях температури [120].

Спектральні залежності діелектричної функції кристалів TlInS_2 в інтервалі температур від 293 К до 133 К наведено на рис. 4.15. Як видно з рис.4.15, зі зниженням температури спектральні криві зсуваються в область вищих енергій.

Так як детальна інформація про температурні залежності енергій міжзонних переходів кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ може бути отримана з аналізу залежностей діелектричної функції від температури, то нами аналогічно до викладеного у підрозділі 2.3 підходу, було визначено із залежності другої похідної від діелектричної функції по енергії енергетичне положення критичних точок.

На Рис. 4.16 наведено спектри другої похідної діелектричної функції по енергії в інтервалі енергій 2.5-5 еВ для температури $T=133$ К, які отримано диференціюванням кривих, представлених на рис. 4.15, при цьому також використовувалося згладження методом Савітські-Голай [131]. Як видно з рис. 4.16, дані отримані з експерименту та теоретичні залежності узгоджуються. Нагадаємо,

що для кристала TlInS_2 для розрахунку при використанні співвідношень (2.8) та (2.9) було використано модель з 4 критичними точками, які відповідають міжзонним переходам, і при 293 К отримані значення $E_{c1} = 3.24 \pm 0.01$ еВ, $E_{c2} = 3.33 \pm 0,01$ еВ, $E_{c3} = 3.59 \pm 0.01$ еВ та $E_{c4} = 4.52 \pm 0.05$ еВ. Аналіз даних другої похідної діелектричної функції по енергії був проведений для всіх експериментальних даних в інтервалі температур $293 \div 133$ К, при цьому були визначені параметри амплітуди A_i , енергії E_{icp} , параметра розширення (Γ_i) та фази (φ_i), температурні залежності яких приведені на рис. 4.17 та рис. 4.18.

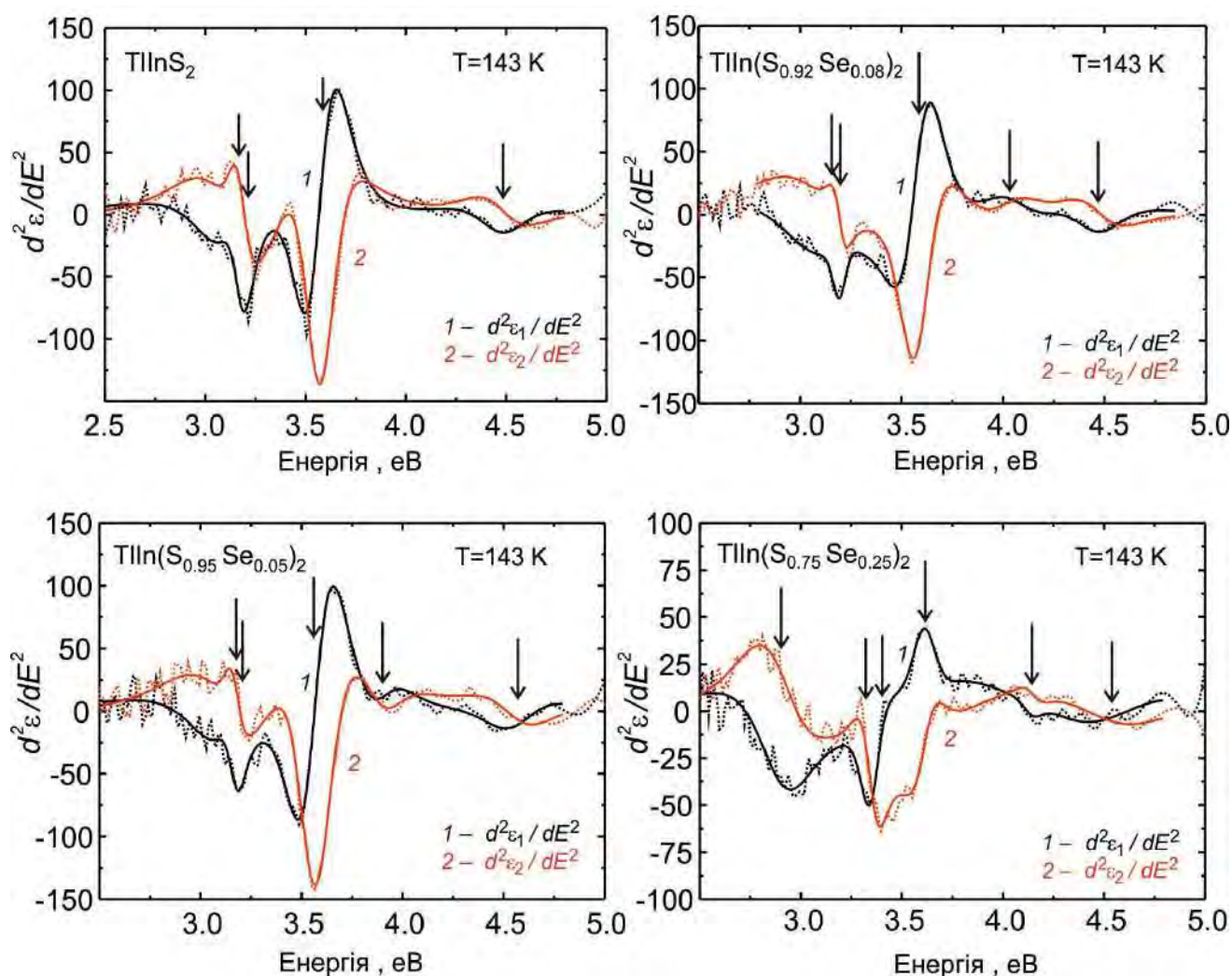


Рис. 4.16. Спектри другої похідної діелектричної функції по енергії при температурах $T=293$ К (а) та $T=143$ К (б) для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. Чорні та червоні точки представляють розраховані значення дійсної та уявної частини діелектричної функції відповідно. Суцільні лінії – експериментальні дані [121].

Як видно з рис. 4.17, в інтервалі температур 293-223 К параметри A та Γ практично не змінюють свою величину. А нижче 223 К спостерігається зростання їх величини: A_1 з 0.01 до 0.03 та A_3 з 0.20 до 0.46, а також зменшення $-A_2$ з 3.10 до 1.83 та з A_4 з 0.23 до 0.17 для температури 133 К. Що стосується параметра розширення Γ , тут також є зміни в області фазових переходів нижче 223 К. При цьому параметр Γ_2 зменшується з 0.49 до 0.40 та Γ_4 з 0.33 до 0.29, а Γ_1 збільшується з 0.08 до 0.11 та Γ_3 з 0.17 до 0.19 при зменшенні температури з 223 К до 133 К.

В інтервалі температур 293-223 К параметр фази φ плавно зменшується, однак при температурі фазового переходу відбувається злам на температурних залежностях.

Також було визначено та проаналізовано температурні залежності енергій критичних точок (E_{cp}), що відповідають міжзонним переходам в кристалі TlInS₂. Як видно з рис. 4.18, значення енергій критичних точок не зазнають значних змін в інтервалі температур 293-223 К. Але в інтервалі 223-133 К спостерігається зменшення значень всіх енергій, зокрема: E_{c1} з 3.21 еВ до 3.17 еВ, E_{c2} з 3.30 еВ до 3.20 еВ, E_{c3} з 3.58 еВ до 3.56 еВ, а також E_{c4} з 4.53 еВ до 4.47 еВ, відповідно.

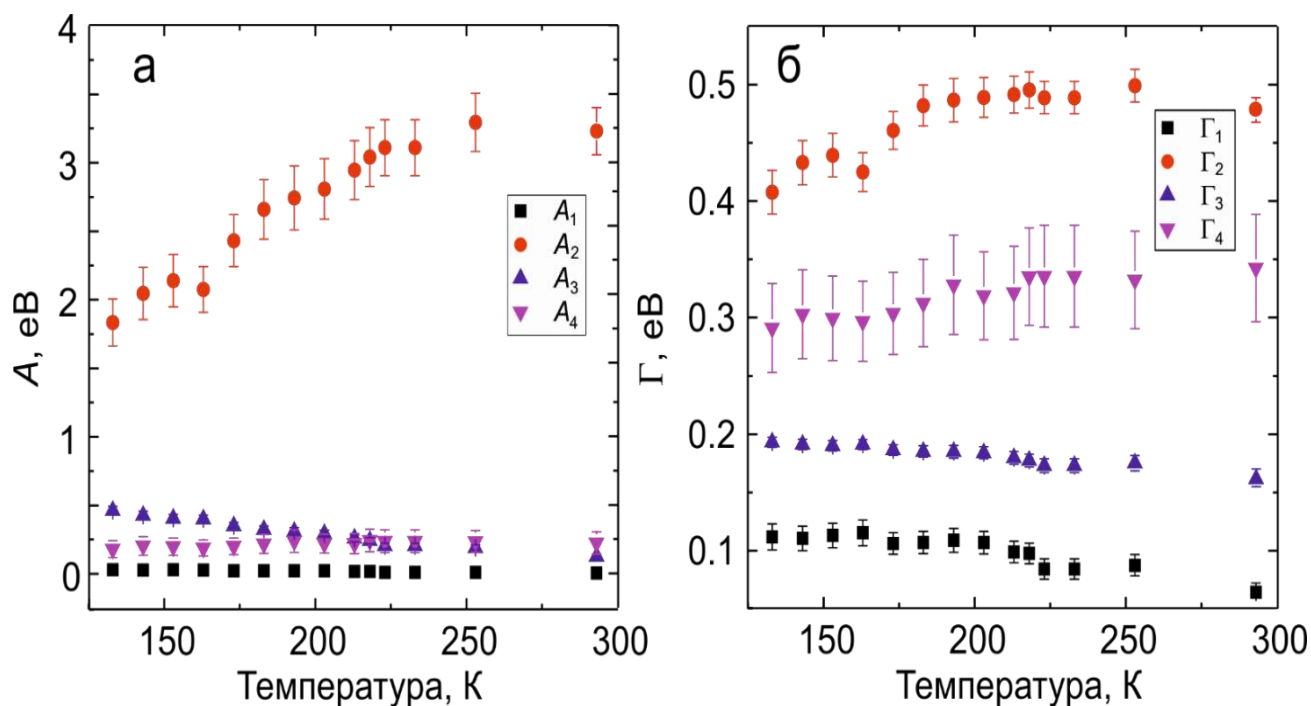


Рис. 4.17. Температурні залежності амплітуди (A) та параметра розширення (Γ) кристалів TlInS₂ [120]

Таким чином встановлено, що для кристалі TlInS_2 в області фазових переходів фіксуються зміни на температурних залежностях всіх розрахованих параметрів: амплітуд A , енергій критичних точок E_{cp} , параметрів розширення Γ та фази φ .

На рис. 4.19 представлено температурні залежності дійсної $\varepsilon_1(T)$ та уявної частини $\varepsilon_2(T)$ діелектричної проникності для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.05; 0.08; 0.25$). На залежностях $\varepsilon_1(T)$ та $\varepsilon_2(T)$ для $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ проявляються аномалії при температурах T_i , T_c та T_m , що відповідають фазовим переходам параелектрична–неспіврозмірна фаза (T_i), та неспіврозмірна–сегнетоелектрична фаза (T_c), а (T_m) – значення температури при максимальному значенні ε . Так, для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ температури аномалій на $\varepsilon_1(T)$ відповідно фіксуються при $T_c = 168$ К, $T_m = 180$ К, $T_i = 193$ К, для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$ проявляються при $T_c = 160$ К, $T_m = 172$ К та $T_i = 205$ К, а для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ спостерігаються при температурах $T_c = 144$ К, $T_m = 162$ К, а аномалії T_i на залежностях $\varepsilon_1(T)$ та $\varepsilon_2(T)$ не фіксуються. Зростання концентрації атомів селену в кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ призводить в загальному до зменшення величини діелектричної проникності та зсуву аномалій в область нижчих температур.

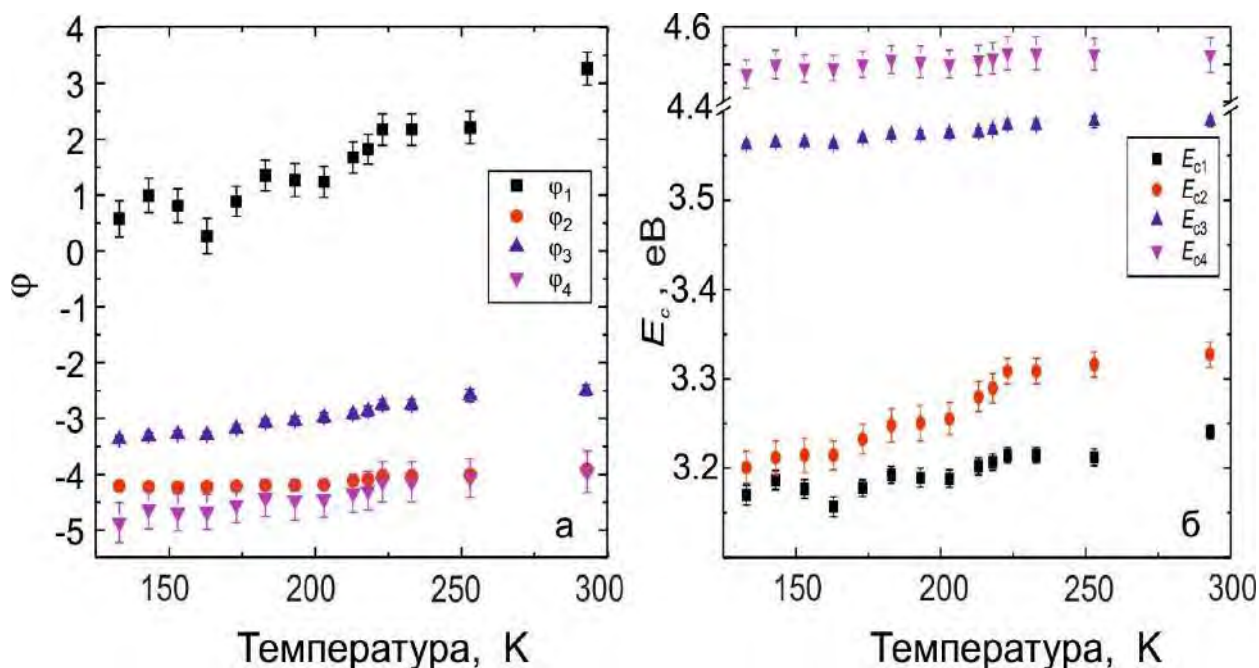


Рис. 4.18. Температурні залежності параметрів фази (φ) та енергії критичних точок (E_c) кристалів TlInS_2 [120].

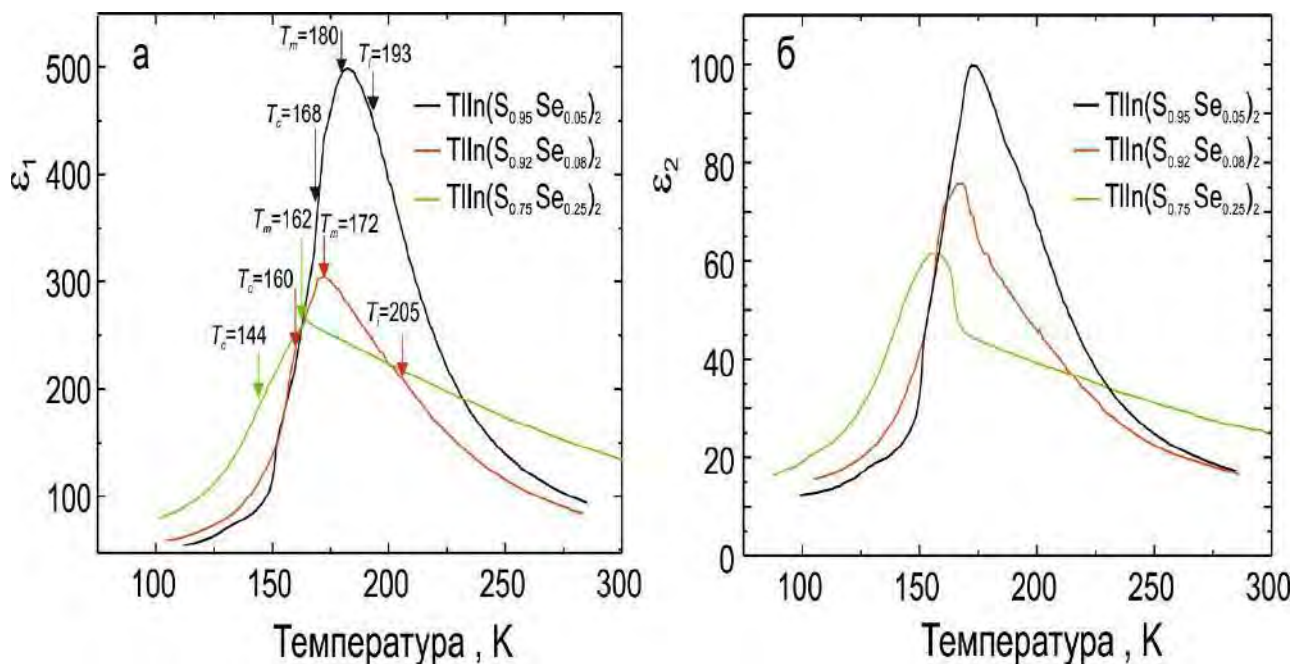


Рис. 4.19 Температурні залежності дійсної (а) та уявної (б) частин діелектричної проникності кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.05, 0.08, 0.25$) [121].

Спектральні залежності діелектричної функції твердих розчинів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.05, 0.08, 0.25$) при температурі $T = 143$ К наведено на рис.4.16.

Як видно з рис. 4.16, зі збільшенням концентрації атомів селену, як і при температурі 293 К, спектр зсувається в область нижчих енергій. Зазначимо, що нами було проведено дослідження спектрів діелектричних функцій при різних температурах в інтервалі 293–140 К для трьох концентрацій $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0.05, 0.08, 0.25$). Для цих складів був використаний підхід для аналізу, який описаний у підрозділі 2.3 і побудовано температурні залежності параметрів – амплітуди A , енергії E_{cp} , параметра розширення Γ та фази φ . На рис. 4.20 представлено температурні залежності енергії міжзонних переходів (критичних точок E_c) кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ (а), $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$ (б) та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (с).

Температурна поведінка енергій критичних точок кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ характерна тим, що енергії E_{c1} і E_{c2} зменшуються при зменшенні температури, E_{c3} практично не змінюється при зниженні температури до 293 К до 143 К, E_{c4} зменшується до 4.06 еВ при $T = 143$ К, далі відбувається злам при $T = 193$ К на залежності і при 143 К складає $E_{c4}=3.90$ еВ. Значення енергії E_{c5} збільшується при

зменшенні енергії до 4.56 eV при $T = 143$ К, і також відбувається злам на залежності при $T = 193$ К, що відповідає температурі T_i на температурних залежностях $\varepsilon_1(T)$ та $\varepsilon_2(T)$ (рис. 4.19).

Схожа залежність $E_{ci}(T)$ критичних точок для кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$. Як видно з рис. 4.20 енергії E_{c1} and E_{c2} зменшуються при зменшенні температури до 3.16 eV та 3.20 eV відповідно, а в околі температури $T = 203$ К відбувається злам. Значення E_{c3} змінюється в інтервалі 3.61÷3.58 eV при зниженні температури з 293 К до 163 К. E_{c4} зменшується з 4.27 eV до 3.92 eV до при $T = 163$ К, злам спостерігається при $T = 203$ К. Значення енергії E_{c5} збільшується з 4.36 eV до 4.49 eV при зниженні температури від $T = 293$ К до $T = 163$ К, і також фіксується злам на залежності при $T = 203$ К, що також узгоджується з аномалією при температурі T_i на температурних залежностях $\varepsilon_1(T)$ та $\varepsilon_2(T)$ (рис. 4.19).

Як вже зазначалося у підрозділі 2.3, спектральні залежності діелектричної функції кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ описуються моделлю з 6 критичними точками. Найкраще цією моделлю описуються температурні залежності в діапазоні 173÷148 К, і з рис. 4.19 видно, що це узгоджується з аномалією ε при температурі $T_m = 162$ К. Значення E_{c1} та E_{c2} при зменшенні температури з 293 К до 148 К збільшуються до 2.69 eV та 2.99 eV відповідно. При цьому при температурі $T = 173$ К фіксуються особливості на всіх шести залежностях $E_{icp}(T)$. E_{c3} та E_{c4} при температурі 293 К практично співпадають, а при 148 К набувають значення 3.36 eV та 3.56 eV. Величина E_{c5} з 293 К до 223 К не змінюється суттєво, а потім починає зростати до 4.07 eV при $T = 148$ К. Значення E_{c6} мало змінюється при зменшенні температури з 4.31 eV при $T = 173$ К до 4.42 eV при $T = 148$ К.

Таким чином, у результаті спектроскопічних вимірювань розраховано дійсні та уявні частини діелектричної функції кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.25$) у спектральному інтервалі 1-5 eV в діапазоні температур 140–293 К. Енергії межзонних переходів (критичних точок) E_{icp} кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ отримано з аналізу другої похідної від дійсної та уявної частин діелектричної функції. Встановлено, що в області фазових переходів кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ відбуваються

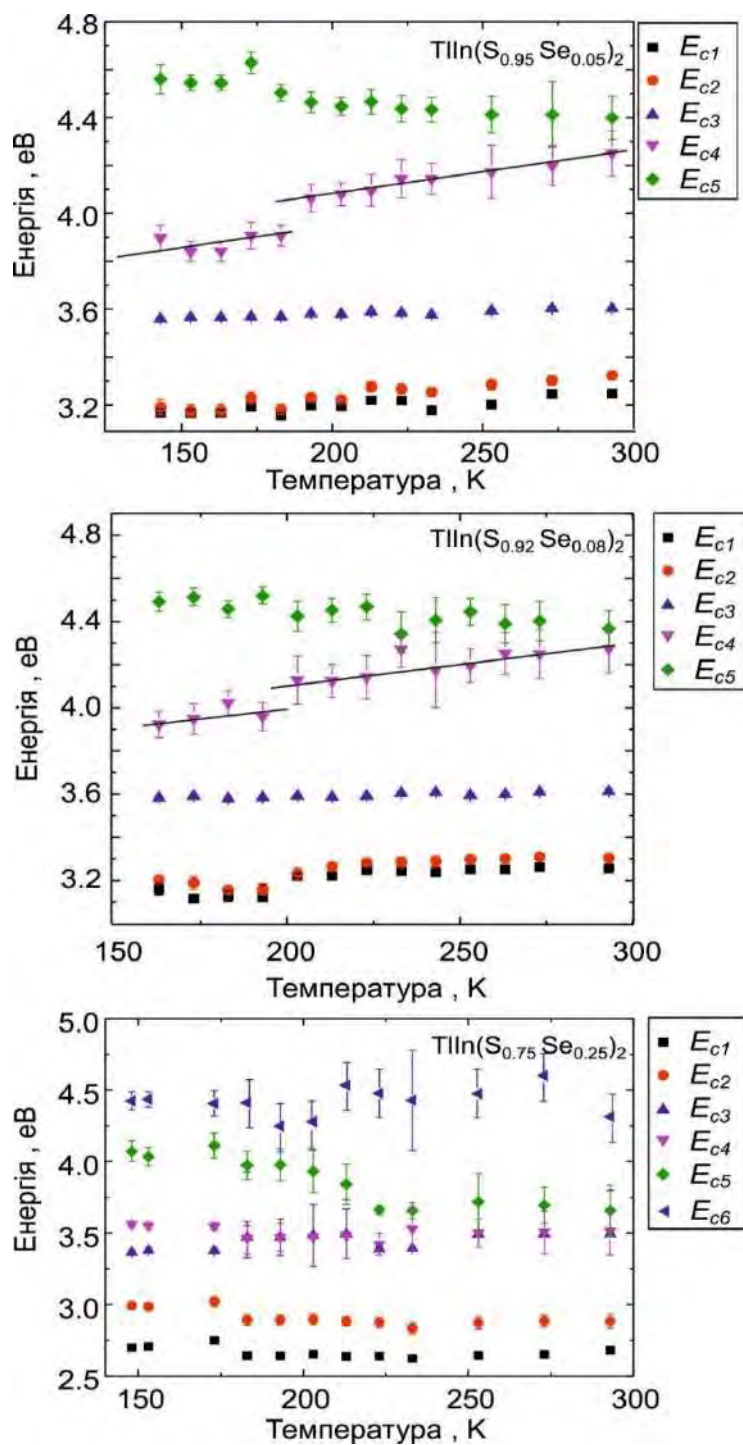


Рис 4.20. Температурні залежності енергії міжзонних переходів (критичних точок E_c) кристалів TIIn(S_{1-x}Se_x)₂ [121].

зміни на температурних залежностях енергій критичних точок E_{icp} та інших розрахованих параметрів: амплітуд A_i , параметрів розширення Γ_i та фази φ_i .

4.3. Діелектричні, дилатометричні й оптичні дослідження кристалів TIIn(S_{1-x}Se_x)₂ та їх фазова T - x діаграма

Як вже зазначалося у вступі, автори [3–5] вважають, що при $x \approx 0.05$ на фазовій (x, T) діаграмі кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ існує полікритична точка типу Ліфшица. На нашу думку, це твердження базується на недостатніх експериментальних даних, тому однією із задач дисертаційної роботи було дослідження особливостей фізичних властивостей в області фазових переходів кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ і встановлення їх фазової (x, T) діаграми.

Нами було досліджено температурні залежності діелектричних, дилатометричних й оптичних (двозаломлення, кут повороту оптичної індикатриси) властивостей кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в області фазових переходів та з врахуванням даних по спектроеліпсометрії (підрозділ 4.2) і раманівського розсіювання світла (підрозділ 4.1)) встановлено їх фазову T - x діаграму в діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$ [172–177].

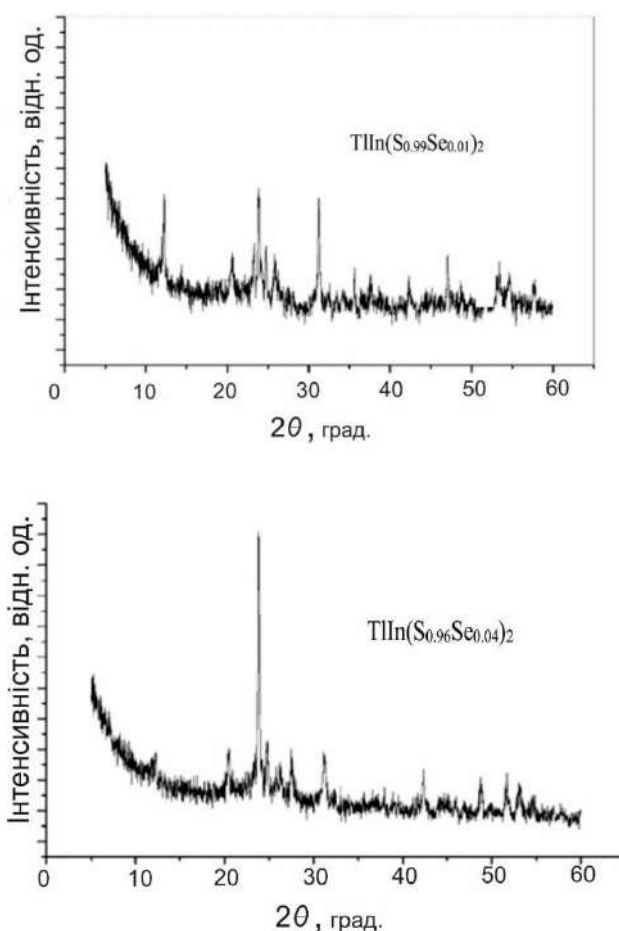


Рис. 4.21. Рентгенодифрактограми полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

На різних етапах виконання дисертаційної роботи діелектричними методами нами досліджувалися як монокристали, так і полікристали $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, результати

для деяких складів будуть наведені у цьому підрозділі. Дослідження діелектричної проникності на зразках розмірами $4 \times 4 \times 2$ мм³ виконано в автоматизованому режимі на частоті 1МГц з використанням мосту змінного струму зі швидкістю зміни температури в межах 0.01–0.02 К/с. В якості контактів використовувалася срібна паста. Температура зразків фіксувалася мідь-константановою термопарою [172, 174].

Досліджувані зразки полікристалічного $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ отримано в Ужгородському науково-технологічному центру матеріалів оптичних носіїв інформації Інституту проблем реєстрації інформації НАН України з розплаву стехіометричної суміші вихідних компонентів TlInS_2 та TlInSe_2 . Для всіх полікристалів, як і у випадку монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ (див. підрозділ 1.3), було проведено рентгеноструктурний аналіз (ДРОН-3 М), вимірювання СЕМ у поєднанні з енергодисперсійною рентгенофлуоресцентною спектроскопією (мікроскоп SEM JEOL 7000F) та спектрів раманівського розсіювання світла (подвійний монохроматор ДФС-24) [172]. Результати таких досліджень ілюструють рис. 4.21, рис. 4.22 та рис. 4.23.

На рис. 4.21 представлено рентгенівські дифрактограми полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ з $x=0.01, 0.04$. На даних дифрактограмах проявляються основні піки, положення яких добре узгоджується з даними для C_{2h}^6 просторової групи в більшості випадків описаної для стабільної структури кристалів TlInS_2 при кімнатній температурі (див. підрозділ 1.3). Деякі слабші особливості можуть бути наслідком присутності більш складних політипів. З частковим заміщенням $\text{S} \rightarrow \text{Se}$ в полікристалах, спостерігається тільки незначний поступовий зсув положення дифракційного максимуму $2\theta = (23.91 \pm 0.04)^\circ$, тобто зі збільшенням вмісту селену в твердих розчинах фіксується незначне збільшення параметру ґратки до 1% для $x=0.07$. Порівняльний аналіз дифрактограм зразків свідчить про те, що дані зразки є ізоструктурними і складаються в основному з політипу з параметром ґратки $c = 14.82$ Å та не в значній мірі містять інші політипи.

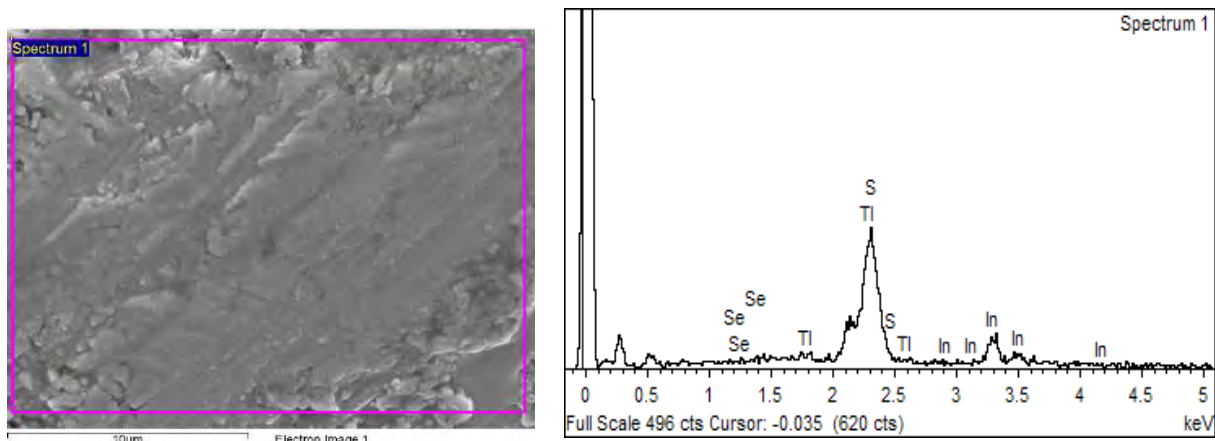


Рис. 4.22. Зображення СЕМ поверхні та спектри рентгенофлуоресценції полікристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$

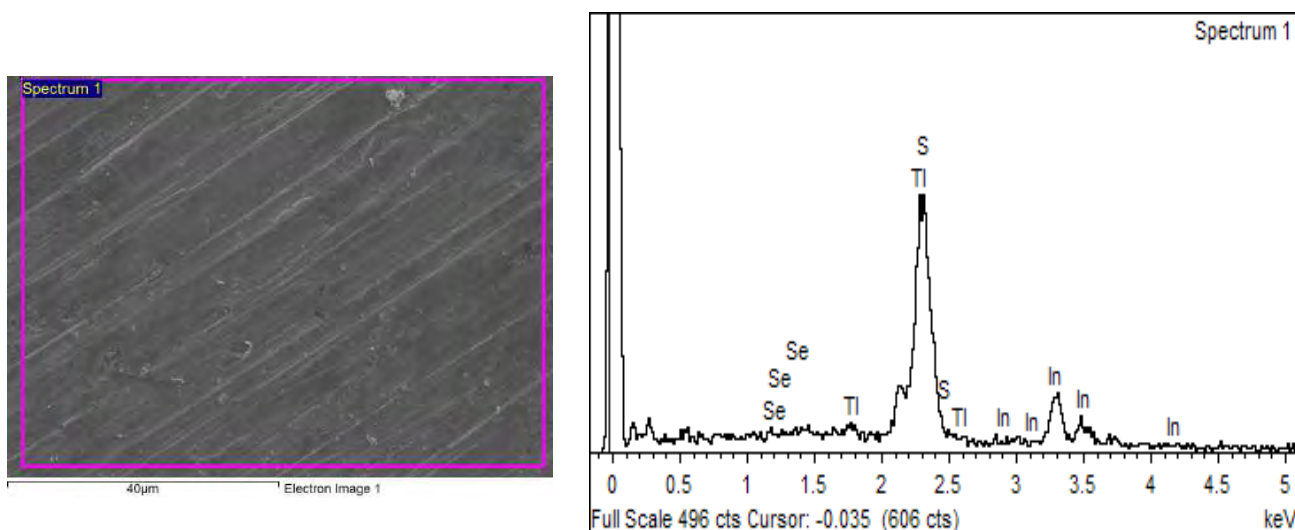


Рис. 4.23. Зображення СЕМ поверхні та спектри рентгенофлуоресценції полікристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_2$

Типові СЕМ мікрограми поверхні та EDX спектри полікристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ показано на рис. 4.22 і 4.23. Масове та атомне співвідношення компонентів для досліджуваних матеріалів оцінено за даними EDX та зведено в таблиці 4.1. Чисельна оцінка вмісту талію, індію сірки та селену корелює з їх концентрацією у формулі хімічного складу. Однак, необхідно відмітити невеликі відхилення у вмісті талію та індію, що вказує на перебільшення концентрації In та/або недооцінку вмісту TI при використанні EDX методу. Загалом, співвідношення сірки до селену,

отримані EDX методом, досить добре корелюють із вмістом халькогенідів у початковій суміші.

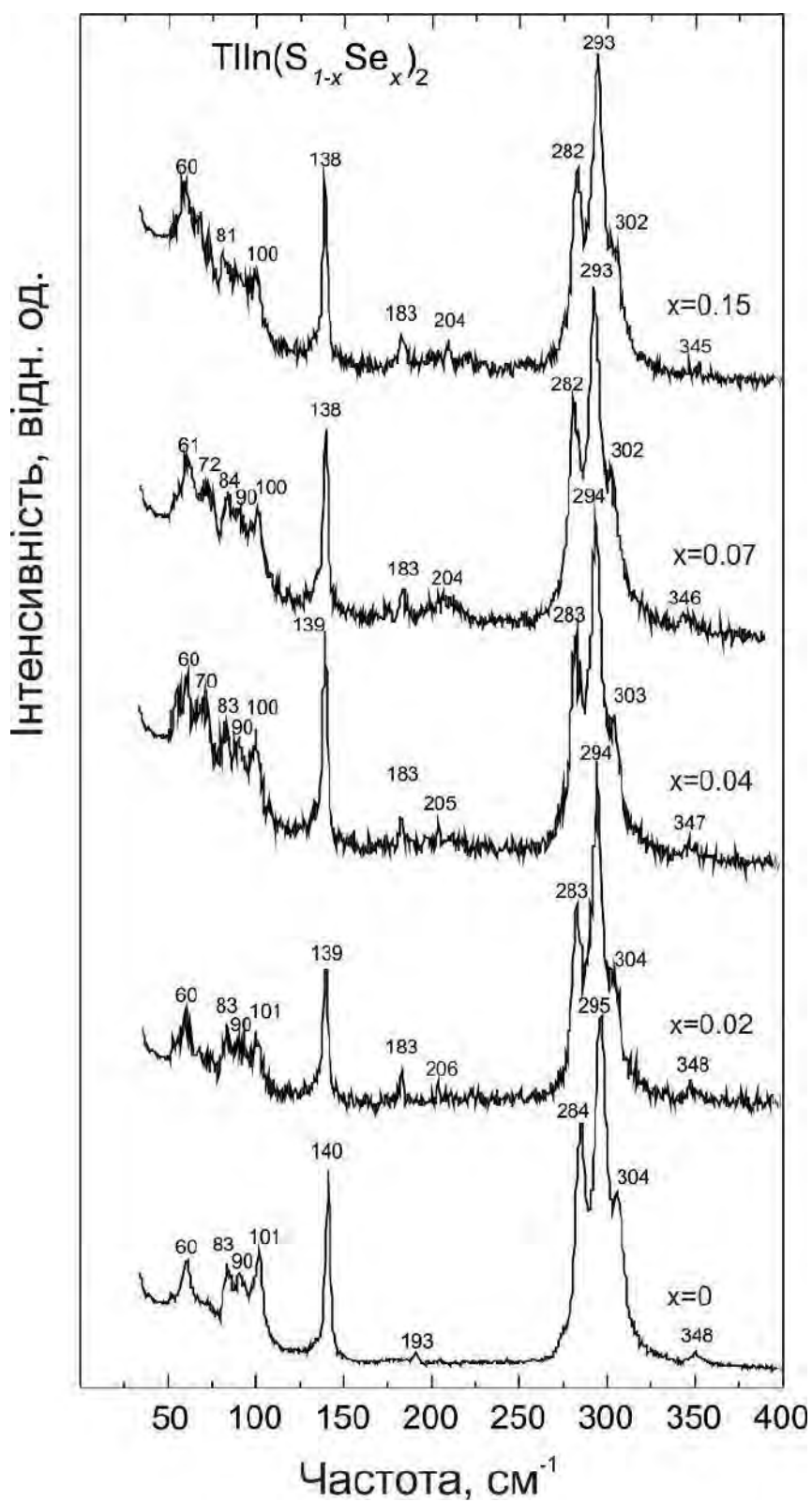


Рис. 4.24. Спектри РРС полікристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ [172].

Таблиця 4.1. Масове та атомне співвідношення компонентів для за даними EDX для полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ [172]

Елемент	TlInS_2		$\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$		$\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$		$\text{TlIn}(\text{S}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_2$		$\text{TlIn}(\text{S}_{0.93}\text{Se}_{0.07})_2$	
	Вагові %	Атомні %	Вагові %	Атомні %	Вагові %	Атомні %	Вагові %	Атомні %	Вагові %	Атомні %
S	18.81	52.08	15.77	46.95	18.49	51.50	15.03	45.29	18.77	50.08
Se			0.48	0.58	0.72	0.82	1.09	1.34	2.92	3.17
In	37.33	28.86	36.63	30.46	36.29	28.23	37.23	31.33	42.83	31.91
Tl	43.86	19.05	47.12	22.01	44.50	19.45	46.64	22.05	35.47	14.85

Спектри раманівського розсіювання світла досліджуваних полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ приведено на рис. 4.24. Зазначимо, що отримані спектри РРС загалом узгоджуються з даними для монокристалів (див. підрозділи 2.1, 2.2, 4.1).

Таким чином, рентгеноструктурні дані, результати EDX аналізу та спектри РРС полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ свідчать про те, що співвідношення концентрацій сірки і селену корелюють з вмістом халькогенів у вихідній шихті, і досліджувані полікристалічні зразки є ізоструктурними та відповідають хімічному складу.

4.3.1. Кристал TlInS_2

Слід зауважити, що питання про належність аномалій різних фізичних характеристик до серії фазових переходів параелектрична – неспіврозмірна – сегнетоелектрична фази у кристалі TlInS_2 не викликає сумнівів, як і з'ясовані механізми таких перетворень [1, 2, 96, 178]. Тому ми тут не будемо зосереджуватися на наших даних для кристала TlInS_2 , які були отримані за результатами діелектричних, дилатометричних й оптичних (двозаломлення, кут повороту оптичної індикатриси) досліджень, які опубліковані у роботах [129, 172-174, 177] і використовувалися для порівняння і пояснення змін у властивостях твердих розчинах при ізовалентному заміщенні атомів сірки атомами селену та побудови фазової T - x діаграми. Представимо лише температурну залежність двопронезаломлення (рис. 4.24) [177].

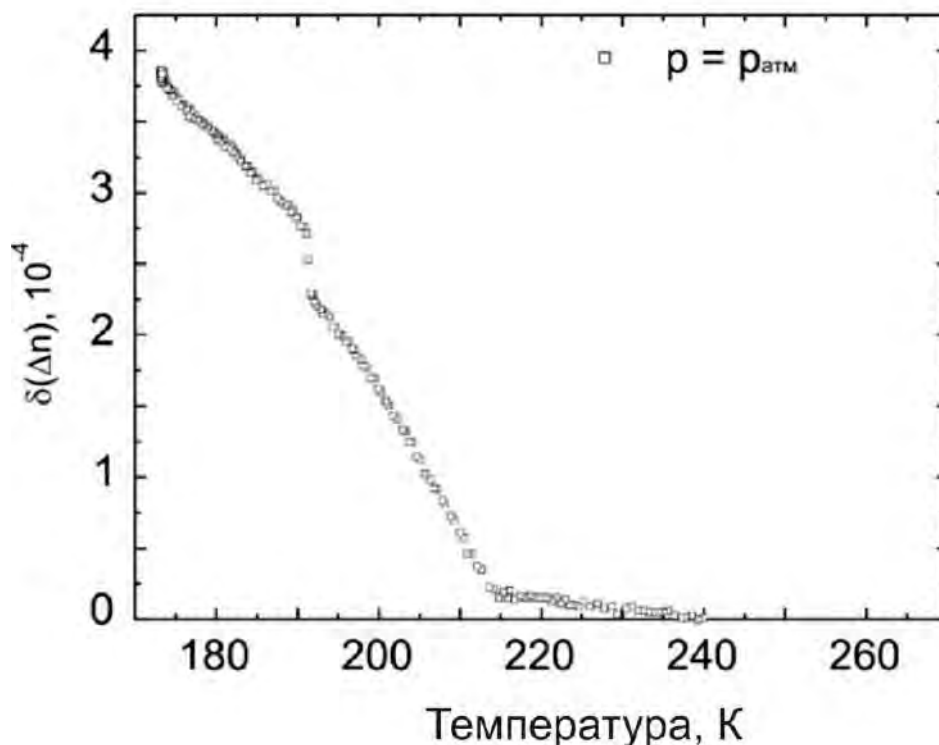


Рис. 4.25. Температурні залежності двопрменезаломлення монокристала TlInS_2 на довжині хвилі 650 нм [177].

Для ідентифікації аномалій діелектричної проникності в області фазових переходів полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ проведено дослідження діелектричних характеристик зразків монокристалічного та полікристалічного TlInS_2 . Зазначимо, що температурні залежності аномалій діелектричної проникності в області фазових переходів для монокристалу TlInS_2 вивчалися різними групами дослідників і за такими даними ідентифіковано температури фазових переходів, наприклад [179]. На рис. 4.26 представлено температурні залежності діелектричної проникності ϵ та тангенса діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ для монокристалічного та полікристалічного TlInS_2 .

Як видно з рис. 4.26, для монокристалічного TlInS_2 на температурних залежностях діелектричної проникності ϵ_a (вздовж шарів) та ϵ_c (перпендикулярно до шарів) проявляється ряд аномалій, які відповідають фазовим переходам при температурах $T_{i1}=214$ К, $T_{i2}=206$ К, $T_{c1}=202$ К, $T_{c2}=198$ К, та $T_c=193$ К, що узгоджується з результатами досліджень [178-181]. Механізм цих переходів був розглянутий у [178, 181].

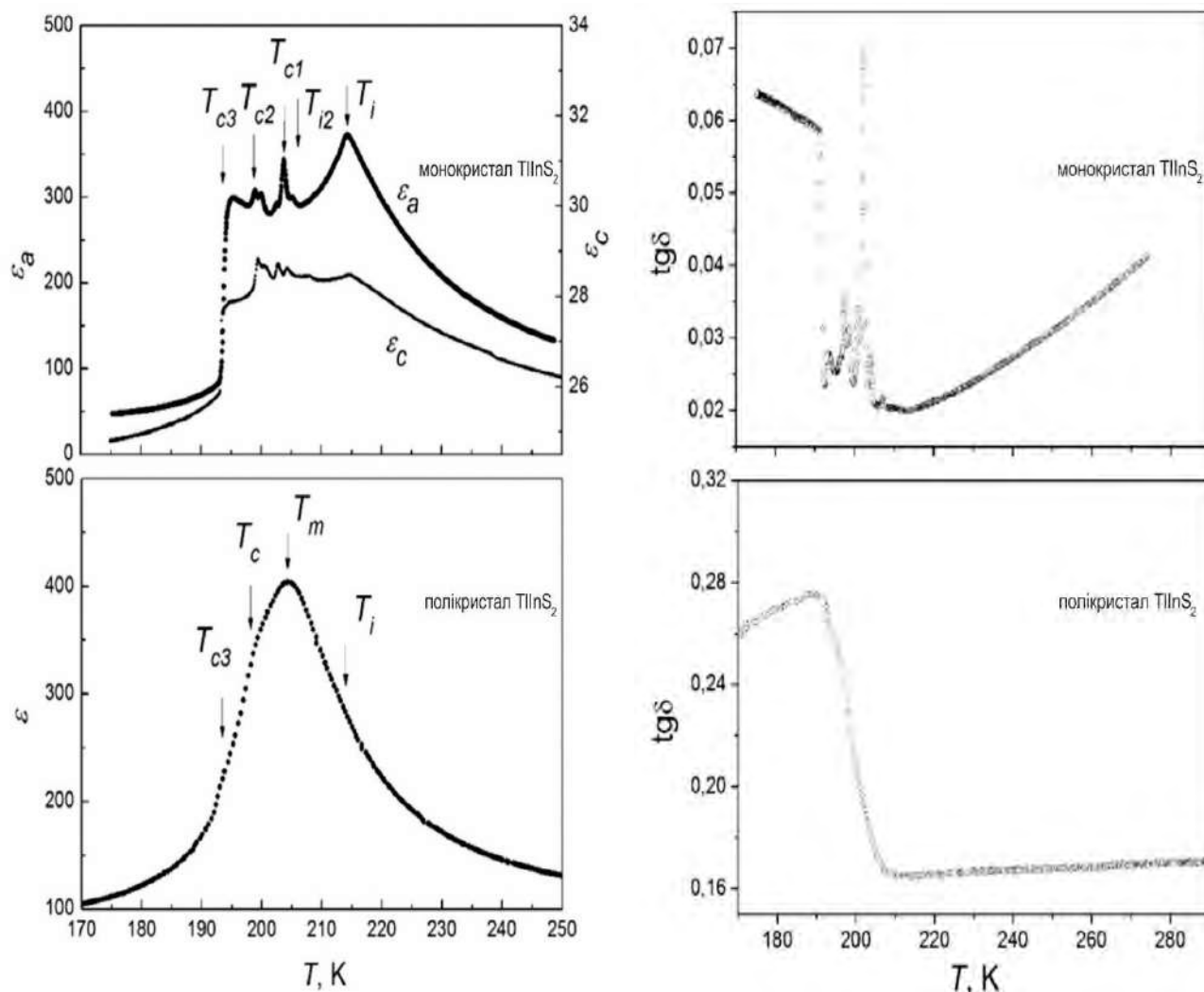


Рис. 4.26. Температурні залежності діелектричної проникності ϵ та тангенса діелектричних втрат $\text{tg}\delta$ для монокристалічного та полікристалічного TlInS_2 [22, 172].

На рис. 4.26 аномалія при T_i відповідає переходу параелектрична - неспіврозмірна фаза 1 (IC_1), при T_{i2} - (відповідає) переходу неспіврозмірна фаза 1 - неспіврозмірна фаза 2 (IC_2), при T_{c1} - (відповідає) переходу неспіврозмірна фаза 1 - сегнетоелектрична фаза 1 (C_1), при T_{c2} - (відповідає) переходу неспіврозмірна фаза 2 - сегнетоелектрична фаза 2 (C_2), та T_{c3} - переходу у власну сегнетоелектричну фазу. Таким чином, область існування неспіврозмірної структури в даних кристалах відповідає області температур між T_i та T_{c2} . Слід відмітити, що в більш пізній роботі на основі досліджень NMR [182] показано, що неспіврозмірній фазі в одинарному політіпі відповідає інтервал температур 192 К – 205 К, а наявність аномалій при 216 К та 201 К пояснюється наявністю інших політіпів.

Як видно з рис. 4.26, для полікристалічного TlInS_2 спостерігаються аномалії діелектричної проникності при тих самих температурах, що і для монокристалічного TlInS_2 , однак вони сильно розмиті. При цьому максимальних значень діелектрична проникність досягає при температурі $T=T_m$, яка є близькою до T_{i2} та T_{c1} . Даний максимум, очевидно, є результатом накладання та розмиття близько розташованих аномалій при T_{i2} та T_{c1} , тому ми можемо T_m , з очевидними застереженнями, співставити з фазовим переходом $\text{IC}_1\text{-IC}_2$. Фазовому переходу параелектрична - неспіврозмірна фаза 1 відповідає аномалія при T_i , а переходу неспіврозмірна фаза 2 – сегнетоелектрична фази відповідає аномалія при T_c (де T_c співпадає з T_{c2} для монокристала). Таким чином, область існування неспіврозмірної структури в полікристалах відповідає області температур між T_i та T_c . Необхідно відмітити, що розмиття аномалій $\varepsilon'(T)$ є характерним не тільки для полікристалічних зразків $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, а також і для монокристалічних, що спостерігалось в роботах [3–5].

4.3.2. Кристали $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ для $0 < x \leq 0.8$.

На рис. 4.27 представлено температурні залежності діелектричної проникності ε для полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ з $x=0.01; 0.02; 0.03; 0.04; 0.05; 0.07$.

На даних залежностях аналогічно, як і для полікристалічного TlInS_2 , проявляється аномалія $\varepsilon'(T)$ у вигляді максимуму при температурі T_m , яка супроводжується додатковою аномалією при вищих температурах у вигляді перегину при $T=T_i$, та аномалією при нижчих температурах у вигляді низькотемпературного плеча при $T=T_c$. На вставках рис. 4.27 приведено також температурні залежності ε^{-1} , на яких аномалії при T_c та T_i проявляються більш виразно, за рахунок відхилення залежності $\varepsilon'(T)$ від закону Кюри-Вейса.

Зростання концентрації Se у полікристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ призводить в загальному до зменшення величини діелектричної проникності та зсуву аномалій в область менших температур. Розкид максимальних значень $\varepsilon'(x)$ очевидно пов'язаний з тим, що зразки досліджуваних полікристалів не є повністю ізотропними.

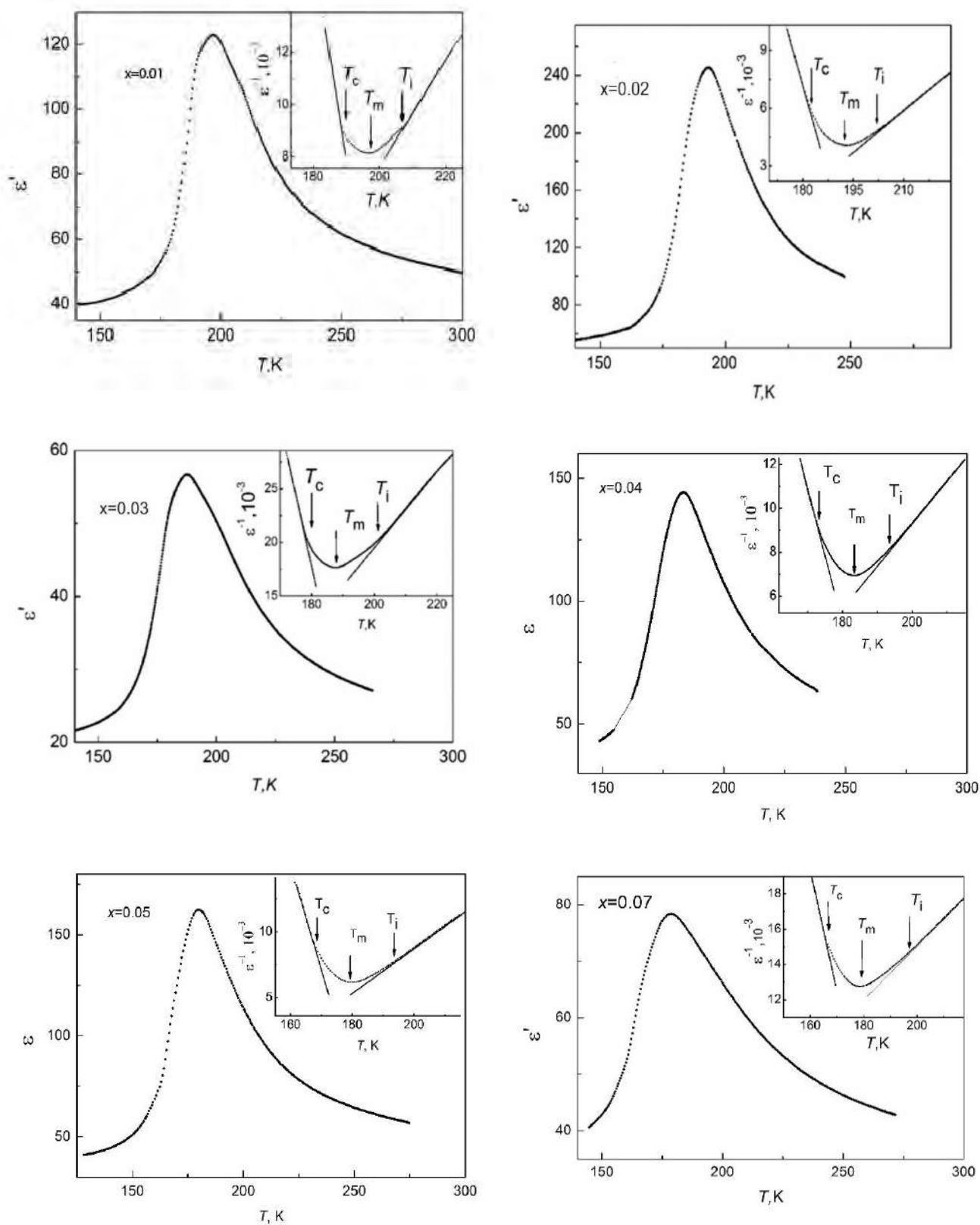


Рис. 4.27. Температурні залежності діелектричної проникності ϵ для полікристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ [172, 174]

Як показали СЕМ зображення, у зразках з $x=0.02$ та $x=0.04$ мікрокристали переважно орієнтовані своїми шарами вздовж одного напрямку. Такі ж тенденції у змінах температурних залежностей діелектричної проникності проявляються і для монокристалів при збільшенні концентрації атомів селену у твердих розчинах, що ілюструють рис. 4.28 та рис. 4.29.

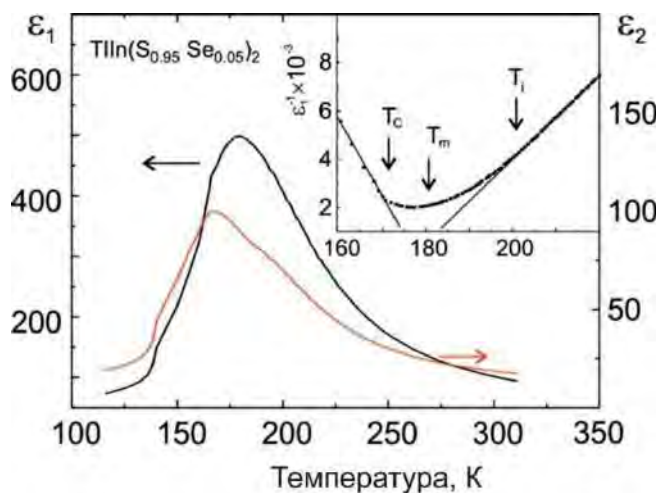


Рис. 4.28. Температурна залежність дійсної ϵ_1 та уявної ϵ_2 частин діелектричної проникності монокристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ (на вставці температурна залежність ϵ^{-1}) [121].

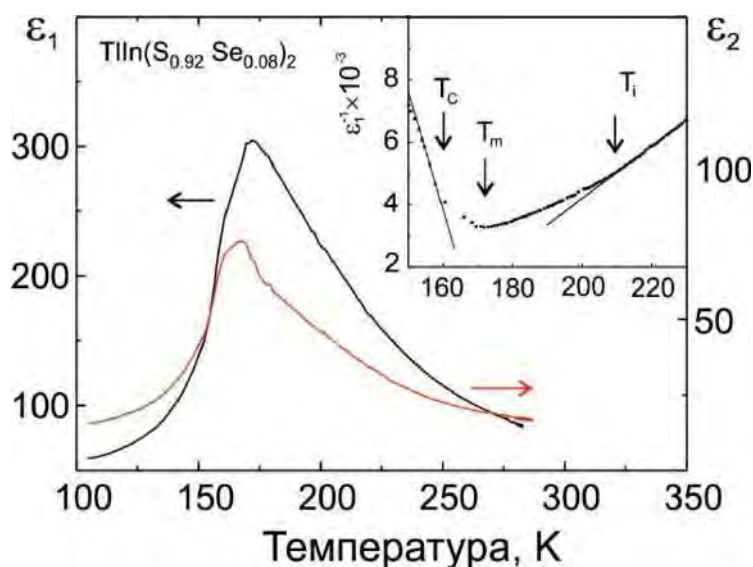


Рис. 4.29. Температурна залежність дійсної ϵ_1 та уявної ϵ_2 частин діелектричної проникності монокристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$ (на вставці температурна залежність ϵ^{-1}) [121].

Низькотемпературні аномалії на температурних залежностях діелектричної проникності як полі-, так і монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ з $0 \leq x \leq 0.8$ фіксуються у режимах нагрівання і охолодження з температурним гістерезисом, як для прикладу показано для монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ на рис. 4.30 [175].

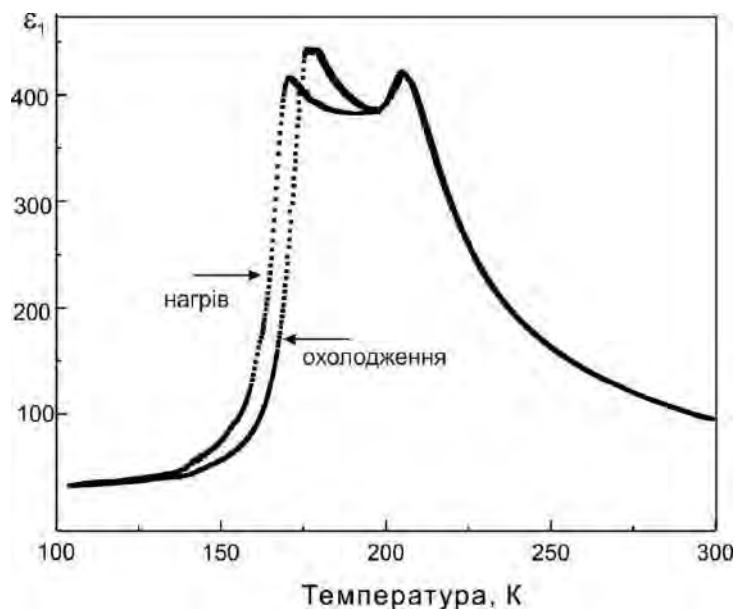


Рис. 4.30. Температурна залежність в режимах нагріву та охолодження дійсної ϵ_1 частини діелектричної проникності монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ [175].

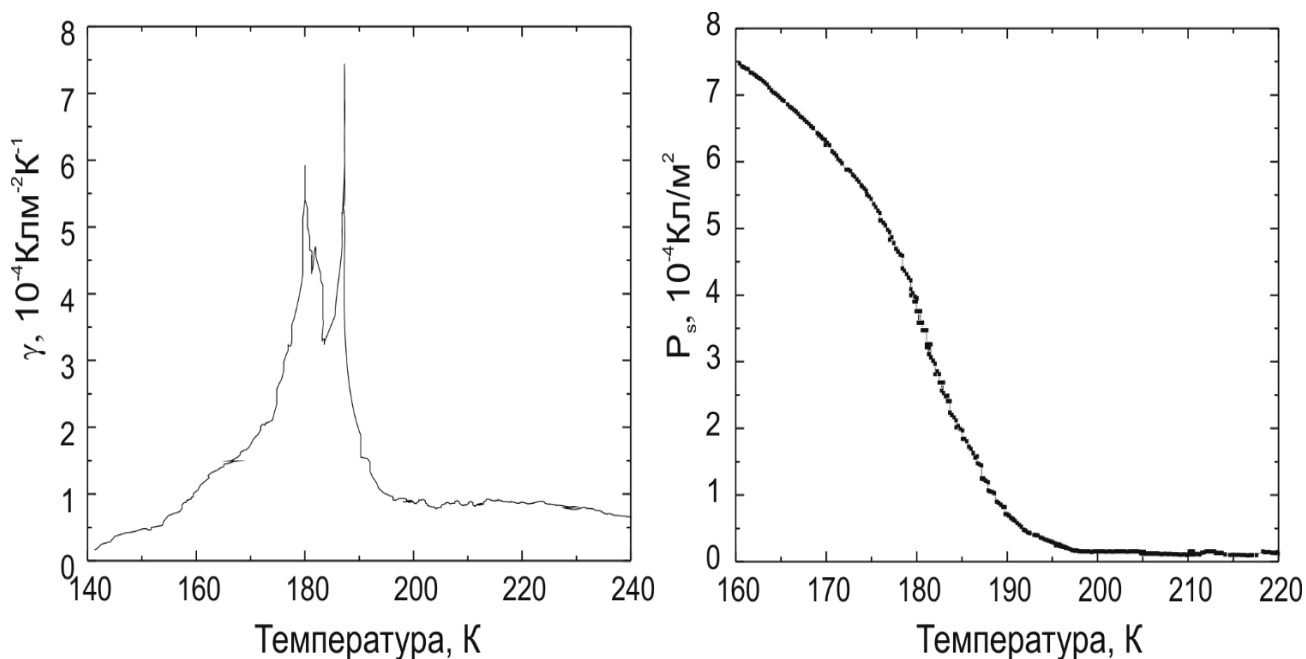


Рис. 4.31. Температурні залежності піроелектричного коефіцієнта γ та спонтанної поляризації P_s монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$ [175].

Відзначимо, що у кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ з $0 \leq x \leq 0.8$ фіксуються максимуми піроелектричного коефіцієнта γ на температурних залежностях. Відомо [65], що в СЕ фазі зміна величини спонтанної поляризації (P_s) зі зміною температури dT в кристалі, в якому перпендикулярні полярній осі грані закорочені, виникає піроелектричний ефект, а величина електричного струму визначається наступним співвідношенням:

$$I_n = S \frac{dP_s}{dT} \frac{dT}{dt}, \quad (4.1)$$

де $\gamma = -dP_s/dT$ – піроелектричний коефіцієнт, $v_T = dT/dt$ – швидкість зміни температури, S – площа поперечного перерізу кристала.

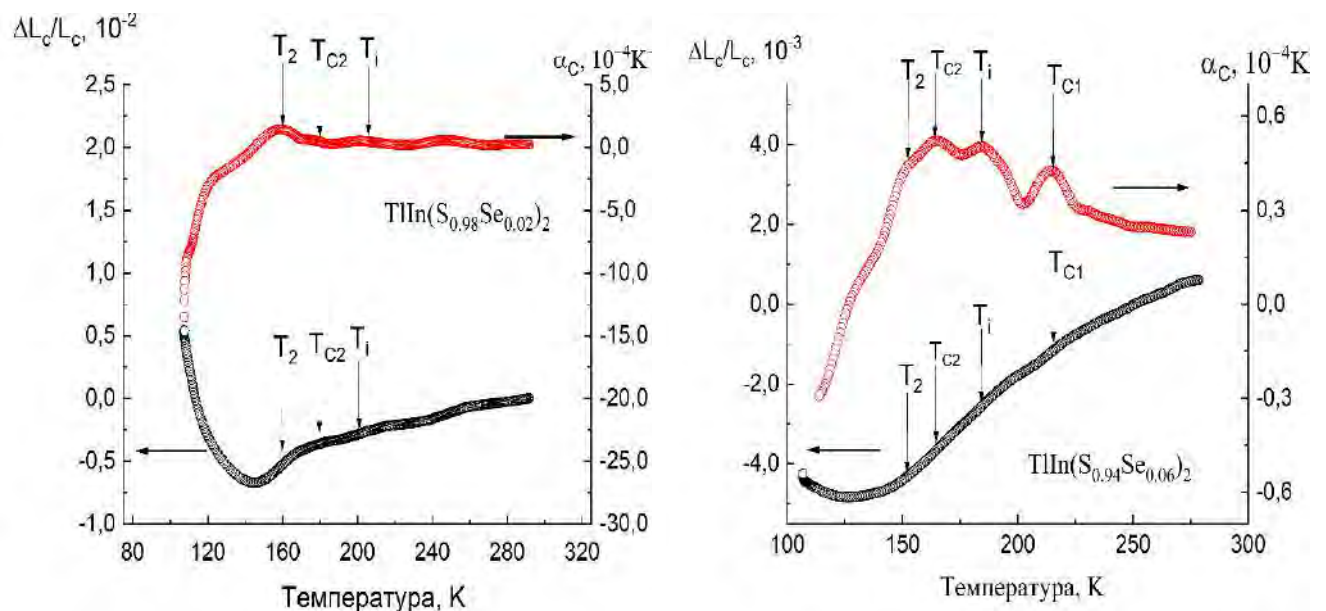


Рис. 4.32. Температурні залежності відносного лінійного видовження $\Delta L_c/L_c$ і коефіцієнта лінійного термічного розширення α_c (б) монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ (зліва) та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_2$ (справа) [129, 173].

На рис. 4.31 приведено температурні залежності піроелектричного коефіцієнта і спонтанної поляризації $P_s(T)$ для кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$ [175]. Як видно з рисунку, фіксуються максимуми піроелектричного коефіцієнта при 181 К та 187 К, що відповідають фазовим переходам СЕ-НС I типу та НС I - НС II. Необхідно відмітити плавність зміни $P_s(T)$, що є характерним для кристалів з неспіврозмірними фазами. Аналогічна залежність $P_s(T)$ спостерігалася також для

кристала TlInS_2 [22, 23]. Визначена з використанням співвідношення (4.1) залежність $P_s(T)$ для $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$ корелюють зі значеннями P_s , які оцінено за результатами досліджень петель діелектричного гістерезису та з даними для кристала TlInS_2 [22].

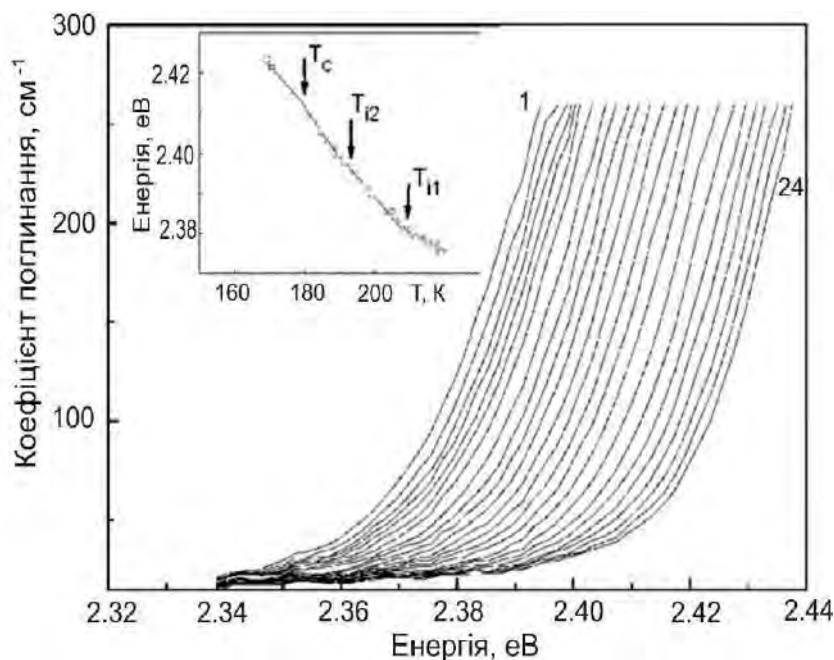


Рис. 4.33. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ в діапазоні $166 \text{ K} \leq T \leq 218 \text{ K}$ (крива 1) $\leq T \leq 218 \text{ K}$ (крива 24), інтервал зміни температури 2 K . На вставці зображено ізоабсорбційну залежність при $\alpha = 150 \text{ cm}^{-1}$ [176].

Також на температурних залежностях відносного лінійного видовження $\Delta L/L_c$ та коефіцієнта лінійного термічного розширення α_c монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ з $0 \leq x \leq 0.8$ проявляються особливості, пов'язані з фазовими переходами, що ілюструє рис. 4.32 [129, 173]. Тут варто відзначити, що такі дослідження нами проведено лише вздовж кристалографічного напрямку [001], що обумовлено складністю підготовки зразків у формі паралелепіпедів з перпендикулярними до кристалографічних напрямків [100] та [010] гранями, які були необхідні для дилатометричних досліджень [129, 175].

Особливості, які обумовлені послідовними структурними фазовими переходами у кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ з $0 \leq x \leq 0.8$, проявляються також і при

дослідженні оптичних властивостей монокристалів. Нижче ми зупинимося на деяких результатах таких досліджень.

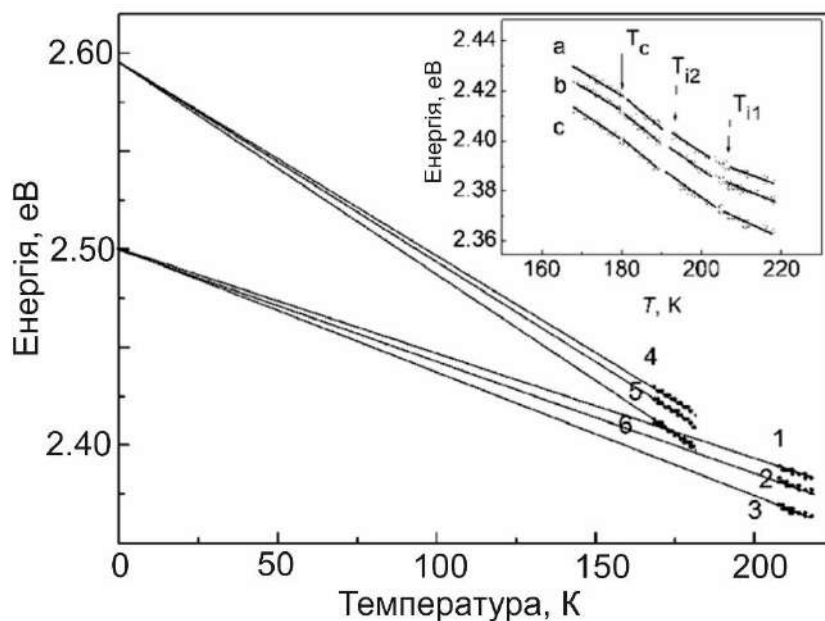


Рис. 4.34. Ізоабсорбційні залежності для монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ для трьох рівнів поглинання α (200 cm^{-1} – 1, 4, а; 150 cm^{-1} – 2, 5, b; 50 cm^{-1} – 3, 6, c) та їх екстраполяція для ПЕ (криві 1–3) та СЕ (криві 4–6) фаз [176].

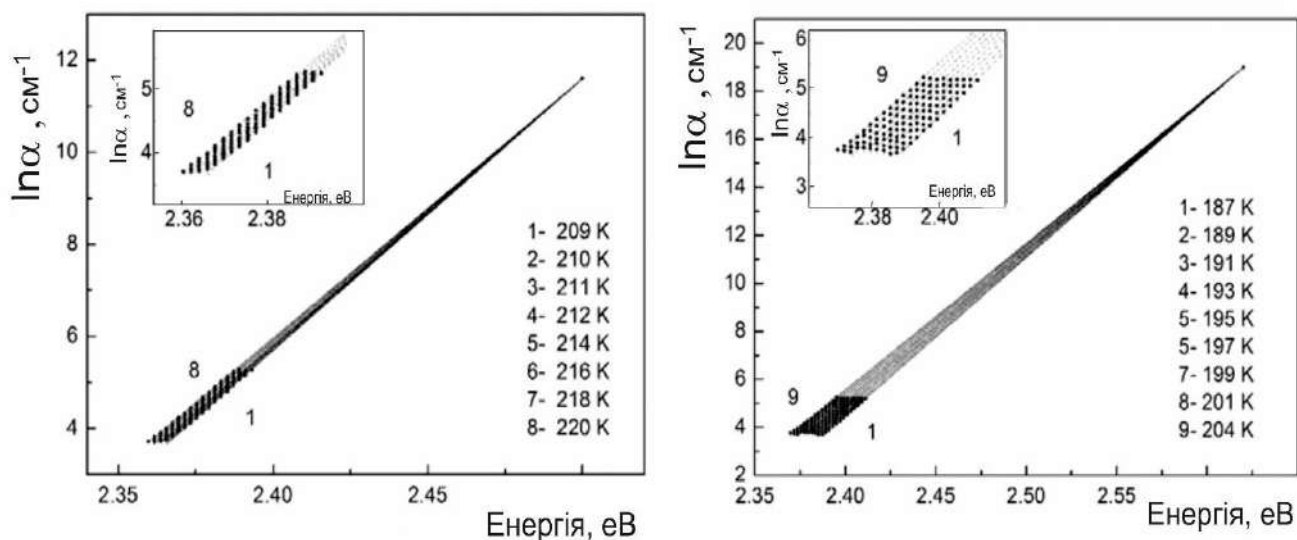


Рис. 4.35 Спектральні залежності коефіцієнта поглинання монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ у параелектричній фазі (ліворуч) та несумірній фазі типу I (праворуч) [176].

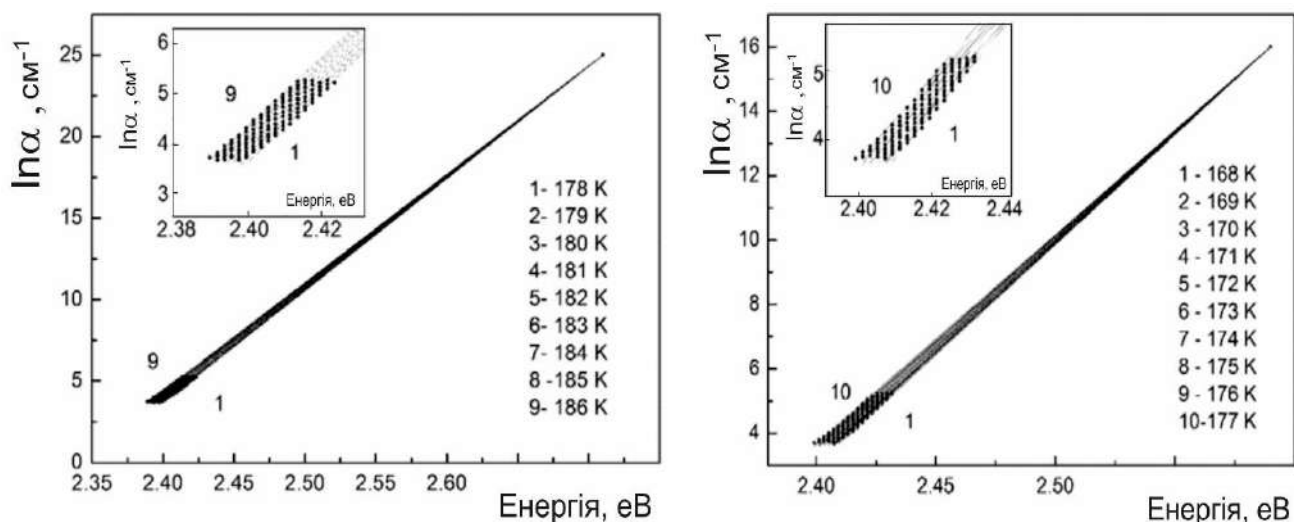
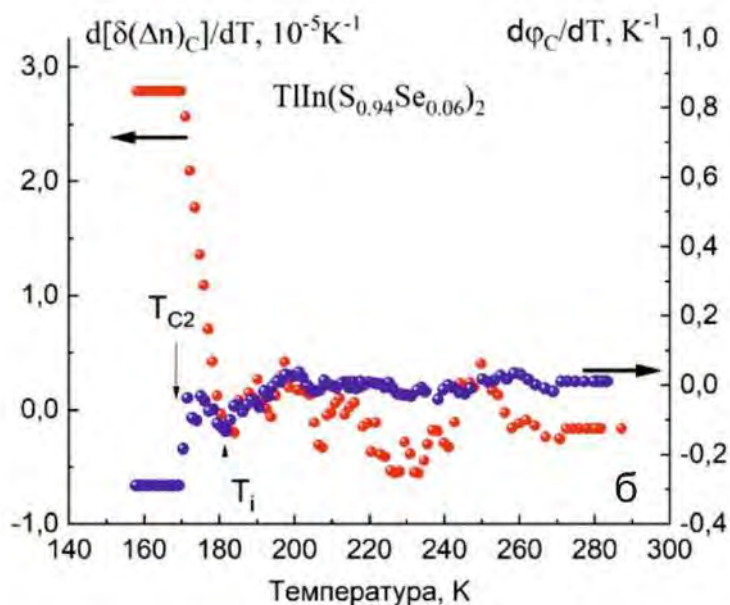
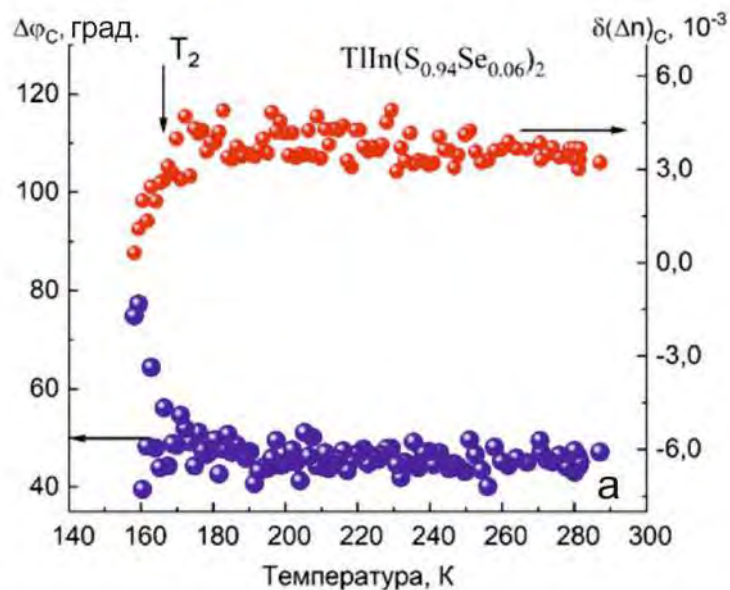


Рис. 4.36. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання монокристалу $\text{TIIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ у неспіврозмірній типу II (ліворуч) та сегнетоелектричній (праворуч) фазах [176].

Спектральні залежності коефіцієнта поглинання кристалу $\text{TIIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ наведено на рис. 4.33. Встановлено, що край поглинання має експоненціальну залежність. Зазначимо, що як видно на рис. 4.34, на ізоабсорбційних залежностях можна виділити ряд особливостей при температурах 209 K, 193 K та 175 K, які відповідають структурним ФП і узгоджуються з даними діелектричних досліджень кристалу $\text{TIIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$. Можна вважати, що при $T_{i1}=209$ K відбувається ФП параелектрична фаза – несумірна фаза типу I, при $T_{i2}=193$ K – перехід несумірна фаза типу I – несумірна фаза типу II, а при $T_c=175$ K – ФП у сегнетоелектричну фазу.

Так як у кристалі $\text{TIIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ існують параелектрична, неспіврозмірні та сегнетоелектрична фази, то можна виділити відповідні області, в яких температурна залежність краю поглинання описуються правилом Урбаха з різними параметрами. Спектральні залежності коефіцієнта поглинання у напівлогарифмічному масштабі для різних температурних інтервалів наведено на рис. 4.35 та рис.4.36.



б

Рисунок 4.37. Температурні залежності кута повороту оптичної індикатриси та оптичного подвійного променезаломлення (а), похідні від температури кута повороту оптичної індикатриси та оптичного подвійного променезаломлення (б) монокристалу $\text{TlIn}(\text{S}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_2$ [129, 173].

Правило Урбаха записується у вигляді [183]:

$$\alpha(E, T) = \alpha_0 \exp \left[\frac{\sigma(T)}{k_B T} (h\nu - E_0) \right] \quad (4.2)$$

де α_0 і E_0 параметри, які визначаються координатами точки перетину екстрапольованих лінійних відтинків залежностей $\ln\alpha(h\nu)$, $k_e T/\sigma(T) = W$ величина, що характеризує нахил краю поглинання, а для $\sigma(T)$ використовується співвідношення [183]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \left(\frac{2kT}{h\nu_p} \right) \text{th} \left(\frac{h\nu_p}{2kT} \right) \quad (4.3)$$

де σ_0 – стала, яка характеризує величину електрон (екситон)-фононої взаємодії, $h\nu_p$ – енергія ефективного фонона, який формує край фундаментального поглинання світла.

Визначені параметри наведено у табл.4.2.

Таблиця 4.2. Значення параметрів, які входять у формулу Урбаха, для монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ [176].

фаза	Температурний діапазон, К	α_0 , см^{-1}	E_0 , еВ	σ_0	$h\nu_p$, см^{-1}	$\frac{dh\nu^\alpha}{dT}$, 10^{-4} еВ/К
параелектрична	270–209	10^5	2.50	1.18	164	–5.5
несумірна типу I	209–187	10^8	2.71	1.15	121	–11.9
несумірна типу II	187–177	10^{11}	2.62	1.009	138	–16.5
сегнетоелектрична	177–165	10^7	2.59	1.024	68	–10.2

Відзначимо, що отримані результати для кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ узгоджуються з даними для TlInS_2 [164].

На рис. 4.37 представлено температурні залежності кута повороту оптичної індикатриси та оптичного подвійного променезаломлення, похідні від температури кута повороту оптичної індикатриси та оптичного подвійного променезаломлення монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_2$. Як видно, у зазначених температурних залежностях теж проявляються аномалії, які пов'язані з послідовними фазовими переходами у цих кристалах.

4.3.3. Кристали $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ для $0.1 \leq x \leq 0.25$.

Такі ж тенденції у змінах температурних залежностей діелектричної проникності проявляються для полі- та монокристалів при збільшенні концентрації атомів селену у твердих розчинах з $0.1 \leq x \leq 0.25$, що ілюструють рис. 4.38 та рис. 4.39. Відзначимо, що аномалії діелектричної проникності є сильно розмитими.

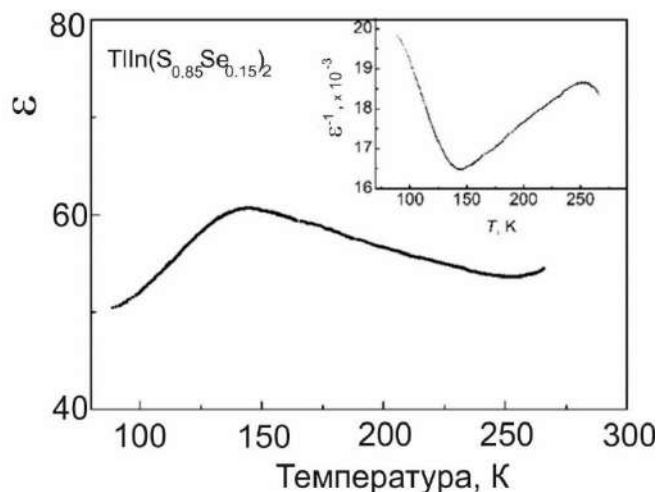


Рис. 4.38. Температурна залежність діелектричної проникності полікристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$

На температурних залежностях відносного лінійного видовження $\Delta L/L_c$ та коефіцієнта лінійного термічного розширення α_c монокристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$, $\text{TIIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ і $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ також фіксуються аномалії, які пов'язані зі структурними фазовими переходами (рис. 4.40-4.42).

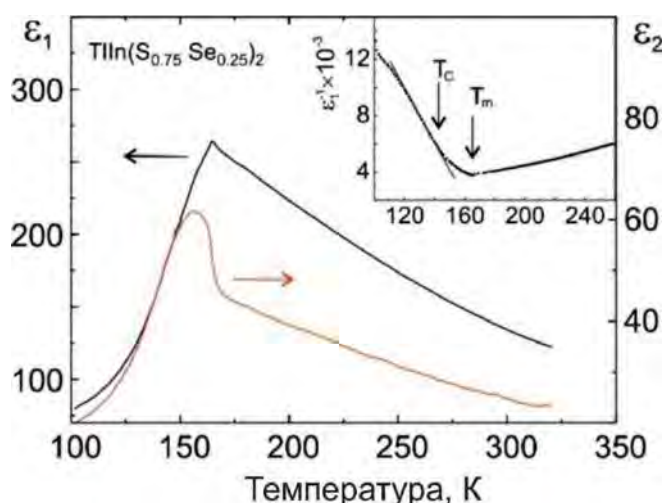


Рис. 4.39. Температурна залежність дійсної ϵ_1 та уявної ϵ_2 частин діелектричної проникності монокристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ (на вставці температурна залежність ϵ^{-1}) [121].

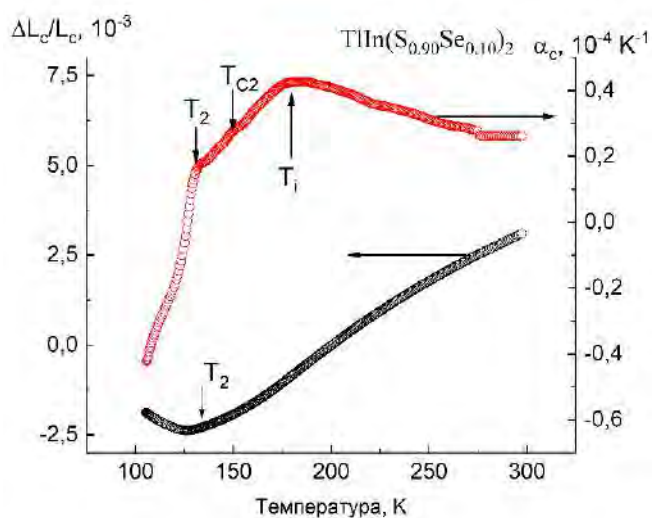


Рис. 4.40. Температурні залежності відносного лінійного видовження $\Delta L_c/L_c$ та коефіцієнта лінійного термічного розширення α_c монокристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$ [173].

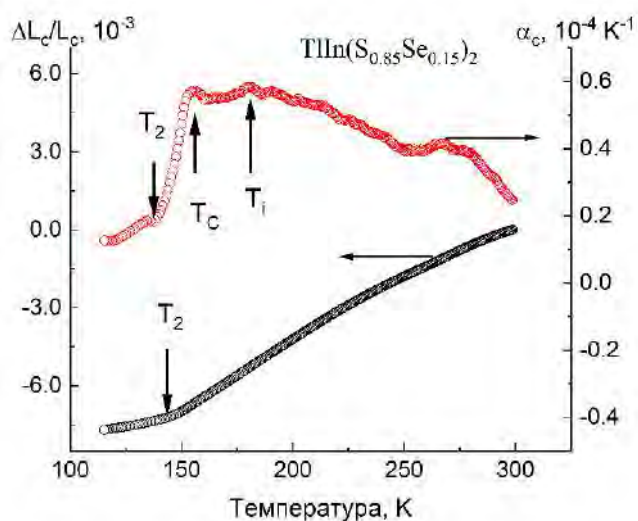


Рис. 4.41. Температурні залежності відносного лінійного видовження $\Delta L_c/L_c$ та коефіцієнта лінійного термічного розширення α_c монокристала $\text{TIIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ [173].

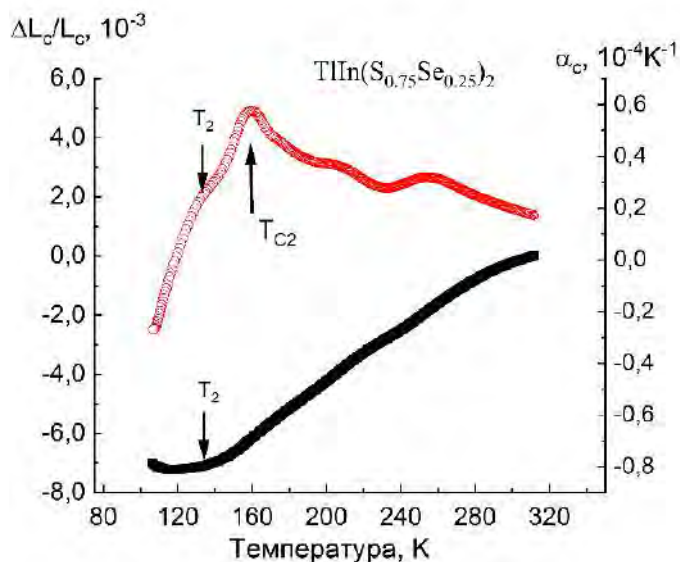


Рис. 4.42. Температурні залежності відносного лінійного видовження $\Delta L_c/L_c$ та коефіцієнта лінійного термічного розширення α_c монокристалів $\text{TIIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ [173].

Така ж тенденція спостерігається і на температурних залежностях кута повороту оптичної індикатриси $\Delta\varphi_c$, оптичного подвійного променезаломлення $\delta\Delta n$ та похідних від температури кута повороту оптичної індикатриси та оптичного подвійного променезаломлення монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$, $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ ((рис. 4.43-4.3.23).

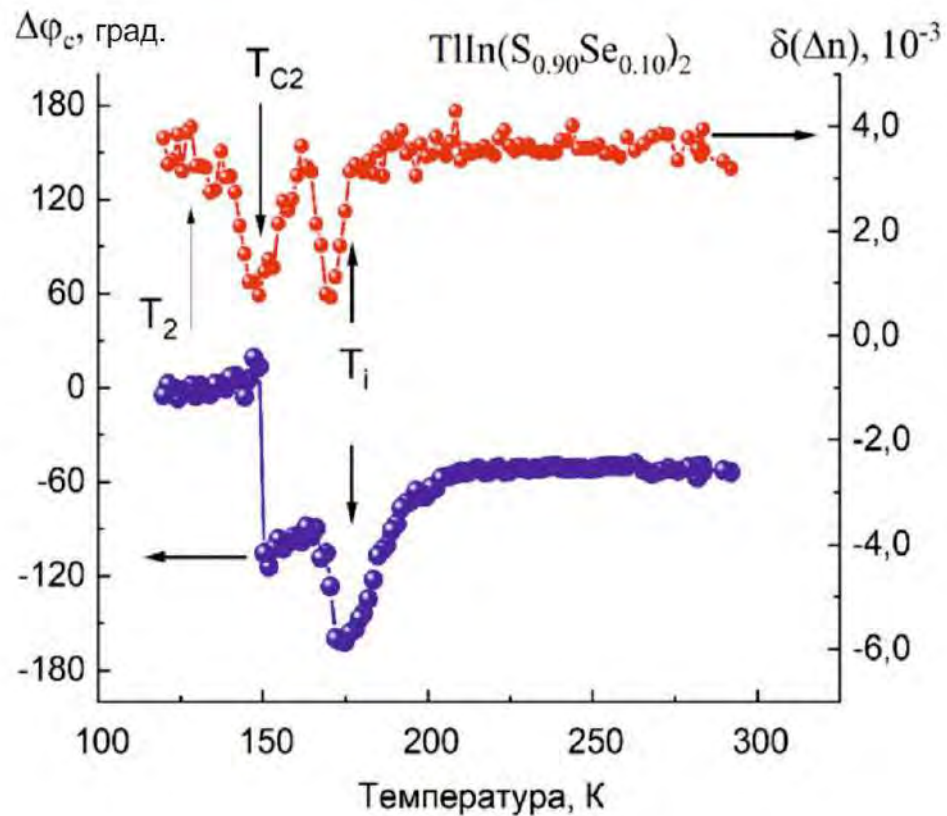


Рис. 4.43. Температурні залежності кута повороту оптичної індикатриси $\Delta\varphi_c$ та оптичного подвійного променезаломлення $\delta\Delta n$ монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$ [173].

Як видно з наведених рисунків рис. 4.38 – рис. 4.45, пов'язані з фазовими переходами особливості на температурних залежностях діелектричної проникності, відносного лінійного видовження та коефіцієнта лінійного термічного розширення, кута повороту оптичної індикатриси $\Delta\varphi_c$ та оптичного подвійного променезаломлення кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ для $0.1 \leq x \leq 0.25$ проявляються по різному. Найбільш наглядно наявність температурного інтервалу $150 \text{ K} \leq T \leq 175 \text{ K}$, який обмежений аномаліями кута повороту оптичної

індикатриси $\Delta\varphi_c$ та оптичного подвійного променезаломлення $\delta\Delta n$, ілюструє рис. 4.43 для монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$.

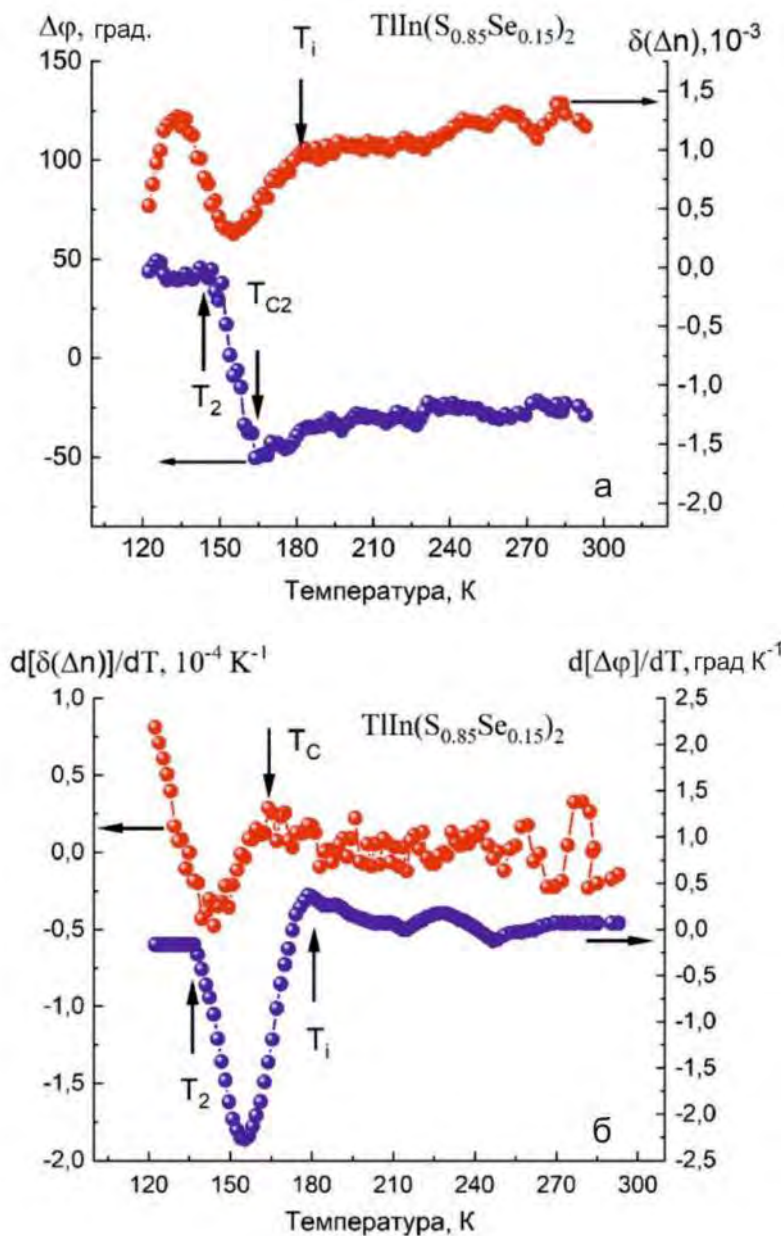


Рис. 4.44. Температурні залежності кута повороту оптичної індикатриси та оптичного подвійного променезаломлення (а), похідні від температури кута повороту оптичної індикатриси та оптичного подвійного променезаломлення (б) монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ [173].

Слід відзначити, що для монокристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.90}\text{Se}_{0.10})_2$ на залежності $\Delta\varphi_c=f(T)$ близько $T=150 \text{ K}$ фіксується аномалія, яка характерна для фазового переходу першого роду і, на нашу думку, пов'язана з переходом неспівмірна-

сегнетоелектрична фаза, а особливість при $T=175$ К обумовлена переходом параелектрична-неспівмірна фаза. При тих же температурах проявляються і особливості на температурній залежності коефіцієнта лінійного термічного розширення (рис. 4.40).

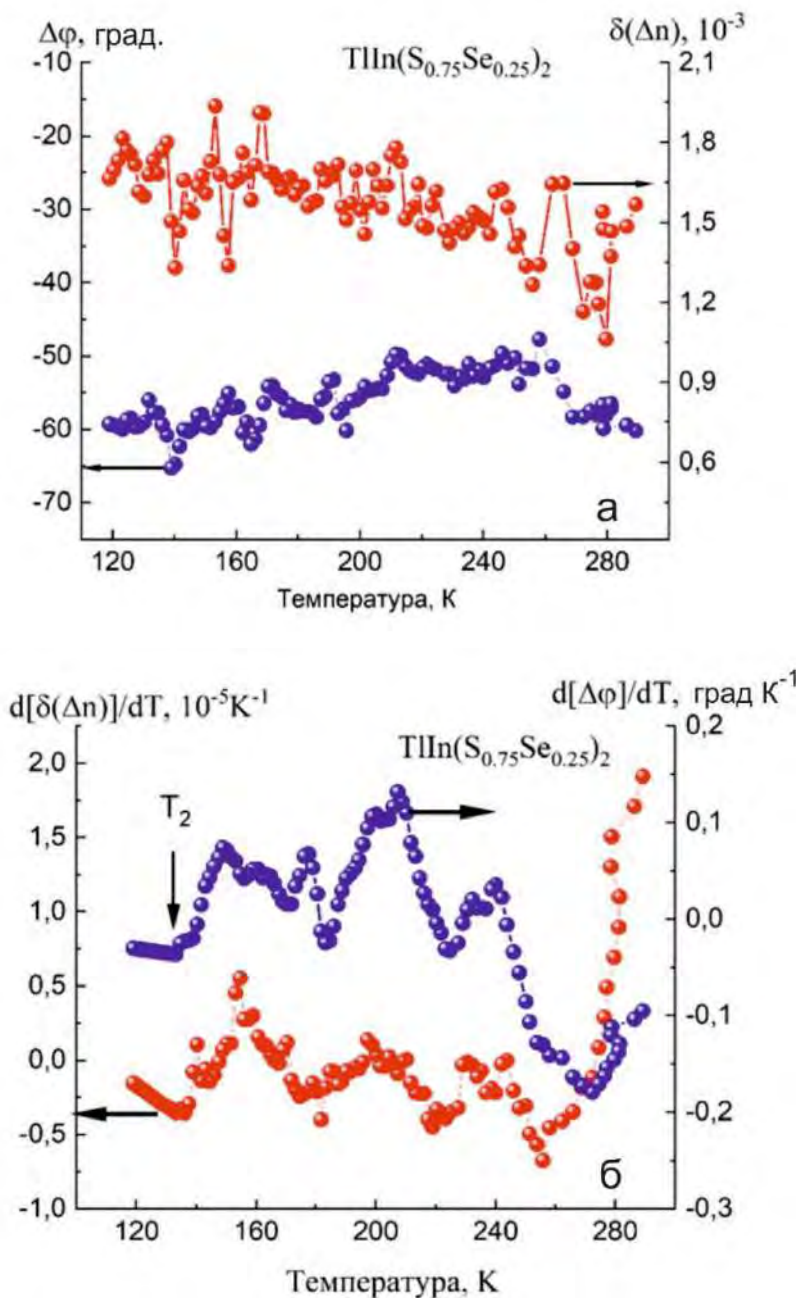


Рис. 4.45. Температурні залежності кута повороту оптичної індикатриси та оптичного подвійного променезаломлення (а), похідні від температури кута повороту оптичної індикатриси й оптичного подвійного променезаломлення (б) монокристалу $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ [173].

На залежностях $\Delta\varphi(T)=f(T)$ і $\delta(\Delta n) =f(T)$ кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.85}\text{Se}_{0.15})_2$ також ще можна виділити температурний інтервал $164 \text{ K} \leq T \leq 183 \text{ K}$, який відповідає неспівмірній фазі, а при температурі 144 K на залежностях $\Delta\varphi(T)$ і $\alpha_c(T)$ видно особливості. Відзначимо, що для кристала $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ тільки на залежностях $\alpha_c = f(T)$ та $\varepsilon = f(T)$ фіксуються зміни.

4.4. Фазова T - x діаграма у діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$

У цьому підрозділі для побудови фазової T - x діаграма ми узагальнимо наведені у підрозділах 4.1– 4.3.2 результати з дослідження особливостей діелектричних та оптичних (спектроеліпсометрії, раманівського розсіювання, поглинання, подвійного променезаломлення, кута повороту оптичної індикатриси) властивостей та дилатометричних даних в області фазових переходів кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ у діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$.

Спочатку відзначимо, що у деяких зразках вище температур фазового переходу параелектрична фаза – неспівмірна фаза фіксувалися особливості на температурних залежностях фізичних характеристик, зокрема аномалії діелектричної проникності деяких полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ та аномалія коефіцієнта лінійного розширення кристалу $\text{TlIn}(\text{S}_{0.94}\text{Se}_{0.06})_2$ при $T = 214 \text{ K}$ (див. рис. 4.32), яка є подібною до тієї, яку спостерігали у кристалі TlInS_2 автори роботи [184] і віднесли її до температури розмитого ФП у політипі з $c = 16c_0$. Такі особливості нами не будуть враховуватися, так як нас цікавить побудова T - x діаграми кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, які відносяться до політипу з $c = c_0$. Крім цього, нами не будуть розглядатися аномалії на температурних залежностях деяких фізичних характеристик нижче переходу неспівмірна фаза – сегнетоелектрична фаза (див. наприклад рис. 4.42), які, скоріше всього, пов'язані з розмитістю фазового переходу першого роду й описані у роботі [173].

У таблиці 4.3 наведено усереднені значення температур, при яких фіксуються аномалії фізичних характеристик, отримані за результатами досліджень і описаними у підрозділах 4.1 – 4.3, які визначають область існування неспівмірної фази.

Таблиця 4.3 Усереднені значення температур, при яких фіксуються аномалії фізичних характеристик

$\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se})_2$	0	0.01	0.02	0.03	0.05	0.06	0.07	0.08	0.10	0.15	0.25
T_i , К											
оптичні	214	207	201	196	193	182		203	171	180	
діелектричні	214	207	203	197	193		194	205			
дилатометричні	226					184			175	180	
T_c , К											
оптичні	194	189		178	168	168		163	149	164	157
діелектричні	196	189	183	178	168		160	160		145	
дилатометричні	194					164			150	156	159

На рис. 4.46 показано концентраційні залежності температур T_i , T_m та T_c , визначених з температурної поведінки діелектричної проникності полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ [172].

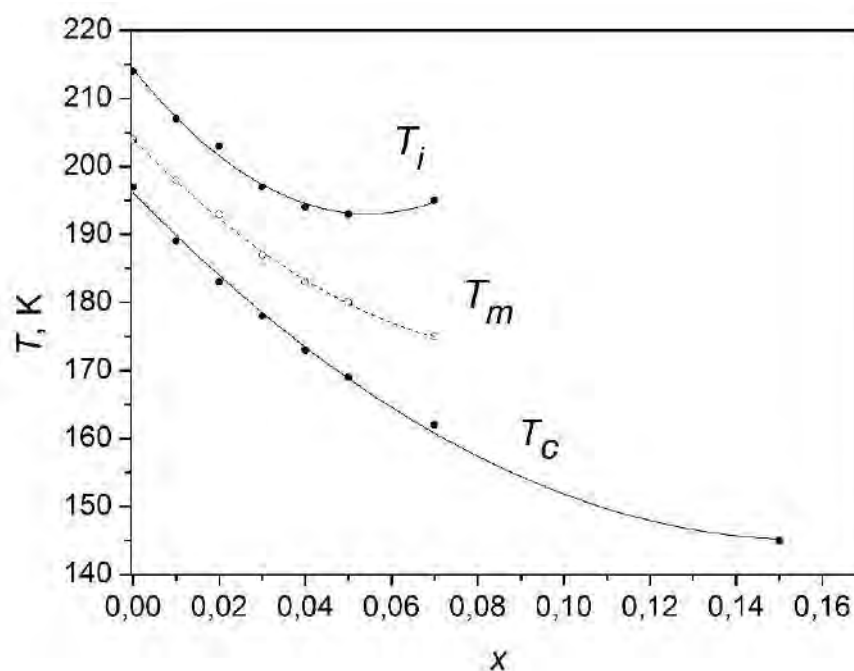


Рис. 4.46. T, x – діаграма полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, (лінії - інтерполяція поліномом другого порядку, T_i – температура фазового переходу параелектрична–неспівмірна фаза, T_m – температура максимуму діелектричної проникності, T_c – температура фазового переходу неспівмірна– сегнетоелектрична фаза) [172].

Інтерполяція поліномом другого порядку дає наступні концентраційні залежності [172]: $T_i = 214.3 - 780.5x + 7160x^2$, $T_m = 203.4 - 659.1x + 73464x^2$, $T_c = 196.2 - 650.5x + 2072x^2$.

Як видно з рис. 4.46 у випадку полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ температурний інтервал між T_i та T_c зі збільшенням вмісту Se зростає, а концентраційна поведінка $T_i(x)$ є суттєво нелінійною, причому при концентраціях $x \approx 0.05$ спостерігається зміна знаку коефіцієнта dT_i/dx . Відзначимо, що положення температур фазових переходів параелектрична–неспівмірна фаза та температури максимуму діелектричної проникності для концентрацій $x < 0.05$ узгоджується з результатами [3, 4] для монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, однак на відміну від [3–5] видно, що при $x \approx 0.05$ точка Ліфшиця не реалізується.

Що стосується загального випадку полі- та монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$, то побудовану за описаними у цьому розділі результатами T, x – діаграму в досліджуваному діапазоні концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$ представлено на рис. 4.3.25.

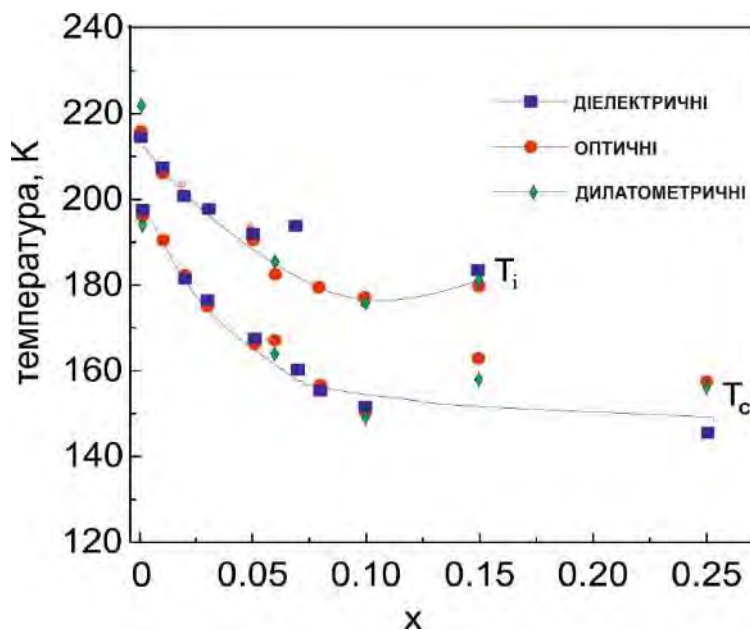


Рис. 4.47. T, x – діаграма кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$. T_i – температура фазового переходу параелектрична–неспівмірна фаза, T_c – температура фазового переходу неспівмірна– сегнетоелектрична фаза [173].

Таким чином, у результаті досліджень температурних залежностей діелектричних, дилатометричних і оптичних (двопроменезаломлення, кут

повороту оптичної індикатриси, поглинання) властивостей кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ в області фазових переходів і з урахуванням даних спектроеліпсометрії та раманівського розсіювання світла встановлено фазову T - x діаграму в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$ і з'ясовано, що точка Ліфшиця при $x \approx 0.05$ не реалізується, як це передбачалося у роботах кількох груп авторів.

4.5. Уточнена T - p діаграма кристала TlInS_2

У цьому підрозділі представлено результати досліджень доменної структури кристала TlInS_2 при різних значеннях гідростатичного тиску, у результаті яких було уточнено фазову p , T – діаграму монокристала TlInS_2 [185, 186].

Для дослідження доменної структури використовувалися кристали розмірами $4 \times 4 \times 1$ мм, які знаходилися в оптичній камері високого тиску. Монохромна CCD камера застосовувалася для фіксації зображення доменної структури. Вимірювання проведено в інтервалі гідростатичних тисків до 750 МПа. Робочою рідиною оптичної камери був бензин. Мідь-константанова термопара використовувалася для вимірювання температури зразків. Точність реєстрації температури 0.1 К, тиску – 1 МПа.

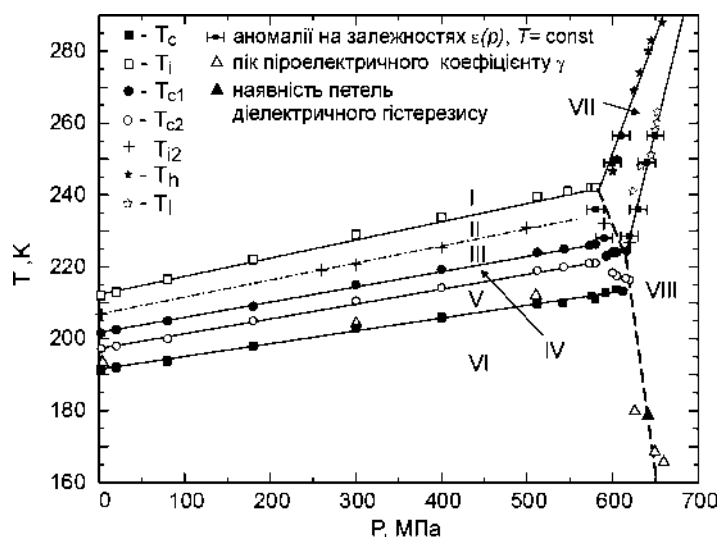


Рис. 4.48. p , T – діаграма кристала TlInS_2 (T_i – перехід в неспівмірну фазу типу I; T_{i2} – перехід в неспівмірну фазу типу II; T_{c1} – перехід у невласний сегнетоелектричний стан; T_{c2} – перехід у власний сегнетоелектричний стан; T_c – перехід у сегнетоелектричний стан; T_l – низькотемпературний перехід; T_h – високотемпературний перехід [22, 23].

Відзначимо, що фазова p, T – діаграма кристала TlInS_2 , яка приведена на рис. 4.48, була нами побудована раніше на основі досліджень діелектричних, оптичних і сегнетоелектричних властивостей [22, 23].

Як було з'ясовано, на цій діаграмі область вище лінії переходів $T_{i1}(p)$ відповідає парафазі [22, 23, 185, 186]. Область існування неспівмірної фази обмежена лініями $T_{i1}(p)$ та $T_{c2}(p)$. Область нижче лінії переходів $T_{c2}(p)$ відповідає сегнетоелектричному стану.

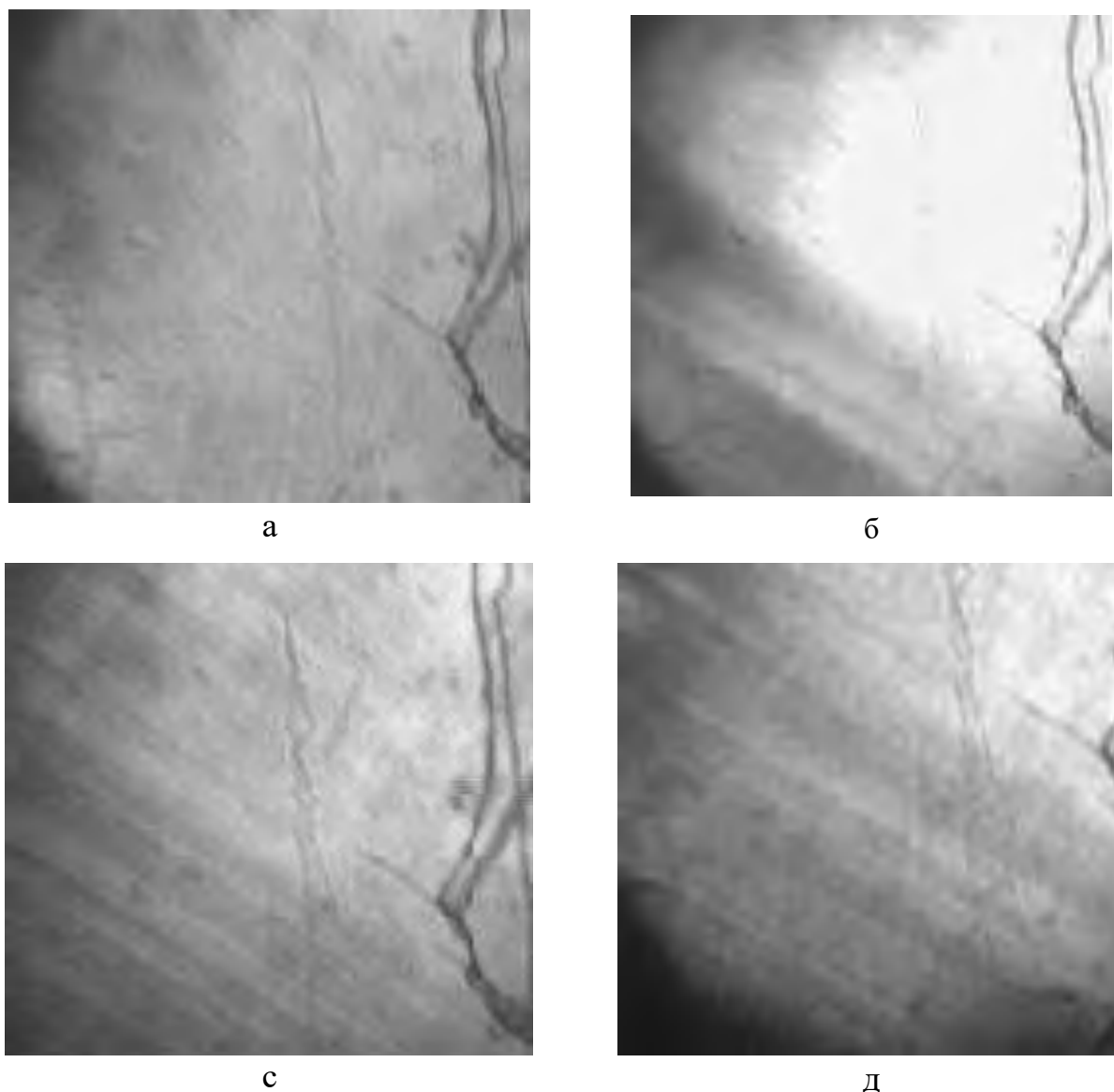


Рис. 4.49. Відображення монокристала TlInS_2 у схрещених поляризаторах при $T=190$ К і при $p = 450$ МПа (а) ; $p = 530$ МПа (б); $p = 570$ МПа (с); $p = 590$ МПа (д). (Масштаб по горизонталі ~ 1.5 мм) [185, 186].

Відзначимо, що у результаті досліджень [185, 186] уточнено, що суцільні лінії $T_1(p)$ та $T_2(p)$ на p, T – діаграмі відповідають переходам при T_1 та T_2 у фази високого тиску. Зазначені ФП фіксуються з суттєвими температурним та баричним гістерезисами. Заштриховані ділянки діаграми ілюструють область існування сегнетоеластичої фази.

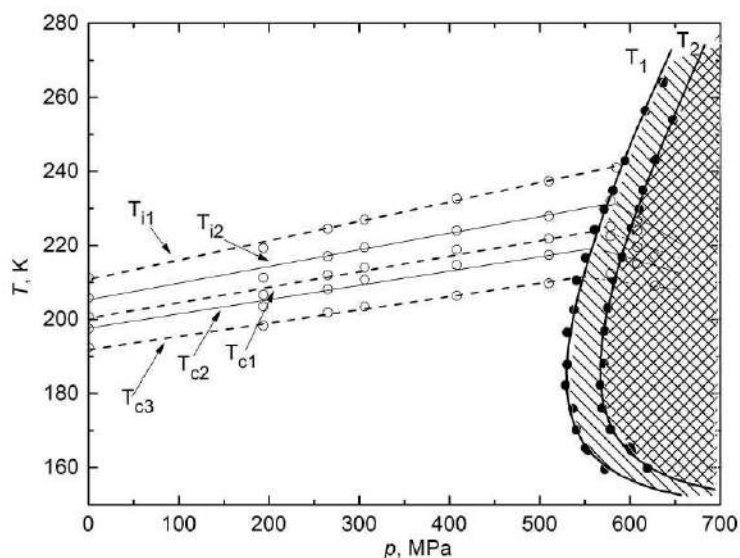


Рис. 4.50. Фазова p, T - діаграма монокристала TlInS_2 (заштриховані ділянки – сегнетоеластичні фази) [185, 186].

Для різних ділянок фазової p, T - діаграми при різних значеннях тиску та температури на рис. 4.49 наведено зображення зразка TlInS_2 у схрещених поляризаторах. Відображення (а) ілюструє ділянку СЕ фази, в якій існує однорідна структура кристала. Відображення (б) ілюструє ділянки (з одинарною штриховкою) між лініями ФП $T_1(p)$ та $T_2(p)$. Відзначимо, що для цієї області фіксується розмита структура смуг, яка при збільшенні тиску стає більш вираженою. На відображеннях (с) і (д) вже проявляються паралельні смуги, яскравість яких міняється при зміні кута між аналізатором та поляризатором (рис. 4.51). Зазначимо, що така структура паралельних смуг є характерною для прояву сегнетоеластичних доменів, причому у фазі високого тиску також фіксуються схрещені під кутом дев'яносто градусів паралельні структури (елементи такої структури ілюструє рис. 4.49, д). Відзначимо, що доменна структура при віддаленні від ФП в цій фазі майже не змінюється, тому можна вважати, що є «замороженою».

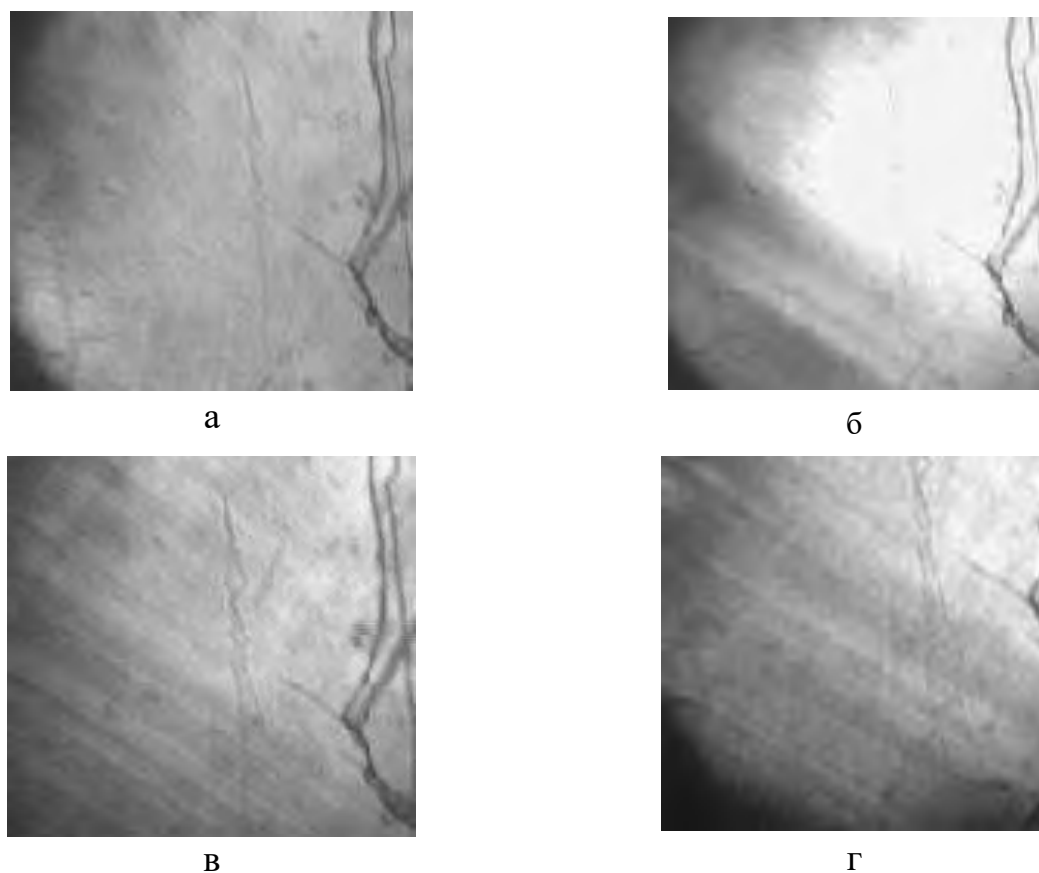


Рис. 4.51. Відображення монокристала TIInS₂ в схрещених поляризаторах при $T=190$ К і при $p = 450$ МПа (а), $p = 530$ МПа (б), $p = 570$ МПа (в), $p = 590$ МПа (г). (Масштаб по горизонталі ~ 1.5 мм) [185, 186].

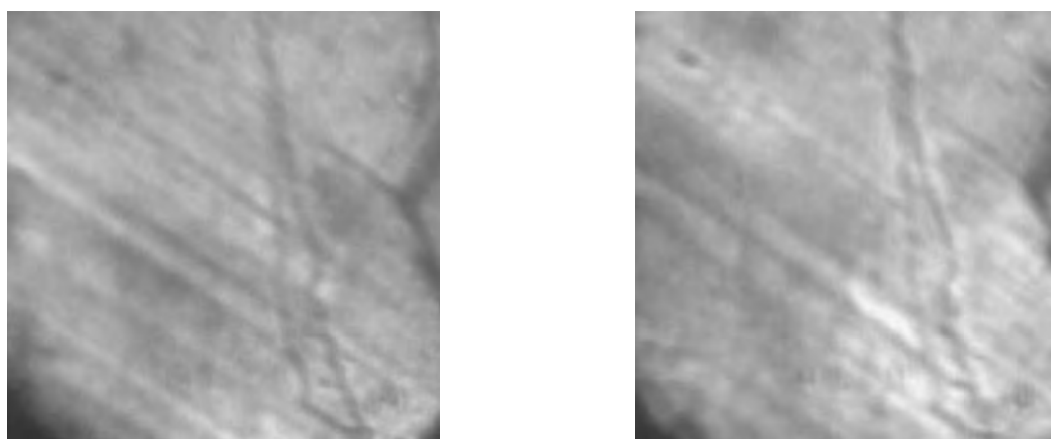


Рис. 4.52. Відображення монокристала TIInS₂ у схрещених поляризаторах при $T=200$ К та $p = 600$ МПа при зміні кута між аналізатором і поляризатором на 15 градусів (праворуч), 0 (ліворуч) градусів [185, 186].

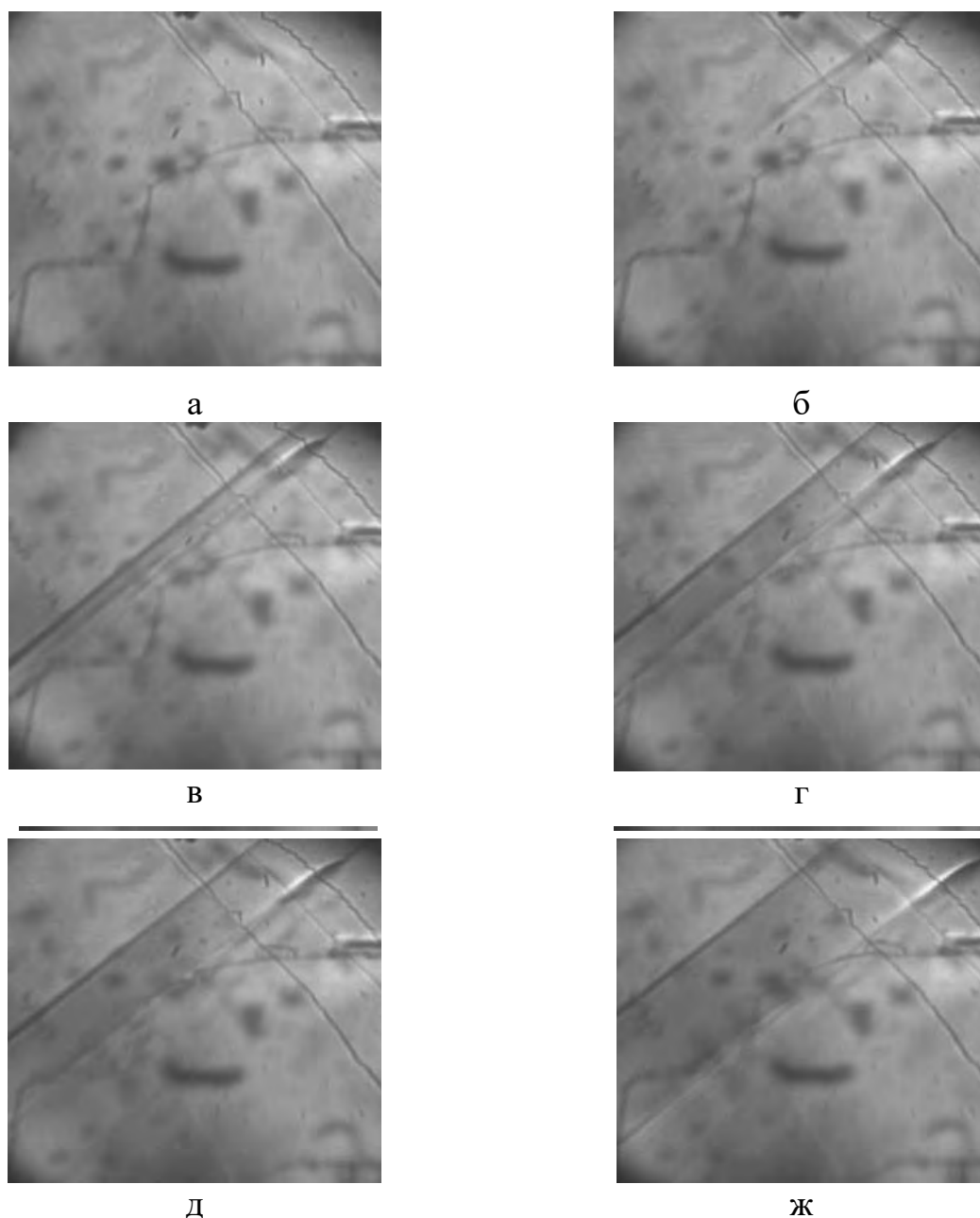


Рис. 4.53. Відображення монокристала TIInS₂ у схрещених поляризаторах при $T = 220$ К і при $p = 565$ МПа (а), $p = 570$ МПа (б), $p = 575$ МПа (в), $p = 580$ МПа (г), $p = 585$ МПа (д), б) $p = 590$ МПа (ж). (зразок 2, масштаб по горизонталі ~ 1.5 мм) [185, 186].

Слід відзначити, що доменна структура у фазі, яка відображена між лініями $T_1(p)$ та $T_2(p)$ на p , T – діаграмі, є чутливою до режимів зміни тиску та температури, тобто є динамічною, для якої фіксується ефект запам'ятовування структури доменів фази високого тиску, що ілюструють зображення на рис. 4.53. Як видно з рис. 4.53, зі збільшенням тиску фіксується розростання доменних областей. На

нашу думку, фаза, яка зображена між лініями $T_1(p)$ та $T_2(p)$ на p, T – діаграмі, є псевдоеластичною, для якої характерна подібна зміна доменної структури. Відзначимо, що аналогічні зміни фіксувалися в кристалах $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ [188], в яких перехід в сегнетоеластичну фазу проходить через псевдоеластичну-проміжкову фазу.

Таким чином, у результаті дослідження доменної структури кристала TlInS_2 уточнено фазову p, T –діаграму та виявлено, що при тисках вище 550 МПа у площині шарів кристала фіксуються сегнетоеластичні тканиноподібні домени. У перехідній сегнетоеластичній фазі фіксуються динамічні ефекти, а в сегнетоеластичній фазі при більших тисках доменна структура є ”замороженою”.

4.6. Дослідження температурної поведінки фононних мод, швидкостей звуку та лінійного термічного розширення кристала TlInSe_2

Експериментальним і теоретичним дослідженням фізичних властивостей кристала TlInSe_2 присвячено досить значну кількість робіт у зв'язку з тим, що до тепер є дискусійним питання про існування фазових переходів та неспівмірної фази. Інтерес до цього кристалу в останні роки значно виріс також тому, що як з'ясували автори роботи [189], потрійна сполука талію TlInSe_2 демонструє гігантський ефект Зеєбека при температурах нижче приблизно 410 К і суперструктури індукують сильні зв'язувальні стани між $\text{Se-}p$ -орбіталями в найближчих сусідніх шарах і створюють велику щільність станів поблизу нижніх зон провідності. Коефіцієнт Зеєбека структурно одновимірного матеріалу TlInSe_2 був виміряний у діапазоні температур від 70 °С до 500 °С у вакуумі. Виявилось, що при температурах вище 200 °С цей коефіцієнт є від'ємним, а зі зниженням температури нижче 200 °С коефіцієнт стає позитивним і значним до граничного значення 107 мкВ/°С [51]. Автори цієї публікації вважають, що унікальні термоелектричні властивості цього матеріалу пов'язані з існуванням при температурах нижче 200 °С неспіврозмірної фази - надгратки, яка може мати місце в TlInSe_2 [51].

Нами проведено дослідження температурних залежностей швидкостей звуку, лінійного термічного розширення та частот фононних мод у раманівських спектрах кристала TlInSe_2 [83, 146].

Монокристали TlInSe_2 (рис. 4.54) було вирощено методом спрямованої кристалізації із розплаву [82, 83]. Для синтезу та вирощування кристалів потрібної сполуки TlInSe_2 використано елементарні речовини високої ступеня чистоти. Елементарні речовини загрузалися у кварцеві ампули внутрішнім діаметром 15-20 мм в спеціальній конфігурації, які вакуумувалися до 10^{-4} мм. рт.ст., запаювалися, і методом сплавлення проводився синтез потрібної сполуки. Розплав синтезованої сполуки TlInSe_2 кристалізувався в горизонтальному положенні. Температура в зоні розплаву 800-840 °С, у зоні відпалу – 690-710°С, вертикальний градієнт температури в зоні кристалізації 3–5 град/мм, швидкість переміщення ампули із зони розплаву в зону відпалу 0.1–0.25 мм/год. ($T_{\text{пл}}(\text{TlInSe}_2) = 750^\circ\text{C}$). Одержаний кристал в зоні відпалу охолоджувався із швидкістю 50–60 град/год. Після проведення характеристизації об'єктів було виготовлено зразки для досліджень (рис. 4.54).

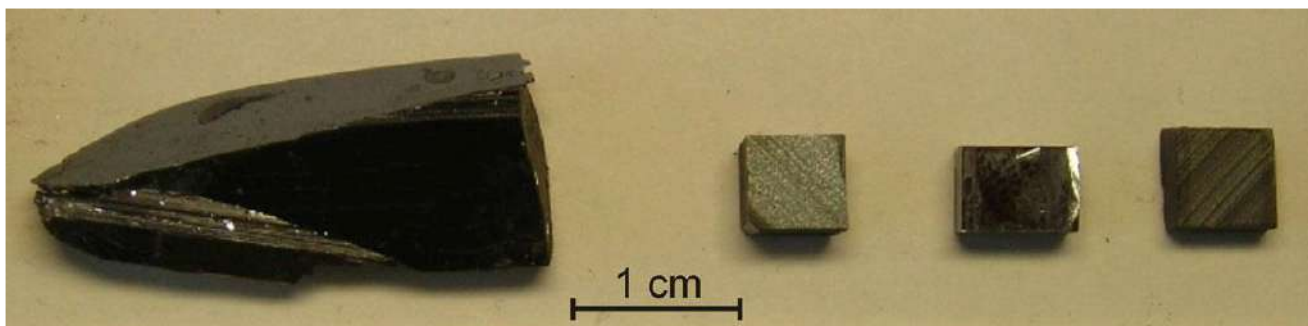


Рис. 4.54. Монокристал TlInSe_2 та виготовлені орієнтовані зразки (справа ліворуч) з площинами, перпендикулярними до осей a , b та c ; осі b та напрямків $[101]$ і $[10\bar{1}]$; осі c та напрямків $[110]$ і $[1\bar{1}0]$ [83].

Для характеристизації об'єктів проведено рентгеноструктурні дослідження методом Бреґґа-Брентано на дифрактометрі ДРОН-3М з використанням випромінювання $\text{Cu K}\alpha$ (рис. 4.55). Рефлекси кристала було ідентифіковано за літературними даними та з'ясовано, що досліджувані об'єкти при кімнатній температурі належать до просторової групи $I4/mcm$ (точкова група симетрії -

4/nm) з параметрами ґратки $a=8.075 \text{ \AA}$ та $c=6.847 \text{ \AA}$. Зазначимо, що отримані нами значення узгоджуються з відомими в літературі і структура є стабільною при кімнатній температурі й атмосферному тиску [8].

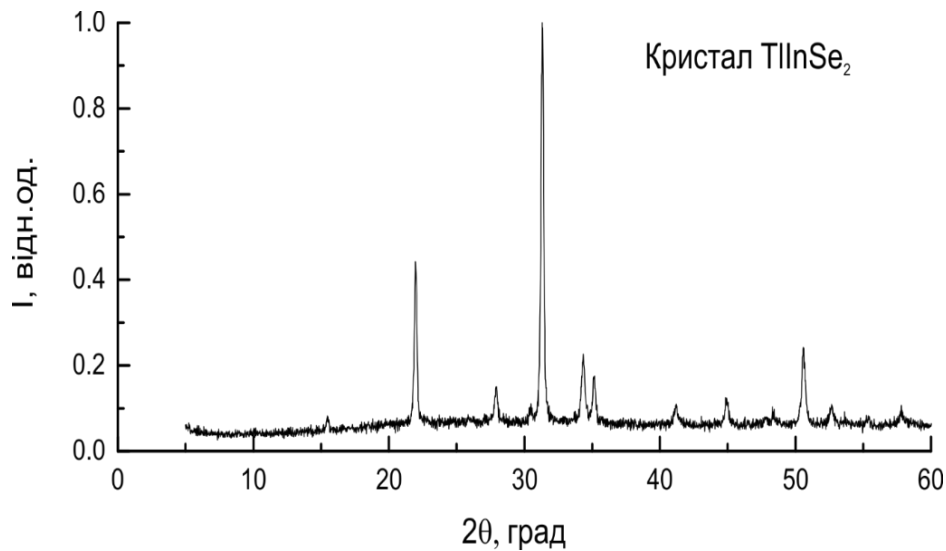


Рис. 4.55. Рентгенодифрактограма монокристала TIInSe_2 .

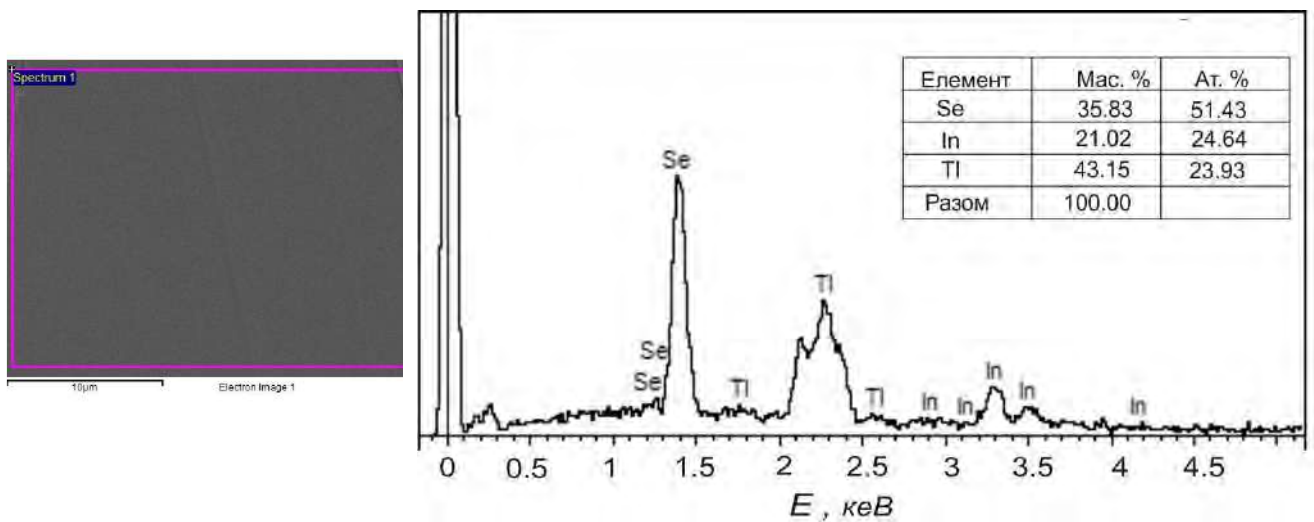


Рис. 4.56. Зображення SEM для поверхні сколу, спектри рентгенофлуоресценції та результати елементного аналізу хімічного складу монокристала TIInSe_2 .

Дослідження скануючої електронної мікроскопії у поєднанні з енергодисперсійною рентгенофлуоресцентною спектроскопією було виконано на мікроскопі SEM JEOL 7000F. Результати такого аналізу для монокристала TIInSe_2 представлено на рис. 4.56.

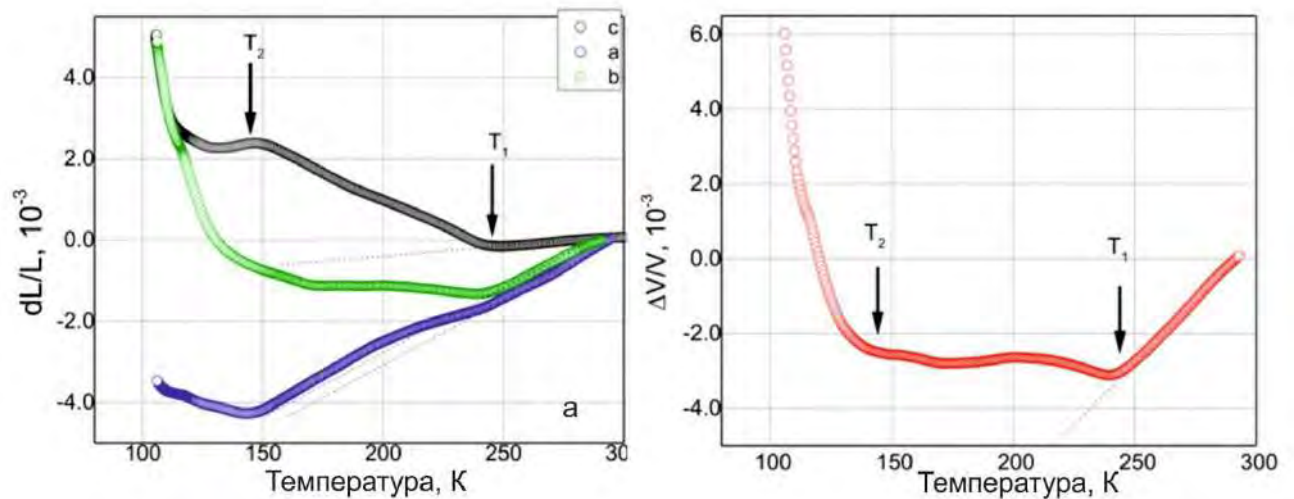


Рис. 4.57. Температурні залежності відносного лінійного подовження (а) та об'ємного теплового розширення (б) кристала TlInSe_2 (штриховані лінії відповідають екстраполяції з області $T > 245$ К) [83].

Як видно з рис. 4.57, температурна залежність відносного лінійного видовження та коефіцієнта об'ємного термічного розширення для кристала TlInSe_2 змінюються при охолодженні зразка нижче температури $T_1=245$ К.

Тут варто зазначити, що $T_1=245$ К є вищою ніж температура фазового переходу 184 К, яку вказують автори роботи [190], базуючись на результатах рентгеноструктурних досліджень, які вони провели на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 (Cu, $K\alpha$ -випромінювання) з низькотемпературною приставкою УРНТ-180. У результаті таких досліджень вони виділяють незвичайну температурну поведінку параметрів ґратки a і c , які поза межами температурних інтервалів 130-140, 170-185 і 200-220 К монотонно зростають зі збільшенням температури, а в межах цих діапазонів майже не змінюються, що, на їх думку, характерно для явища фазового переходу в кристалах з неспівмірними фазами [190]. У цій же роботі повідомляється, що на температурних залежностей теплоємності фіксуються дві аномалії у температурній області 130-140 К та 180-188 К: при 135 К та $T=184$ К, причому для останнього ФП $\Delta C_2 = (5.21 \pm 0.05)$ Дж/(моль К) [190].

Тут варто нагадати, що тензор лінійного термічного розширення для тетрагональних кристалів TlInSe_2 в кристалографічній системі координат записується у вигляді [83]:

$$\alpha_{ij} = \begin{vmatrix} \alpha_{aa} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_{bb} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{cc} \end{vmatrix}, \quad (4.4)$$

де $\alpha_{bb} = \alpha_{aa}$, а коефіцієнт об'ємного термічного розширення $\alpha_v = \alpha_{aa} + \alpha_{bb} + \alpha_{cc}$

Як видно з рис. 4.57 (а), температурні залежності відносних видовжень dL_a/L_a і dL_b/L_b у температурному інтервалі 245÷300 К співпадають, а при температурах нижчих за 245 К розділяються, що може свідчити про те, що симетрія кристала понижується і може відповідати одній з орторомбічних груп симетрії. Однак, як слідує з рис. 4.57 (а) та (б), при подальшому зменшенні температури фіксується розширення кристалу вздовж кристалографічних напрямків [100], [010] та [001], що проявляється у відмінності між апроксимованими залежностями й експериментальними точками, які відповідають спонтанним видовженням. Зауважимо, що зазначена температурна залежність є не типовою для фероїків, у яких ФП проходить з деформацією ґратки, при цьому об'єм елементарної ґратки залишається незмінним, оскільки слід тензора спонтанного деформації повинен бути рівним нулю [191]. Але, як видно з рис. 4.57 (б), експериментально фіксується зміна $\Delta V/V$.

З експериментальних температурних залежностей відносного лінійного подовження можна оцінити коефіцієнти лінійного теплового розширення [67]:

$$\alpha_{ij} = \frac{\partial(\Delta L_i / L_j^0)}{\partial T}, \quad (4.5)$$

де ΔL_i - величина видовження зразка, L_j^0 – початковий розмір зразка, T – температура.

На рис. 4.58 показано температурні залежності лінійного (а) й об'ємного (б) коефіцієнтів теплового розширення кристала TlInSe_2 , з яких слідує, що в діапазоні

температур $145 \leq T \leq 245$ К коефіцієнт об'ємного теплового розширення α_V майже не залежить від температури, а при температурах $T \leq 145$ К розміри зразка починають суттєво змінюватися [83]. Коефіцієнти лінійного теплового розширення при $T = 290$ К дорівнюють $\alpha_{aa} = (3.3 \pm 0.7) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_{bb} = (2.3 \pm 0.7) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ і $\alpha_{cc} = (0.4 \pm 0.7) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ [83].

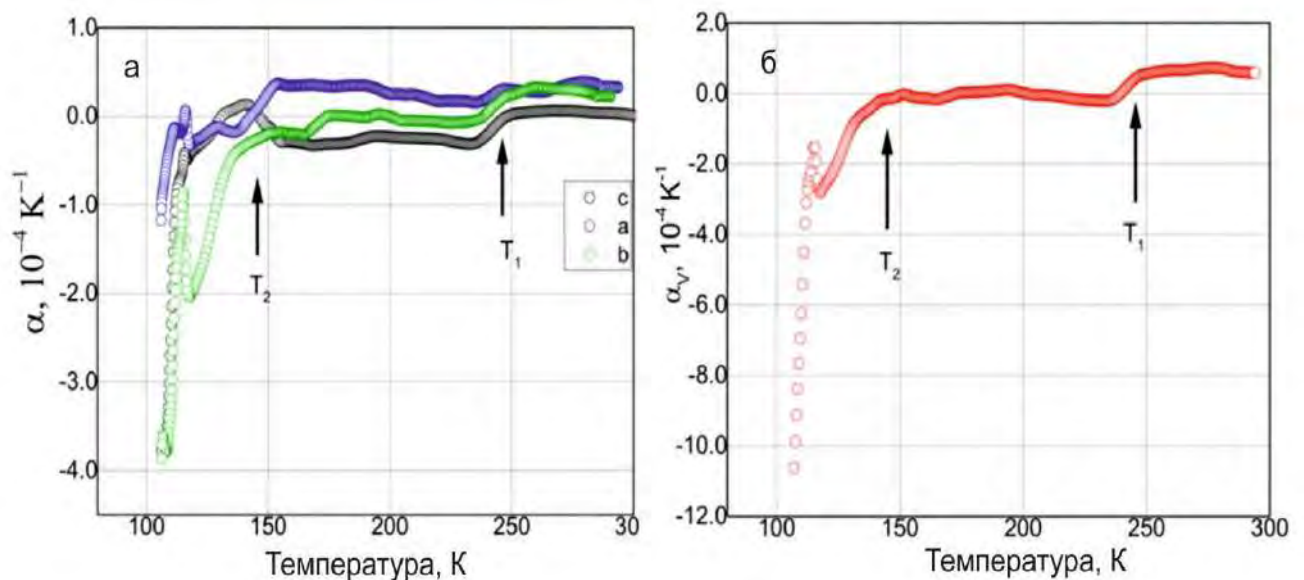


Рис. 4.58. Залежності $\alpha_{ij} = f(T)$ (а) й $\alpha_V = f(T)$ кристала TlInSe_2 [83].

Якщо врахувати, що точність вимірювання відносного видовження в кристалі TlInSe_2 була не гіршою ніж $\pm 2 \times 10^{-6}$, то величина середнього квадратичного відхилення для розрахованих значень коефіцієнтів тензора термічного розширення не перевищувала $\sim 0.7 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Тоді можна вважати, що компоненти тензора термічного розширення α_{aa} і α_{bb} кристала TlInSe_2 рівні в межах похибки вище 245 К. Однак залежності $\alpha_{aa}(T)$ і $\alpha_{bb}(T)$ не співпадають при температурах $T \leq 245$ К, а при $T \leq 145$ К коефіцієнти лінійного теплового розширення та коефіцієнт об'ємного теплового розширення є негативними і збільшуються за модулем практично на два порядки [83].

Рис. 4.59 ілюструє температурні залежності швидкостей акустичних хвиль v_{11} , v_{22} і v_{33} (а) та коефіцієнтів пружної жорсткості C_{11} , C_{22} та C_{33} (б) кристала TlInSe_2 у температурному інтервалі 166÷300 К.

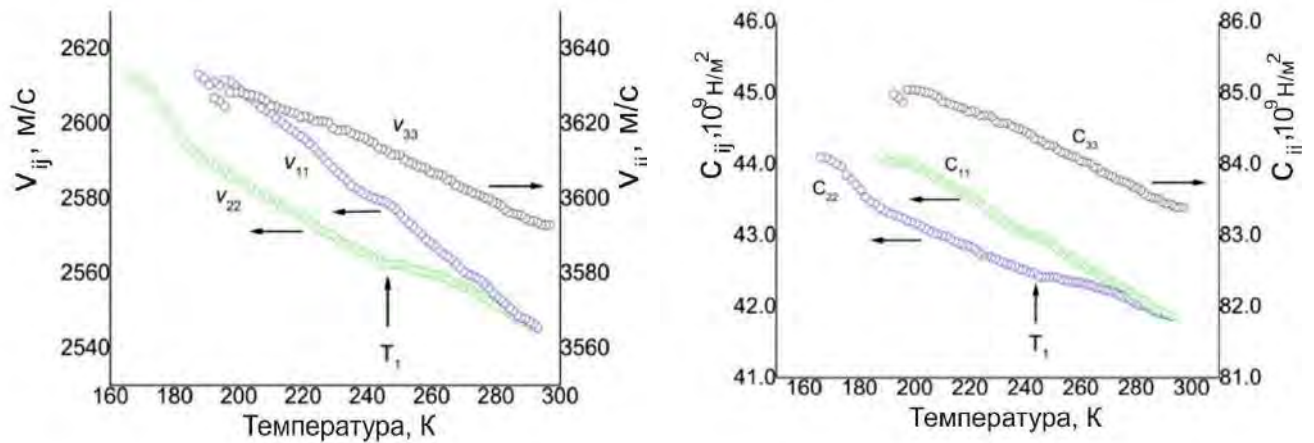


Рис. 4.59. Температурні залежності швидкостей акустичних хвиль v_{11} , v_{22} і v_{33} (а) та коефіцієнтів пружної жорсткості C_{11} , C_{22} та C_{33} (б) кристала TlInSe₂ [83]

Зазначимо, що особливості розповсюдження акустичних хвиль у тетрагональному кристалі TlInSe₂ нами було розглянуто у підрозділі 3.4, а тут представлено експериментальні температурні залежності швидкостей акустичних хвиль v_{11} , v_{22} і v_{33} та розрахованих відповідних коефіцієнтів пружної жорсткості C_{11} , C_{22} і C_{33} . Температурні залежності, представлені на рис. 4.59, можна проаналізувати подібно до того, як це зроблено вище у випадку температурних залежностей коефіцієнтів об'ємного теплового розширення. З таких же міркувань, враховуючи, що для кристалів такої сингонії $C_{11} = C_{22}$, але таке співвідношення не справджується для кристалів нижчих груп симетрії, і при температурах $T \leq 270$ К, криві $v_{11} = f(T)$ та $v_{22} = f(T)$ і відповідно $C_{11} = f(T)$ та $C_{22} = f(T)$ не співпадають, а особливості на цих залежностях спостерігається при 245 К, можна зробити певне припущення щодо можливості існування структурного фазового переходу з пониженням симетрії.

Можна було очікувати, що у спектрах раманівського розсіювання кристала TlInSe₂ будуть проявлятися особливості у температурних залежностях частот, півширин та інтегральних інтенсивностей оптичних мод, які обумовлені змінами структури.

Нами для монокристала TlInSe₂ було проведено дослідження спектрів раманівського розсіювання при 296 К з використанням спектрометра ДФС-24 (ІЕФ НАН України, Ужгород) та в температурному інтервалі 30÷300 К з використанням

спектрометра Dilor XY 800 з CCD-камерою (Технічний університет м. Кемніц, Німеччина). Для збудження використовувався He-Ne лазер (632.8 нм) та Kr^+ лазер (647.1 нм). Раманівські спектри кристала $TlInSe_2$ при 30 К представлено на рис. 4.60.

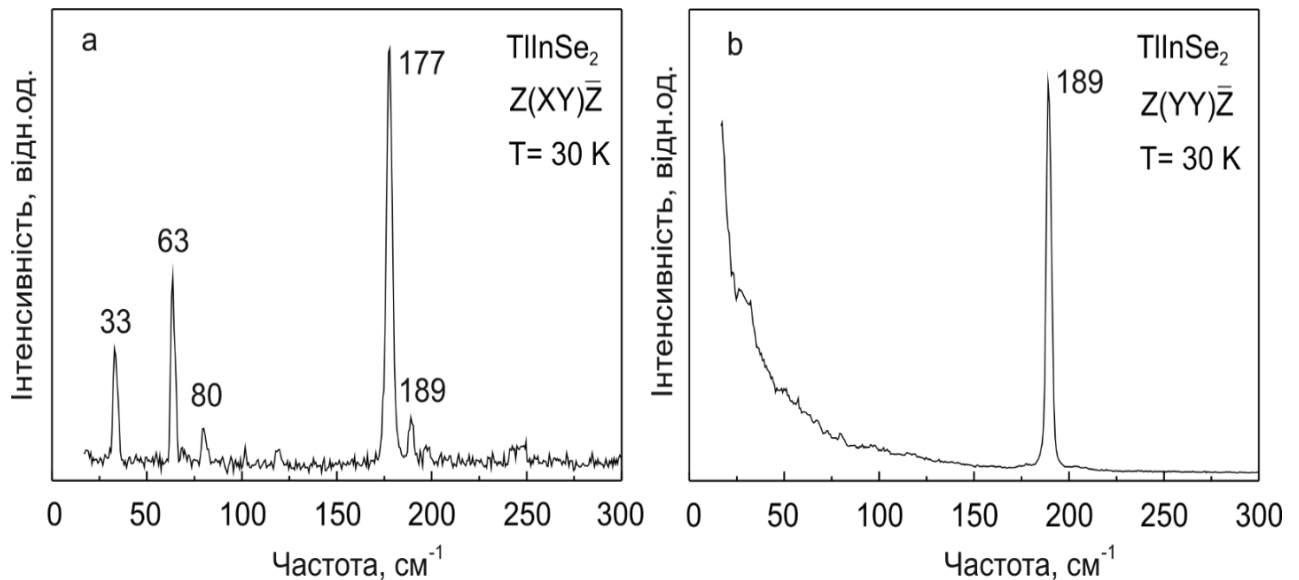


Рис. 4.60. Спектри раманівського розсіювання світла кристала $TlInSe_2$ при $T=30$ К. Для збудження використано Kr^+ лазер (647.1 нм).

Відомо [143], що для тетрагонального (D_{4h}^{18}) кристала $TlInSe_2$ відповідно до теоретико-групового аналізу передбачається $1A_{1g} + 2A_{2g} + 2B_{2g} + 3E_g$ мод у центрі зони Брилюена. Отримані нами експериментальні раманівські спектри для двох конфігурацій розсіювання кристалів $TlInSe_2$ узгоджуються з літературними даними та результатами теоретико-групового аналізу [143]. Значення відповідних частот при температурі 300 К наведено у таблиці 4.54 [143].

Таблиця 4.4. Частоти активних у РРС мод кристала $TlInSe_2$ при 300 К [143].

	B_{2g}	E_g	E_g	B_{2g}	E_g	A_{1g}	B_{1g}
$\nu, \text{cm}^{-1} (T=300 \text{ K})$	16	30	60	98	174	184	200

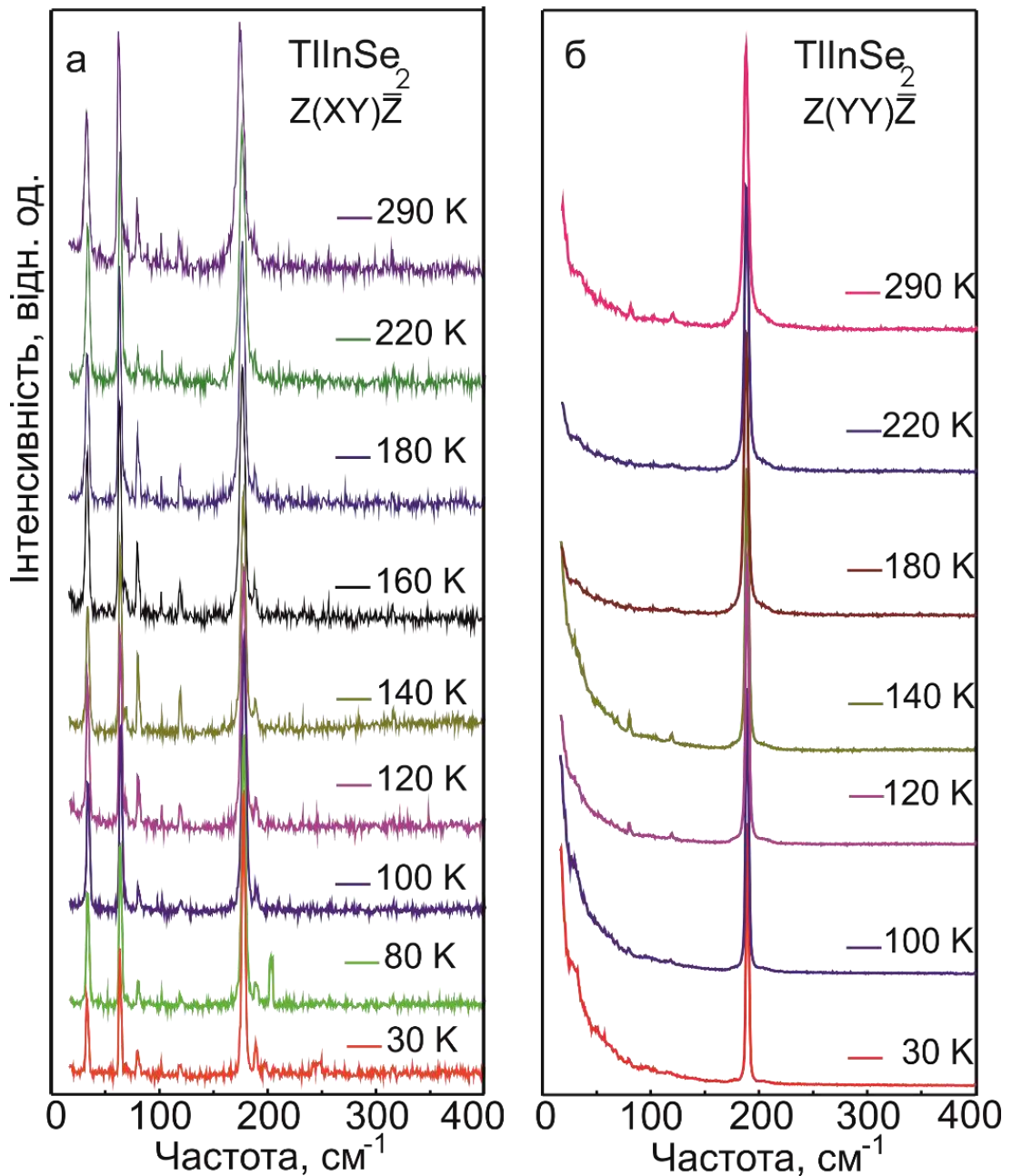


Рис. 4.61. Спектри раманівського розсіювання світла кристалів TlInSe_2 в діапазоні частот 16–400 К та температурному інтервалі 30–290 К. Для збудження використано Kr^+ лазер (647.1 нм).

Як видно з рис. 4.61, у досліджуваному інтервалі температур не спостерігається суттєвих змін у спектрах раманівського розсіювання у $Z(XY)\bar{Z}$ та $Z(YY)\bar{Z}$ конфігураціях. Деяке частотне зміщення положення смуг і зміна їх напівширин при підвищенні температури пов'язана з ангармонічним (фонон-фононною взаємодією) і об'ємним (температурний зсув) внесками. У конфігурації розсіювання $Z(YY)\bar{Z}$ у низькочастотній області спостерігається значне релеївське

розсіювання, тому робити якісь висновки стосовно прояву змін у цьому інтервалі частот не є можливим, хоча на релеєвському крилі при низьких температурах проявляється особливість, яка може бути пов'язана з проявом фононної смуги.

Відомо, наприклад [192], що кристалічна структура сполуки TlInSe_2 є похідною від бінарного TlSe , причому йони Tl^+ (октаедрична координація 8) у структурі TlInSe_2 розташовані у центрах деформованих та скручених на незначний кут кубів із йонів Se^{2-} , а йони In^{3+} (тетраедрична координація 4) знаходяться у центрах тетраедрів та утворюють ланцюги з йонів Se^{2-} (рис. 4.62).

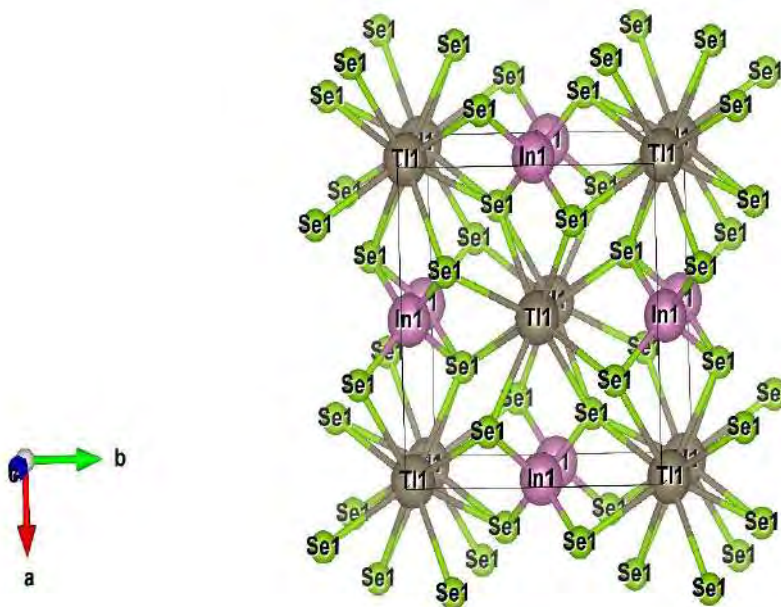


Рис. 4.62. Кристалічна структура кристалу TlInSe_2 , побудована з використанням програми VESTA.

Відзначимо, що детальний аналіз оптичних мод кристалу TlInSe_2 був зроблений авторами роботи [143] у порівнянні з ізоструктурним аналогом кристалом TlSe та аналізуючи ефективні заряди йонів талію, індію та селену з врахуванням змін міжатомних відстаней у структурах. Наприклад, згідно [143], збільшення міжатомних відстаней $\text{Tl}^{1+}\text{-Se}$ на 0.03 \AA у TlInSe_2 по відношенню до TlSe веде до зменшення частоти коливання з 204 cm^{-1} для TlSe до 200 cm^{-1} для TlInSe_2 . Можна було очікувати, що зафіксовані авторами роботи [190] зміни величини параметру комірки a у температурному інтервалі $80\text{--}300 \text{ K}$ на близько

0.04 Å й особливості, які на думку авторів, пов'язані з ФП у цьому інтервалі температур (див. рис. 1, б [190]), будуть проявлятися у зміні частоти коливань, які фіксуються у раманівських спектрах, однак таких суттєвих змін нами не було зафіксовано.

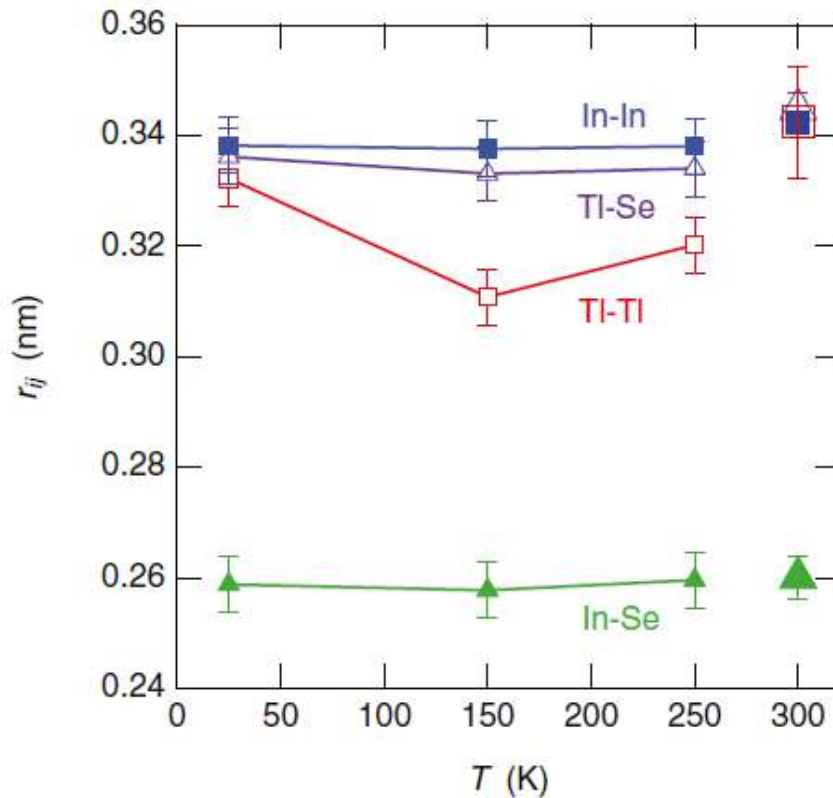


Рис. 4.63. Міжатомні відстані, отримані з вимірювань XAFS при низьких температурах і XD при кімнатній температурі, взяті з роботи Хосокави та співавторів [194].

Рис. 4.63 ілюструє температурні залежності міжатомних відстаней у кристалі TlInSe_2 , отримані авторами роботи [194] в результаті температурних досліджень структури методами рентгенівської дифракції та XAFS-спектроскопії, яка на основі вивчення тонкої структури спектрів поглинання рентгенівських променів дозволяє отримати інформацію про природу, кількість і розташування атомів по відношенню один до одного у різних координаційних сферах. Аналіз цих результатів свідчить про те, що міжатомні відстані In–In, In–Se, Tl–Se практично не змінюються у температурному інтервалі 25–250 К, а зі збільшення температури від 25 К до 150 К зменшуються міжатомні відстані Tl–Tl, а далі практично теж практично не

змінюються. Це може бути однією з причин того, що у спектрах раманівського розсіювання нами не було зафіксовано помітних змін, крім трансформації низькочастотної області, в якій на фоні крила релеєвського розсіювання проглядається особливість, яка може бути пов'язана з коливаннями атомів талію, враховуючи маси атомів кристала TlInSe_2 .

Насамкінець варто зазначити, що авторами роботи [193] у результаті власних досліджень та аналізу літературних даних була складена самоузгоджена картина фазового переходу в TlInSe_2 , відповідно до якої у кристалі TlInSe_2 в інтервалі температур $50\div 280$ К існує неспівмірна фаза. Наші отримані результати, зокрема, стосовно можливої трансформації структури кристалу TlInSe_2 , що слідує з особливостей температурних залежностей коефіцієнтів термічного розширення та коефіцієнтів пружної жорсткості у досліджуваному нами інтервалі температур, в основному не протирічать висновкам інших авторів.

4.7. Дослідження температурної залежності коефіцієнтів термічного розширення кристалу TlGaSe_2

Нижче представлено результати досліджень температурної залежності коефіцієнтів термічного розширення кристалу TlGaSe_2 в області фазових переходів [84, 145].



Рис. 4.64. Монокристали TlGaSe_2 та виготовлені орієнтовані зразки: 1, 2 – монокристали; 3 – x ; y ; z ; 4 – $y=6.4$ мм; $(101)=4$ мм; $(101)=3.5$ мм; 5 – $z=3.8$ мм; $(110)=8.0$ мм; $(110)=6.0$ мм; 6 – $x=7.0$ мм; $(011)=3.0$ мм [84].

Монокристали TlGaSe_2 було вирощено методом спрямованої кристалізації з розплаву подібно до описаної у підорозділі 1.3 процедури. Із монокристалічних буль було виготовлено орієнтовані у заданих кристалографічних конфігураціях зразки для дилатометричних досліджень (рис. 4.4).

Як описано нами у роботі [84], синтез шихти TlGaSe_2 проведено із додатково очищених вихідних компонентів у вакуумованих (0.01 Па) кварцевих ампулах з використанням механічного перемішування компонентів. Максимальна температура синтезу складала ~ 1273 К. Елементарні речовини загрузалися у кварцеві ампули внутрішнім діаметром 15-20 мм в спеціальній конфігурації, які вакуумувалися до 10^{-4} мм. рт.ст., запаювалися, і методом сплавлення проводився синтез потрібної сполуки. Розплав синтезованої сполуки TlGaSe_2 кристалізувався в горизонтальному положенні. Температура в зоні розплаву $1163\text{--}1183^\circ\text{K}$, у зоні відпалу – $843\text{--}893^\circ\text{K}$, вертикальний градієнт температури в зоні кристалізації $2.0\text{--}6.5$ град/мм, швидкість переміщення ампули із зони розплаву в зону відпалу $0.1\text{--}0.2$ мм/год. ($T_{\text{пл}}(\text{TlGaSe}_2) = 1091$ К). Одержаний кристал в зоні відпалу охолоджувався із швидкістю $20\text{--}30$ град/год.

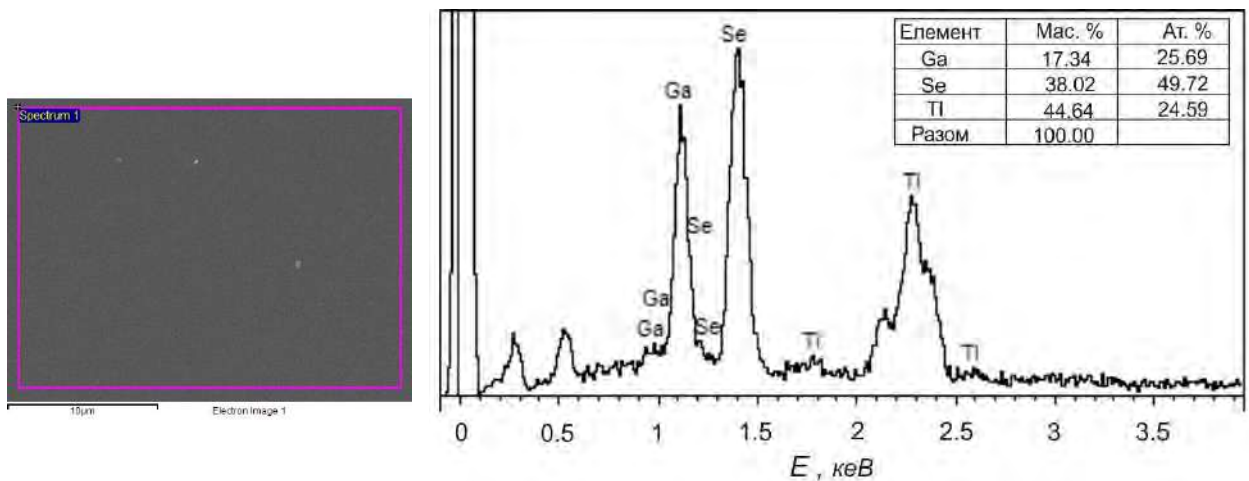


Рис. 4.65. Зображення СЕМ для поверхні сколу, спектри рентгенофлуоресценції та результати елементного аналізу хімічного складу монокристалу TlGaSe_2 .

Відзначимо, що у результаті досліджень структури кристалу TlGaSe_2 було встановлено, що за нормальних умов існує моноклінна ($a = 10,772 \text{ \AA}$, $b = 10,771 \text{ \AA}$, $c = 15.636 \text{ \AA}$, $\beta = 100.6$, $Z=16$), тетрагональна ($a = b = 7.64 \text{ \AA}$, $c = 30.832 \text{ \AA}$, $\beta =$

100.7°, $Z=16$) модифікації і для цього об'єкту характерим є політипізм за рахунок збільшення параметра c [195–197]. Тому для визначення їх структури та елементного аналізу хімічного складу нами було проведено рентгеноструктурні дослідження та ЕДС аналіз вирощених монокристалів, результати яких наведено на рис. 4.65. та 4.66, і встановлено, що встановлено, що ці об'єкти при кімнатній температурі належить до просторової групи C_{2h}^6 ($c = 15.65 \pm 0.01 \text{ \AA}$).

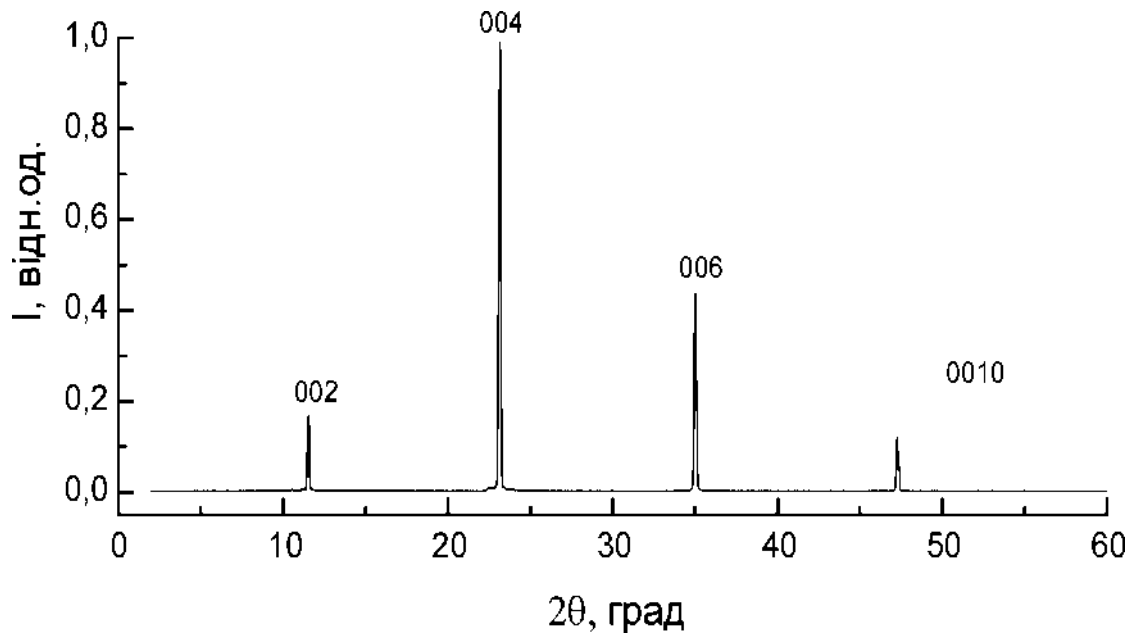


Рис. 4.66. Дифрактограма кристалу $TlGaSe_2$

Потрібно відзначити, що дослідження анізотропії фізичних характеристик кристалу $TlGaSe_2$ є складним завданням внаслідок того, що вони належать до моноклінної сингонії, що передбачає необхідність використання зразків з різною кристалографічною орієнтацією, у них є доволі слабкі ван-дер-Ваальсівські зв'язки та існує можливість укладанням різної кількості шарів в елементарну комірку. А складність виготовлення саме таких зразків і є однією з найімовірніших причин того, що різними дослідниками публікуються результати досліджень фізичних характеристик в основному вздовж осі $[001]$ і перпендикулярному до нього у довільній орієнтації напрямку. Це також стосується досліджень температурних залежностей коефіцієнтів лінійного термічного розширення.

Тензор лінійного термічного розширення α з компонентами α_{ij} для моноклінних кристалів TlGaSe_2 , записаний у кристалографічній системі координат, має вигляд [84]:

$$\alpha_{ij} = \begin{vmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & 0 \\ \alpha_{xy} & \alpha_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{zz} \end{vmatrix}, \quad (4.6)$$

і у власній системі координат $X'Y'Z'$ в діагональному вигляді [84]:

$$\alpha'_{ij} = \begin{vmatrix} \alpha'_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \alpha'_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \alpha'_{33} \end{vmatrix}, \quad (4.7)$$

з використанням системи рівнянь [84]:

$$\begin{cases} \alpha_{xx} = \alpha'_{11} \cos^2 \Theta + \alpha'_{22} \sin^2 \Theta \\ \alpha_{yy} = \alpha'_{11} \sin^2 \Theta + \alpha'_{22} \cos^2 \Theta \\ \alpha_{xy} = \alpha'_{11} \sin^2 (\Theta + 45) + \alpha'_{22} \cos^2 (\Theta + 45) \end{cases}, \quad \alpha_{zz} = \alpha'_{33}, \quad (4.8)$$

де α_{xy} коефіцієнт лінійного термічного розширення, який визнається для бісектриси осей [100] та [010], а Θ – кут у площині ab між осями [100] і X' , а коефіцієнти лінійного термічного розширення α_{ij} розраховуються з відносних лінійних термічних видовжень $\Delta L_j/L_j$.

Відносне лінійне термічне видовження (рис. 4.67) поводитьсь досить монотонно в досліджуваному діапазоні температур. Проте невеликі аномалії спостерігаються при температурах $T_c \approx 106$ К і $T_i \approx 113$ К. Крім того, мінімум температурної залежності $\Delta L_z/L_z^0$ і спостерігається в діапазоні температур 124 К $< T_c' < 137$ К. Зауважимо, що остання температура узгоджується з температурою фазового переходу другого роду для політипу з $c^* = 2c$ [197].

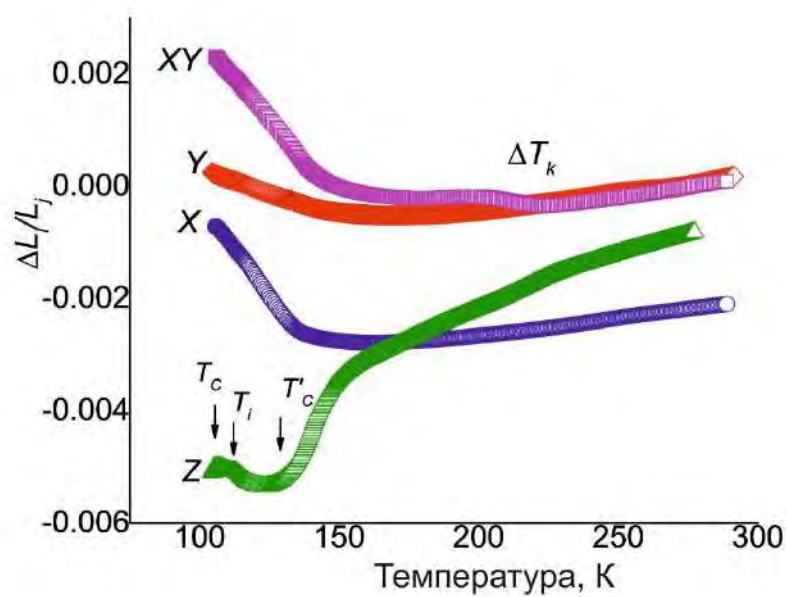


Рис. 4.67. Температурні залежності відносних видовжень $\Delta L_j/L_j$ кристала TiGaSe_2 [84].

Як видно (рис. 4.67, 4.68), відносні видовження $\Delta L_z/L_z^0$ і L_{XY}/L_{XY}^0 , а також коефіцієнти теплового розширення α_{zz} і α_{xy} виявляють певні особливості в діапазоні температур $200 \text{ K} < \Delta T_k < 240 \text{ K}$. Останні аномалії добре виражені на температурних залежностях власних значень тензора α'_{ij} (рис. 4.68). Зауважимо, що аномальна поведінка параметрів ґратки та оцінених на їх основі коефіцієнтів теплового розширення в цьому температурному діапазоні була виявлена авторами статті [198] і ймовірно викликана структурними перетвореннями в кристалі TiGaS_2 з більшим значенням c^* .

В інтервалі температур $137 \text{ K} \leq T \leq 293 \text{ K}$ коефіцієнти теплового розширення α_{xx} і α_{yy} є досить малими за модулем та однаковими ($(0.8 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$) з урахуванням похибки їх визначення (рис. 4.68). При температурі близько 161 К коефіцієнти α_{xx} і α_{yy} змінюють знак і стають від'ємними, а нижче температури T'_c набувають різних значень, що свідчить про підвищену анізотропію у кристалографічній площині (110). На температурних залежностях $\alpha_{xx}=f(T)$, $\alpha_{yy}=f(T)$, $\alpha_{zz}=f(T)$ та $\alpha_{xy}=f(T)$ фіксуються особливості при температурах T_c , T_i і T'_c ,

причому у температурному інтервалі ΔT_k $\alpha_{zz}=f(T)$ та $\alpha_{xy}=f(T)$ спостерігаються неочікувані зміни (рис. 4.68).

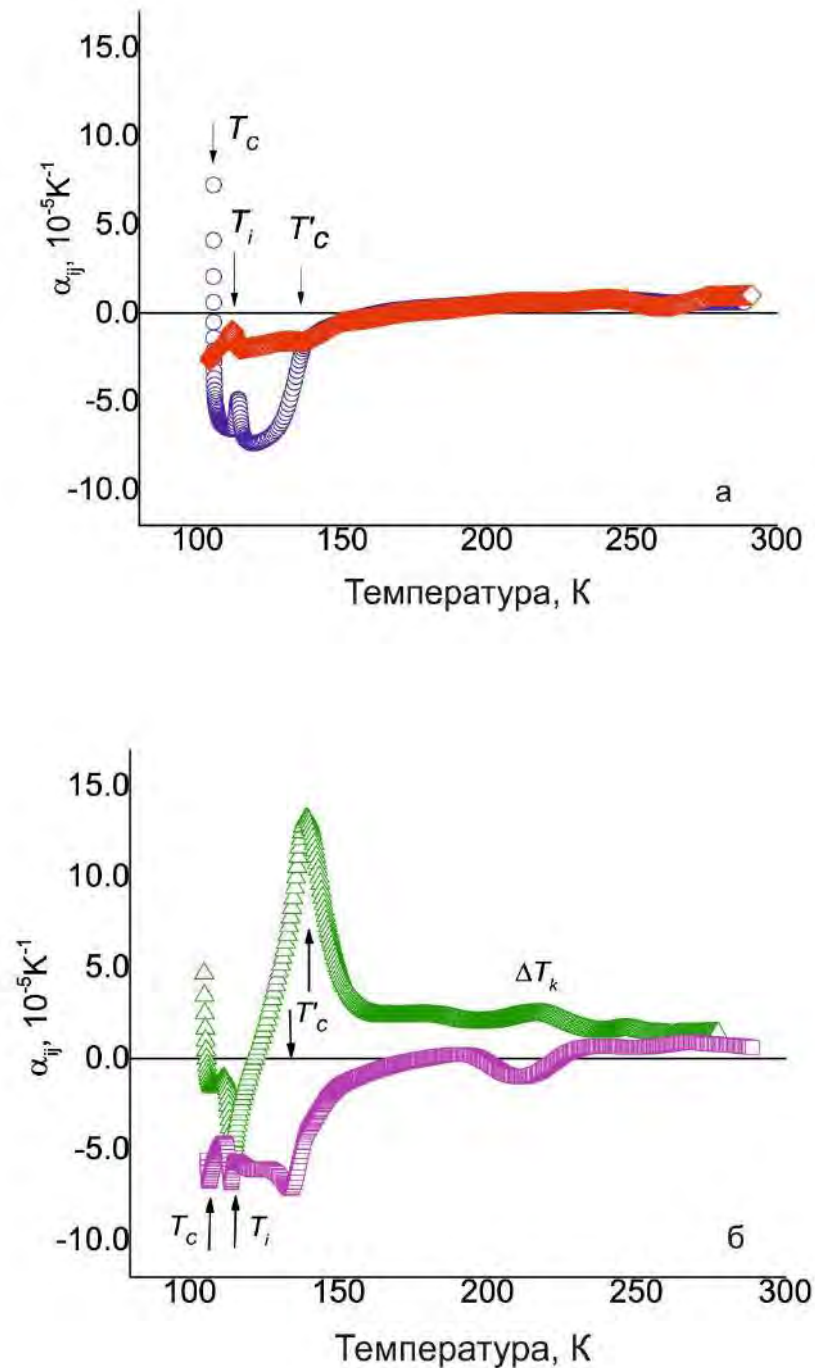


Рис. 4.68. Температурні залежності коефіцієнтів лінійного термічного розширення α_{ij} : (а) α_{xx} - кола, α_{yy} - ромби; (б) α_{zz} - трикутники, α_{xy} - квадрати [84].

Усі зазначені вище особливості також проявляються на температурних залежностях діагонального тензора лінійного термічного розширення (рис. 4.69, а).

Як видно з рис. 4.69 (а), анізотропія теплового розширення в площині (110) існує у всьому досліджуваному діапазоні температур і є найбільш вираженою в інтервалі температур ΔT_k та при $T < 175$ К, а також власні значення тензора α'_{ij} - α'_{11} та α'_{22} відрізняються при цих температурах.

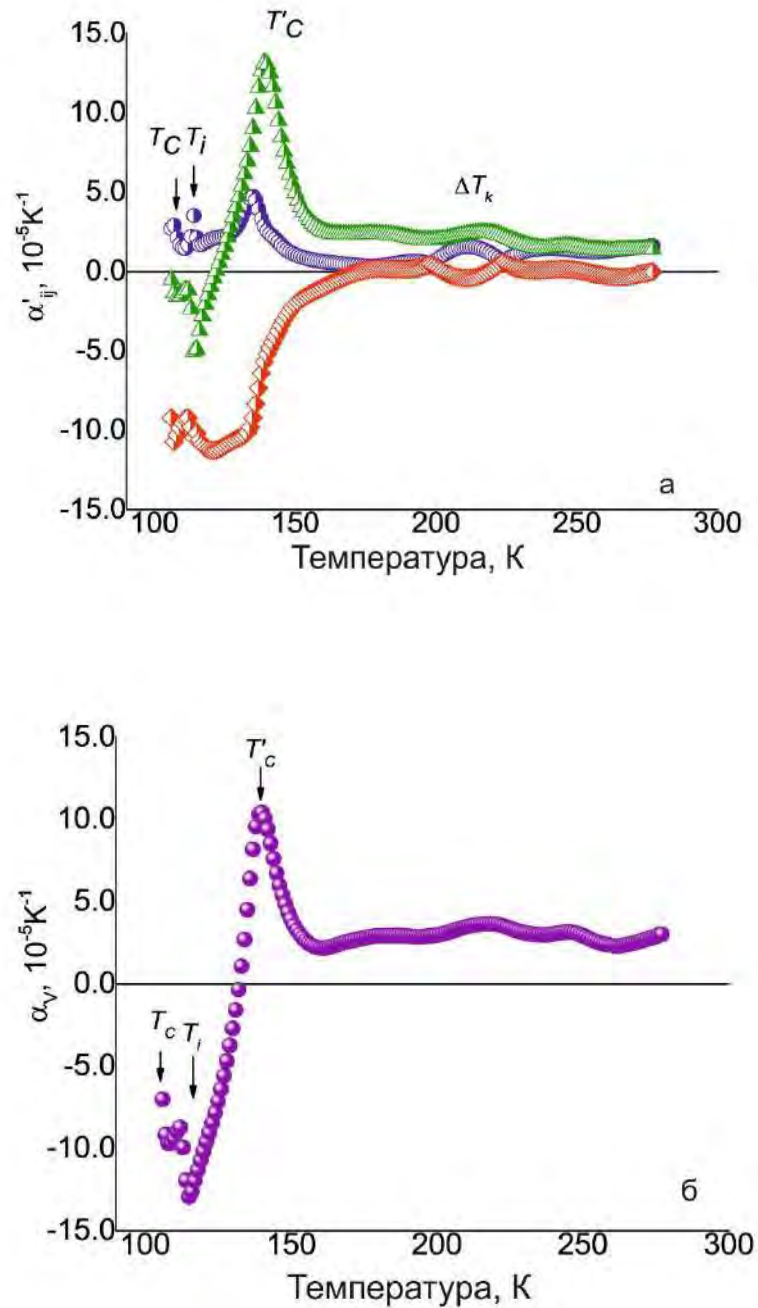


Рис. 4.69. Температурні залежності компонент α'_{ij} діагонального тензора лінійного термічного розширення (а) : α'_{11} - кола, α'_{22} - ромби, α'_{33} - трикутники; коефіцієнт об'ємного термічного розширення (б) [84].

При температурах 273 К і незначно нижчих, коефіцієнт α'_{22} практично дорівнює нулю та коефіцієнти $\alpha'_{11} \approx \alpha'_{33} = (1.6 \pm 0.5) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, внаслідок чого вказівна поверхня тензора α^i характеризується тороїдальною формою (рис. 4.70). При пониженні температури поблизу температури T'_C коефіцієнт α'_{22} стає від'ємним і при подальшому пониженні температури до T_i та T_C від'ємним стає і коефіцієнт α'_{33} . Коефіцієнт об'ємного термічного розширення, розрахований за формулою $\alpha_V = \sum_{i=1}^3 \alpha'_{ii}$, набуває аномального характеру при температурах T_C , T_i та T'_C і змінює знак при $T < T'_C$.

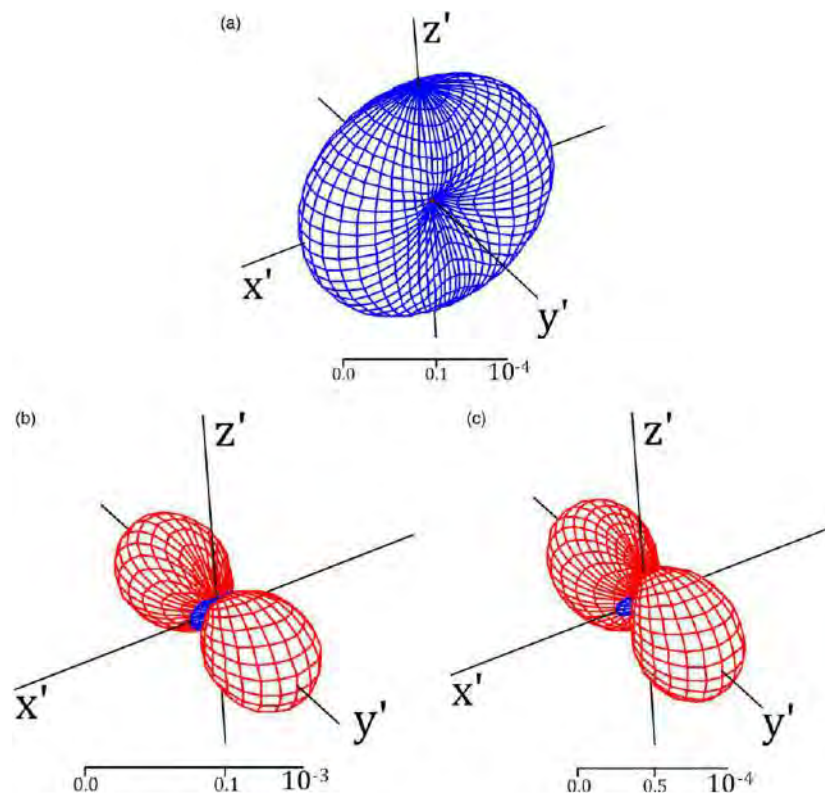


Рис. 4.70. Вказівні поверхні тензора α^i кристалу TiGaSe_2 для температур 273 К (а), 124 К (б) та 113 К (в) [84].

Таким чином, на основі експериментального дослідження температурних залежностей відносних видовжень у кристалі TiGaSe_2 в інтервалі температур 100 – 293 К отримано відповідні залежності власних значень тензора термічного розширення. Показано, що кристал TiGaSe_2 демонструє анізотропію термічного

розширення не тільки між напрямками, які паралельні та перпендикулярні площині спайності, але й у самій площині спайності. На температурних залежностях відносних видовжень і коефіцієнтів термічного розширення виявлені особливості, які відповідають структурним ФП: сегнетоелектричного ФП при $T_C \approx 106$ К і переходу із неспівмірної фази $T_i \approx 113$ К, тоді як інші особливості можна віднести до ФП, які характеризуються іншими структурними змінами і можливо пов'язані з політипізмом.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ IV.

1. У результаті досліджень у температурному діапазоні 30 – 300 К спектрів раманівського розсіювання світла монокристалів $TlInS_2$, $TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})_2$, $TlIn(S_{0.97}Se_{0.03})_2$, $TlIn(S_{0.95}Se_{0.05})_2$, $TlIn(S_{0.92}Se_{0.08})_2$, $TlIn(S_{0.90}Se_{0.10})_2$, $TlIn(S_{0.85}Se_{0.15})_2$, $TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})_2$ на основі аналізу температурних залежностей характеристик фононних смуг виявлено, крім типових змін (незначне зниження частоти, збільшення напівширини та інтегральної інтенсивності зі зростанням температури, які пов'язані з ангармонічністю коливань ґратки та зміною об'єму кристала), також зміни, зумовлені фазовими переходами, що фіксуються в різних діапазонах частот і включають помітне зниження частоти, значне збільшення напівширини та перерозподіл інтенсивності декількох смуг, а також помітну зміну загального вигляду спектру з температурою, що обумовлено зміною числа активних мод оптичних фононів.

2. Вперше для кристалів $TlInS_{2x}Se_{2(1-x)}$ ($x = 0, 0.05, 0.08, 0.25$) у температурному інтервалі 133 К–300 К за результатами спектроскопічних вимірювань проаналізовано температурну поведінку діелектричних функцій, спектральні залежності другої похідної діелектричної проникності та амплітуди, енергії критичних точок, параметра уширення і фазового кута та виявлено особливості, пов'язані з фазовими переходами у цих об'єктах.

3. У результаті досліджень температурних залежностей діелектричних, дилатометричних і оптичних (двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання) властивостей кристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ в області фазових

переходів і з урахуванням даних спектроеліпсометрії та раманівського розсіювання світла встановлено їх фазову T - x діаграму в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$ і з'ясовано, що точка Ліфшиця при $x \approx 0.05$ не реалізується, як це передбачалося у роботах кількох груп авторів.

4. У результаті дослідження доменної структури у кристалі TlInS_2 в області існування фаз високого тиску на p , T -фазовій діаграмі виявлено, що при зростанні тиску вище за 550 МПа при переході у фази високого тиску в площині шарів кристала фіксуються сегнетоеластичні домени, які проявляються у вигляді тканиноподібної структури, при цьому доменна структура в сегнетоеластичній фазі при більших тисках є «замороженою», а у проміжній фазі спостерігаються динамічні ефекти.

5. Проведено температурні дослідження відносного видовження (100–300 К), швидкостей поширення акустичних хвиль (166–300 К) та спектрів раманівського розсіювання (30–300 К) кристала TlInSe_2 , який отримано методом напрямленої кристалізації з розплаву і для якого проведено аналіз за даними енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії та рентгенодифрактометрії. Розраховано компоненти тензора термічного розширення та коефіцієнти пружної жорсткості у відповідних температурних інтервалах. Аналіз температурних залежностей коефіцієнтів термічного розширення та коефіцієнтів пружної жорсткості дозволяє стверджувати, що нижче за 245 К симетрія кристала TlInSe_2 понижується від тетрагональної і може відповідати одній з можливих орторомбічних структур.

6. У діапазоні температур 100 – 293 К проведено дослідження температурних залежностей відносних видовжень і розрахованих власних значень тензора термічного розширення кристала TlGaSe_2 . Виявлено особливості, які відповідають структурним ФП при $T_C \approx 106$ К і $T_1 \approx 113$ К, зафіксовано анізотропію термічного розширення не тільки між напрямками, які паралельні та перпендикулярні площині спайності, а й у самій площині спайності.

РОЗДІЛ V. РОЗМІРНІ ЕФЕКТИ У НАНОШАРАХ TlInS_2 ТА СТРУКТУРНІ ПЕРЕТВОРЕННЯ У ПЛІВКАХ Tl-In-S(Se) ТА СКЛІ Tl-In-As-S(Se) .

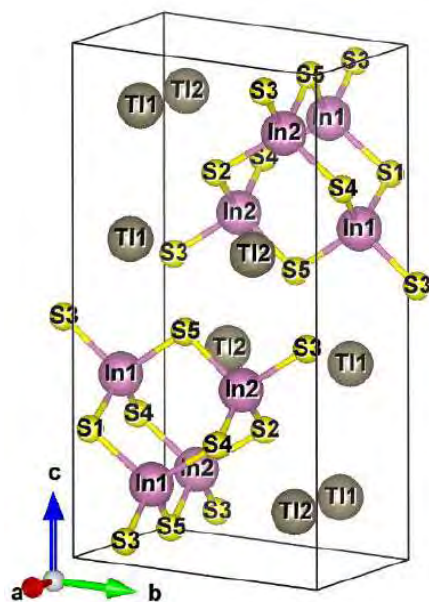
5.1. *Ab initio* розрахунки електронних та оптичних властивостей наночарів TlInS_2 .

Нами досліджено вплив розмірних ефектів на оптичні властивості кристалів TlInS_2 [199]. Варто зазначити, що потрійні халькогеніди талію з хімічною формулою TlBX_2 (де $B = \text{Ga, In}$; $X = \text{S, Se, Te}$) з сильно анізотропною структурою у вигляді шарових пакетів є сприятливими до утворення на їх основі наноструктур. Тому важливо оцінити характеристики кристалів TlInS_2 в залежності від товщини наночарів. На нашу думку, отримані результати є важливим кроком у напрямку відкриття нових аспектів можливих застосувань та для встановлення умов синтезу сучасних матеріалів на основі кристалів потрійного халькогеніду талію. Теоретичне моделювання може забезпечити основу, необхідну для подальшого експериментального дослідження енергетичних, оптичних та інших фізичних властивостей наноматеріалів типу TlBX_2 , тим більше, що вже повідомлялося про створення надструктур у епітаксціальних плівках твердих розчинів $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ [200].

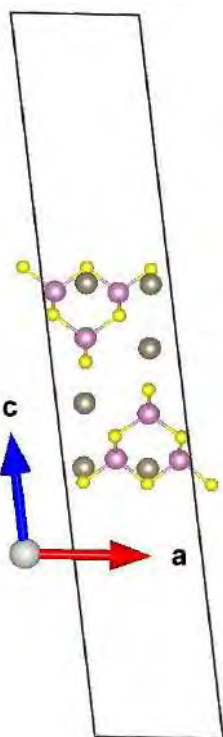
Квантово-хімічні розрахунки електронних властивостей для наночарів TlInS_2 з різною товщиною проведено із використанням коду Vienna *Ab initio* Simulation Package (VASP) на основі теорії функціоналу електронної густини (DFT) [105, 109]. Було використано функцію обмінно-кореляційного функціоналу Форде-Берка-Ернцгергофа (PBE) [75] в рамках узагальненого градієнтного наближення [80, 81].

Для вивчення електронних властивостей наночарів (NL) кристала TlInS_2 з різною товщиною побудовано три надкоміркі від одного до трьох шарів (рис. 5.1). Ці структури базувались на кристалі TlInS_2 із симетрією просторової групи $C2/c$ [10]. Наявність вакуумних шарів, які показано у надкомірках, була необхідною умовою для створення тонкого шару в періодичних граничних умовах, як це передбачалося для проведення процедури обчислення. Товщина відповідних вакуумних шарів, як правило, не залежить від товщини шару, а також від положення атомів у надкомірці. Товщину вакуумних шарів було обрано таким

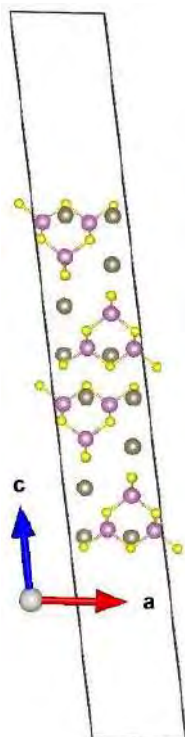
чином, щоб хвильові функції атомів у сусідніх надкомірках не перекривались. Для цього вакуумні шари розташовувались симетрично над та під NL з товщиною не меншою 5 Å.



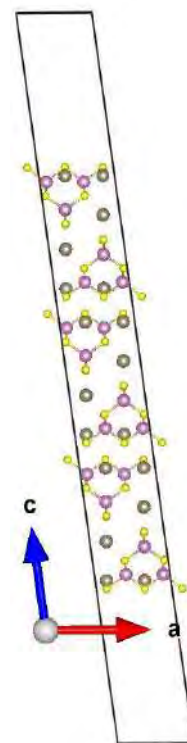
а) Об'ємний



б) 1L



в) 2L



г) 3L

Рис. 5.1. Елементарна комірка кристала TlInS_2 (а) та наночарів, побудованих на їх основі (б, в, г).

Провівши першопринципні розрахунки електронних властивостей кристала TlInS_2 , результати для якого детально описано у підрозділі 1.1, та наночарів TlInS_2 , було отримано енергетичні зонні спектри та повні густини станів (рис. 5.2).

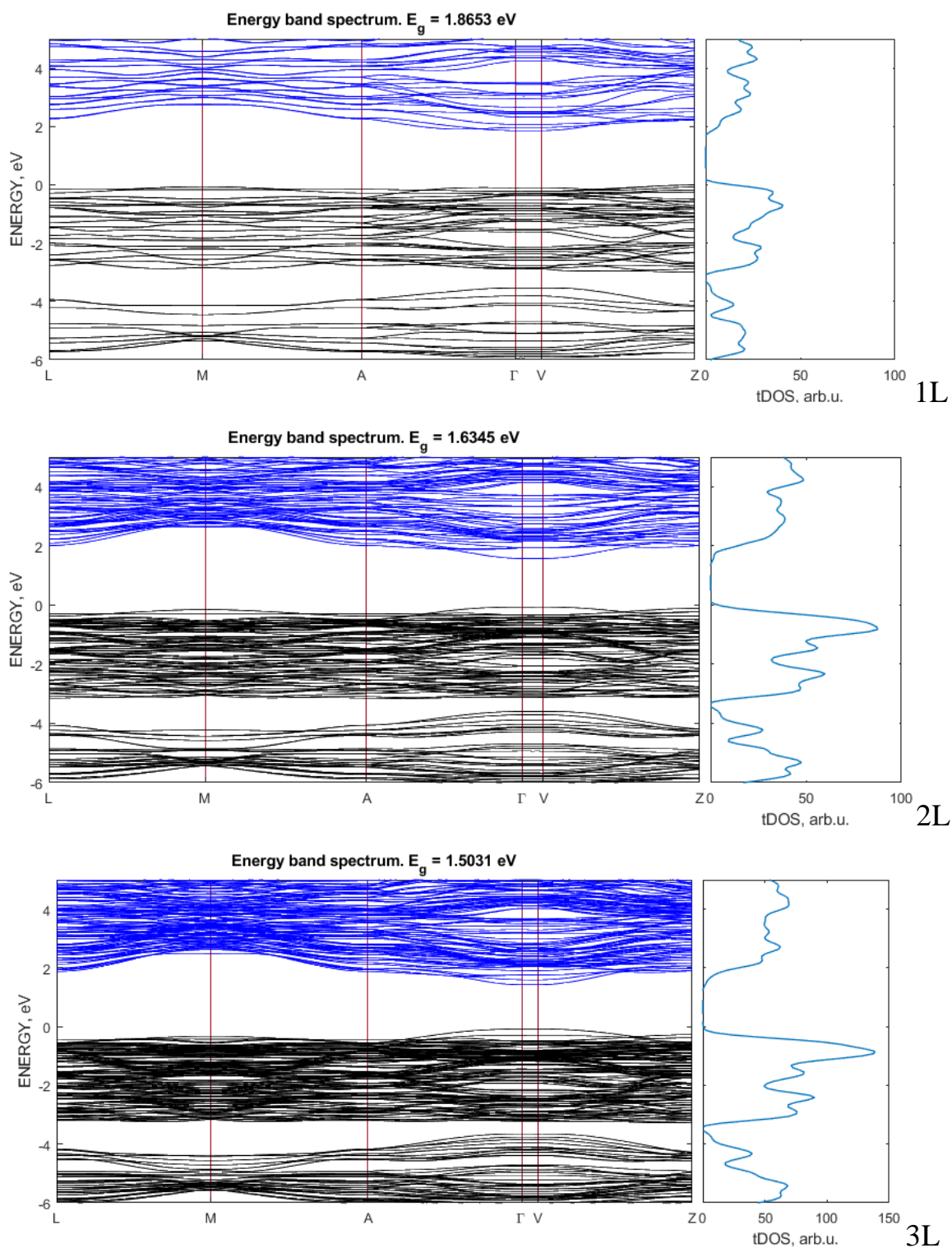


Рис. 5.2. Розраховані методом DFT/PBE енергетичний зонний спектр та повна густина станів та наночарів кристала TlInS_2 (1L, 2L, 3L).

У результаті проведених розрахунків з'ясовано, що зі збільшенням кількості наночарів в надкомірці спостерігається тенденція до зменшення значення ширини забороненої зони (див. таблицю 5.1). Дана залежність виявляє ефект квантового обмеження, очікуваний для шаруватих структур, а при збільшенні кількості наночарів значення забороненої зони буде наближатися до ширини забороненої зони об'ємного кристала TlInS_2 (таблиця 5.1).

Таблиця 5.1. Розрахована ширина забороненої зони для наночарів кристала TlInS_2 .

Структура	Число атомів в структурі	c , Å	V , Å ³	E_g , eV
TlInS_2 _1L	32	45.559	2670.978	1.865
TlInS_2 _2L	64	60.746	3561.304	1.635
TlInS_2 _3L	96	75.932	4451.631	1.503

Відзначимо, що така тенденція до "просвітлення зразка" зі зменшенням розміру (товщини) спостерігається і в експериментальних спектрах пропускання плівок TlInS_2 , які було отримано термічним вакуумним випаровуванням (рис. 5.3).

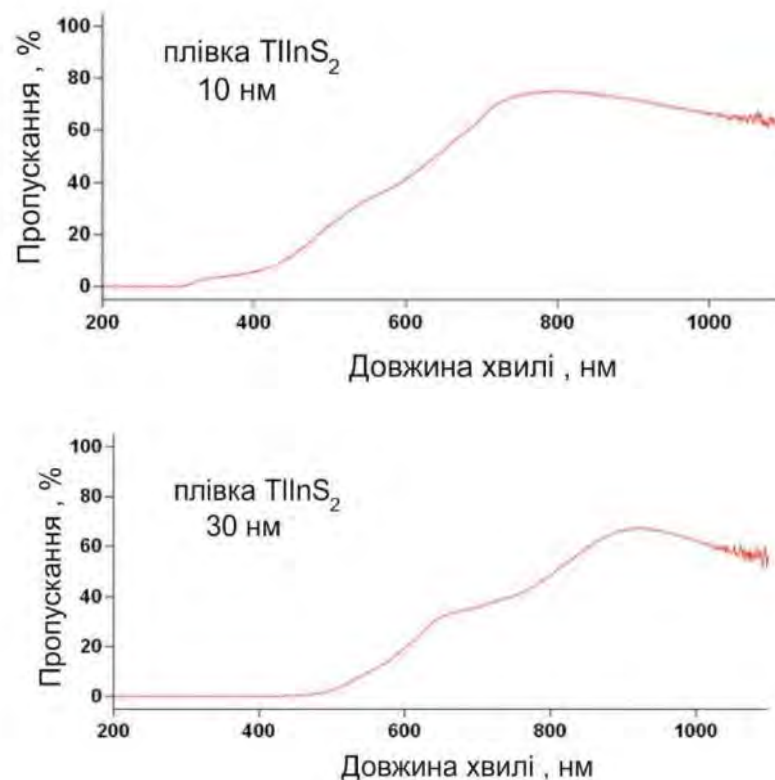


Рис. 5.3. Спектри пропускання нанесених на скляну підкладку плівок TlInS_2 .

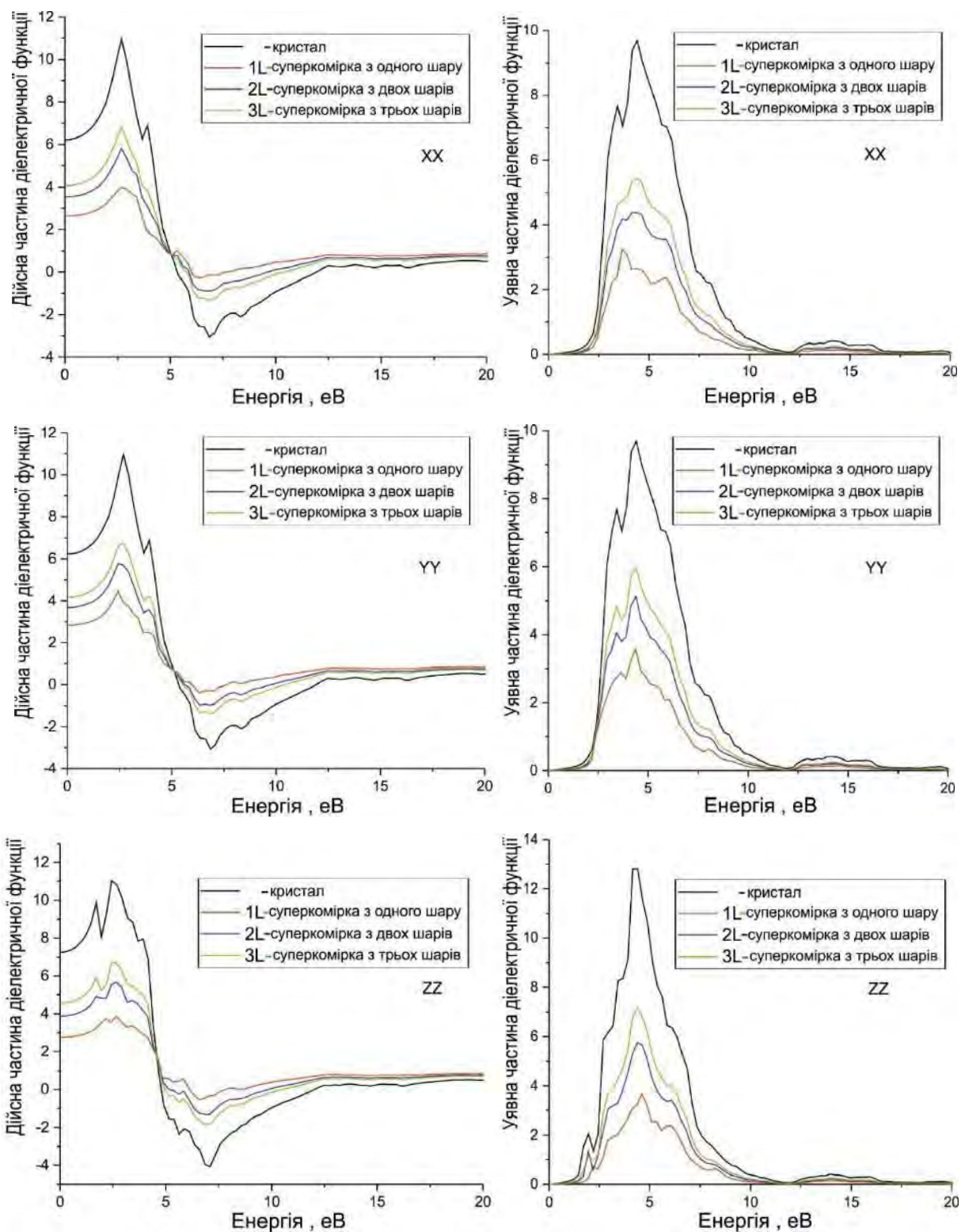


Рис. 5.4. Розраховані методом DFT/PBE діелектричні характеристики макроскопічного кристала TlInS_2 та наночарів (1-3 шарів).

Також було проведено першопринципні розрахунки оптичних характеристик наночарів, створених на основі кристала TlInS_2 , та порівняно отримані

розрахункові дані. З використанням підходу DFT/PBE було розраховано діелектричні характеристики кристала TlInS_2 та наночарів (рис. 5.4).

Аналізуючи отримані дані, було оцінено зміни діелектричних констант в залежності від товщини наночарів (табл. 5.2).

Таблиця 5.2. Значення дійсної діелектричної проникності для макроскопічного кристала та наночарів TlInS_2

$E=0$ eV	ΠX	ΠY	ΠZ
1L	2.63	2.83	2.75
2L	3.53	3.67	3.88
3L	4.06	4.17	4.55
Макроскопічний	6.21	6.21	7.25

З представлених в таблиці 5.2 результатів видно, що зі зменшенням кількості наночарів в елементарній комірці значення діелектричної проникності зменшується.

У наступних підрозділах описано результати досліджень аморфних тонких плівок TlInS_2 та TlInSe_2 , які було отримано термічним випаровуванням на скляні та кремнієві підкладки і в яких під дією лазерного випромінювання певної густини потужності відбуваються структурні перетворення.

5.2 Структурні перетворення у аморфних тонких плівках Tl-In-S під час дії лазерного випромінювання

У цьому підрозділі представлено результати дослідження структурних перетворень у термічно напилених тонких ($10 \leq d \leq 200$ нм) плівках TlInS_2 під час освітлення сильно сфокусованим лазерним променем в процесі дослідження раманівського розсіювання світла [95].

Плівки TlInS_2 товщиною d від 10 до 200 нм були отримані термічним випаровуванням попередньо синтезованого кристалічного TlInS_2 (подробіці синтезу можна знайти в підрозділі 1.3 та [82]) на підкладках з кремнію та силікатного скла при кімнатній температурі під тиском $\sim 2 \times 10^{-4}$ Па зі швидкістю

випаровування 4 нм/с. Температура випаровування становила 1050 К. Товщину плівок було оцінено інтерферометрично (для більш товстих плівок) та інтерполяцією з урахуванням часу випаровування (для тонших зразків). Вимірювання МРРС проведено при кімнатній температурі за допомогою спектрометра XPlora Plus (Horiba). Збудження здійснювалося твердотільним лазером ($\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм). Розсіяне світло реєструвалося охолоджуваною CCD камерою. Інструментальна роздільна здатність була кращою, ніж 2.5 см^{-1} .

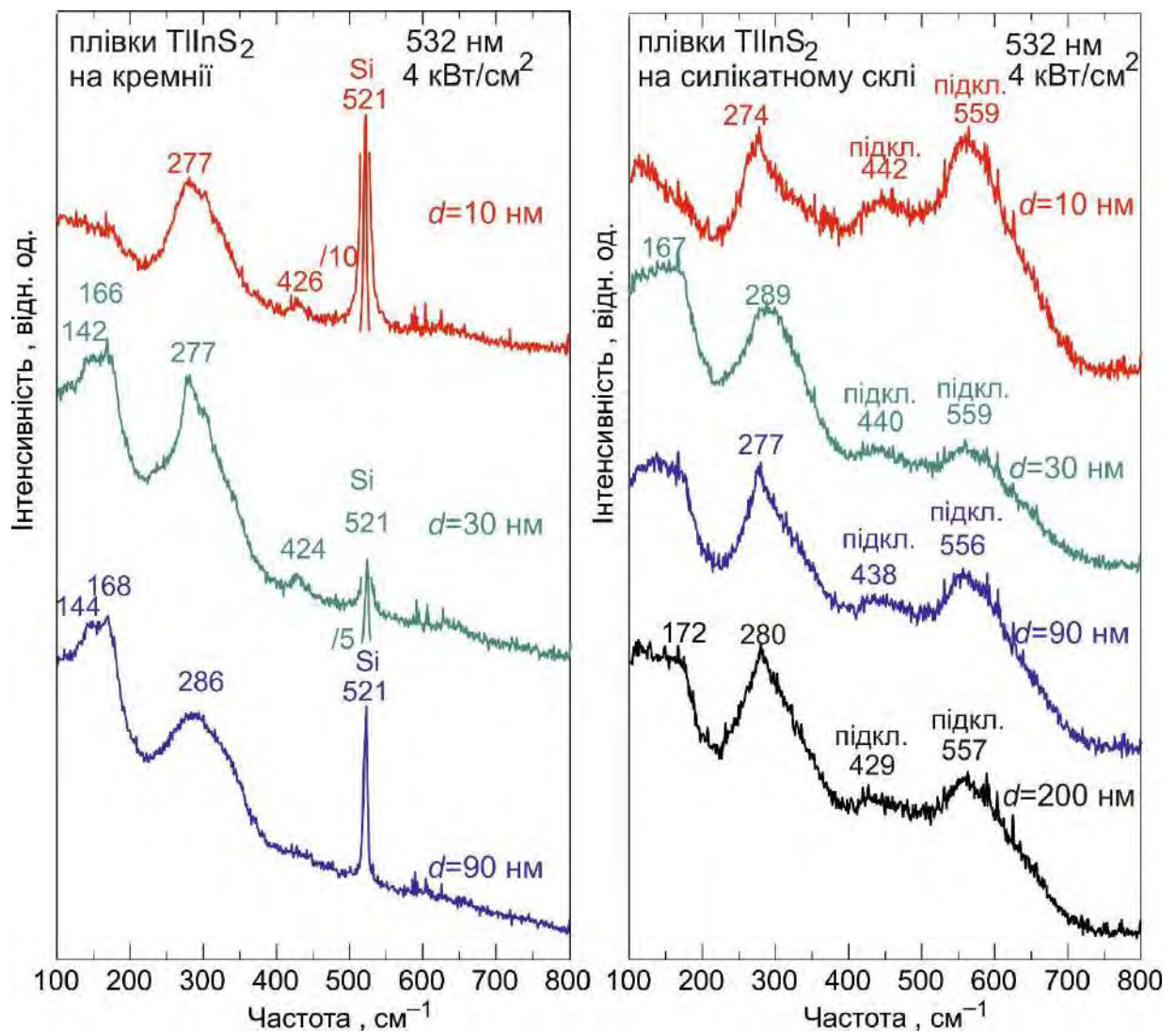


Рис. 5.5. Мікрораманівські спектри плівок TlInS_2 різної товщини d , напилених на підкладки з кремнію та силікатного скла, виміряні при збудженні лазером з $\lambda_{\text{exc}}=532$ нм при низькій густині потужності збудження $P_{\text{exc}}=4 \text{ кВт/см}^2$.

Спектри раманівського розсіювання плівок TlInS_2 на підкладках з кремнію та силікатного скла, виміряні при низькій густині потужності збудження ($P_{\text{exc}}=4$

кВт/см²), наведено на рис. 5.5. Широкі максимуми в спектрах, порівняно з тими, що повідомляються для монокристалічного TlInS₂ (див. підрозділ 3.1 та роботи [82, 138]), характерні для некристалічних матеріалів, що характеризує плівки як аморфні. Спектральне положення асиметричного широкого максимуму з центром для різних зразків при 270–290 см⁻¹ корелює з відомими характеристиками раманівського розсіювання кристалічного TlInS₂, що відповідають внутрішнім коливанням In₄S₁₀, які існують у структурі TlInS₂. Зазначимо, що детальний аналіз раманівського спектру монокристала TlInS₂ наведено у підрозділі 3.2, тому тут ми не будемо його наводити, лише вкажемо, що для наглядності та полегшення сприйняття аналізу на рис. 5.6 представлено спектр МРРС, вимірний за допомогою спектрометра XPlora Plus (Horiba) у Z(XX + XY) \bar{Z} геометрії розсіювання при збудженні лазером з $\lambda_{\text{exc}}=532$ нм та густини потужності $P_{\text{exc}}=40$ кВт/см².

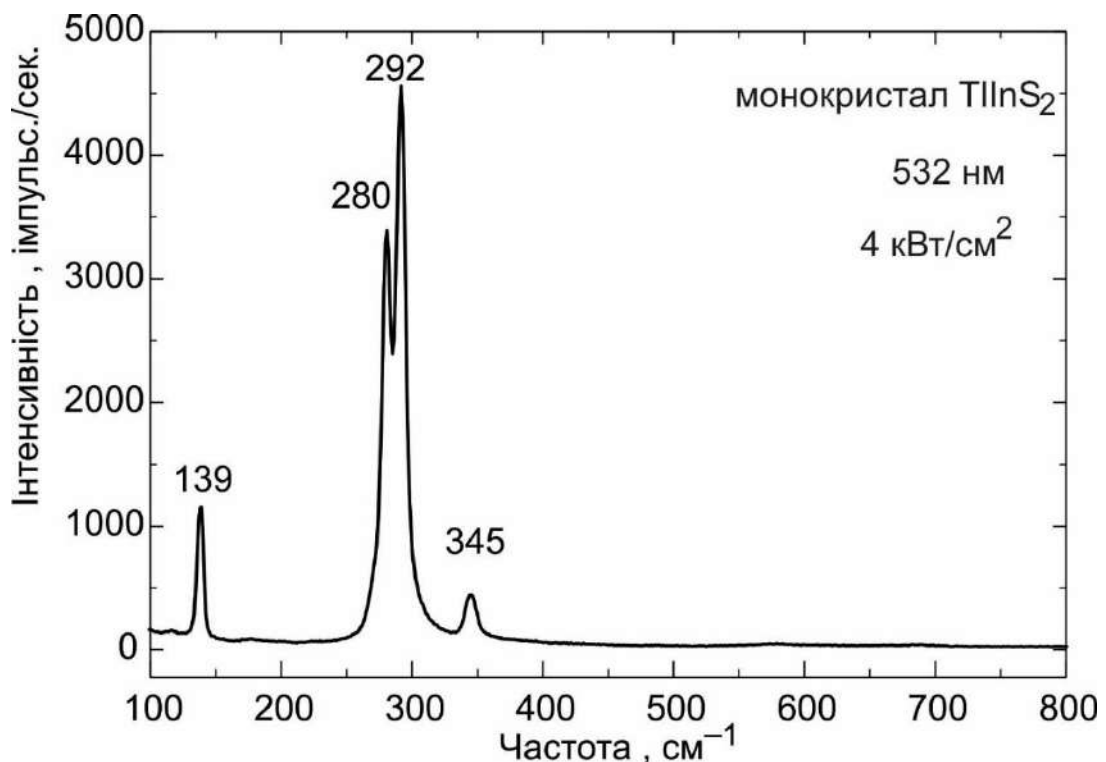


Рис. 5.6. Мікрораманівські спектри монокристалів TlInS₂ у Z(XX + XY) \bar{Z} геометрії розсіювання при збудженні лазером з $\lambda_{\text{exc}}=532$ нм при низькій густині потужності збудження $P_{\text{exc}}=4$ кВт/см².

Очевидно, що в аморфних плівках TlInS₂ не можна очікувати існування структурних груп In₄S₁₀, але цілком розумно припустити, що ці максимуми в

плівках різної товщини відповідають коливанням зв'язку In–S, тоді як широкі низькочастотні особливості в діапазоні 140–175 cm^{-1} , швидше за все, визначаються коливаннями зв'язків Tl–S. Слабкий максимум біля 425 cm^{-1} , який спостерігається лише для плівок на кремнієвих підкладках і маскується розсіюванням від підкладки для плівок на силікатному склі, не фіксується для кристалічного TlInS_2 . Швидше за все, це пов'язано з коливаннями гомополярних S–S-зв'язків у плівках. Максимуми в спектрах плівок різної товщини дуже схожі. Як і очікувалося, чим тонші плівки, тим вище інтенсивність пов'язаних із підкладкою максимумів у спостережуваних спектрах МРРС.

Слід зазначити, що спектри плівок, наведених на рис. 5.5, різко відрізняються від спектрів термічно випарених плівок TlInS_2 , про які повідомлялося в нещодавньому дослідженні [49], де спектральні особливості більш чіткі та нагадують спектри кристалічного TlInS_2 [138]. Кристалічність плівок TlInS_2 , наведених у роботі [49], або принаймні присутність кристалічної фази TlInS_2 у плівках, також підтверджується їх рентгенівськими даними, що показують вузькі рефлекси, типові для TlInS_2 . Причина того, чому в нашому випадку, всупереч дослідженням іншої групи [49], термічне випаровування призвело до утворення аморфних плівок TlInS_2 , очевидно, пов'язане з умовами напilenня. Як впливає також з нашого дослідження для плівок TlInSe_2 , підготовлених за подібною процедурою, що описано у підрозділі 5.3 та опубліковано у статті [94], температура підкладки може відігравати вирішальну роль. У нашому випадку для плівок TlInS_2 підкладки не піддавалися додатковому нагріванню перед випаровуванням. Тим часом у статті [49] деталі випаровування описані досить суперечливим чином, тому ми не змогли знайти достатньо інформації, щоб пояснити, які конкретні фактори відповідають за виготовлення авторами вказаної статті аморфних і полікристалічних плівок TlInS_2 .

Інші дослідження плівок TlInS_2 , про які повідомлялося раніше, не включали раманівську спектроскопію; однак наведені дані XRD чітко підтверджують їх полікристалічну природу [47]. Автори роботи [56] не обговорюють структуру отриманих плівок TlInS_2 , а також не надають деталей щодо температури підкладки

при випаровуванні. Тим часом, у більш ранньому дослідженні [46], яке стверджує, що плівки є аморфними, ті самі плівки, не піддані жодній додатковій обробці, автори одночасно стверджують, що вони кристалізуються в тетрагональних, моноклінних та ромбічних структурах. Це, без будь-яких даних Рамана або XRD, робить дослідження [46] повністю суперечливим. Таким чином, наскільки нам відомо, наші результати [95] були першими на дату публікації, де повідомляється про отримання та дослідження аморфних плівок TlInS_2 .

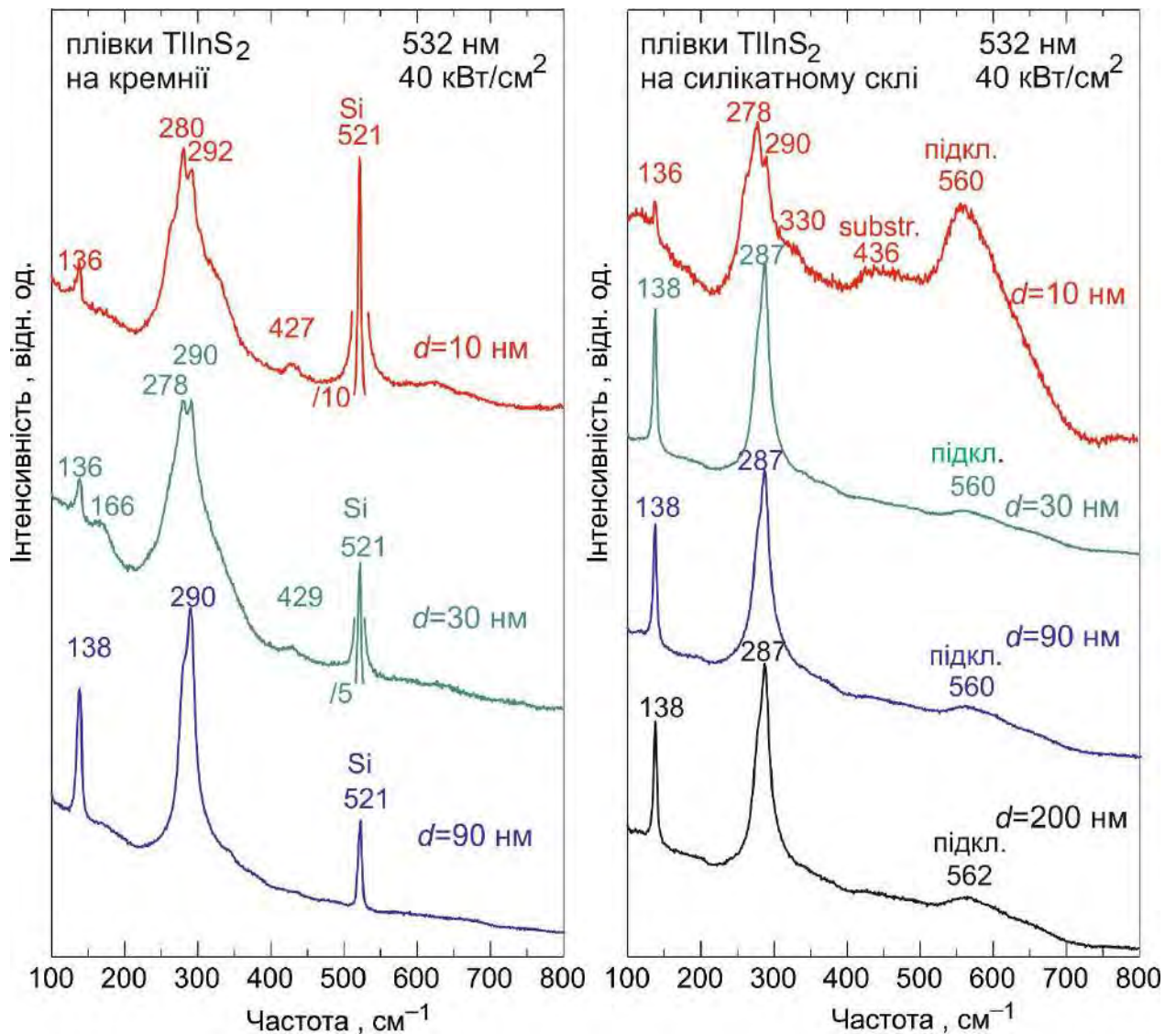


Рис. 5.7. Мікрораманівські спектри плівок TlInS_2 різної товщини d , напслених на підкладки кремнію (зліва) та скла (справа). Спектри виміряні при збудженні лазером з $\lambda_{\text{exc}} = 532 \text{ nm}$ та густини потужності $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$.

Порівняння виміряних спектрів МРРС плівок TlInS_2 (рис. 5.7) із спектрами монокристала кристала TlInS_2 (рис. 3.4 та 3.5) показує, що положення інтенсивних

широких максимумів у спектрах аморфних плівок корелюють із положеннями набагато вузких піків кристалічного TlInS_2 . Зокрема, широка смуга, максимальне положення якої в спектрах плівки змінюється від 274 до 286 см^{-1} (рис. 5.5), відповідає двом найінтенсивнішим особливостям кристалічного TlInS_2 при 280 і 292 см^{-1} , які пов'язані з «внутрішньо молекулярними» коливаннями тетраедричних груп In_4S_{10} у структурі TlInS_2 (рис. 5.6). Очевидно, що та сама широка смуга в спектрі аморфної плівки включає також внесок від коливань, що відповідає менш інтенсивній смузі при 345 см^{-1} у спектрі кристала. Тим часом, нижча по частоті широка смуга з максимумом біля 170 см^{-1} (і іноді додатковим плечем або максимумом біля 140 см^{-1}) у спектрі плівки, очевидно, пов'язана з коливаннями зв'язків Tl-S в аморфній плівковій структурі, які в спектрі кристалу TlInS_2 представлені піком при 140 см^{-1} (рис. 5.6), хоча також проявляється слабкий максимум при 172 см^{-1} , як вказується у підрозділі 3.1 та статті [138]. Що стосується слабкої височастотної особливості біля 425 см^{-1} у спектрах плівок, виготовлених на Si -підкладці (для плівок на силікатному склі вона маскується широкою смугою підкладки), її, швидше за все, слід віднести до S-S коливання легших атомів сірки; однак для коливань S-S -зв'язків, зокрема, в аморфних халькогенідах, очікуються дещо вищі частоти близько $460\text{--}490 \text{ см}^{-1}$ [201, 202].

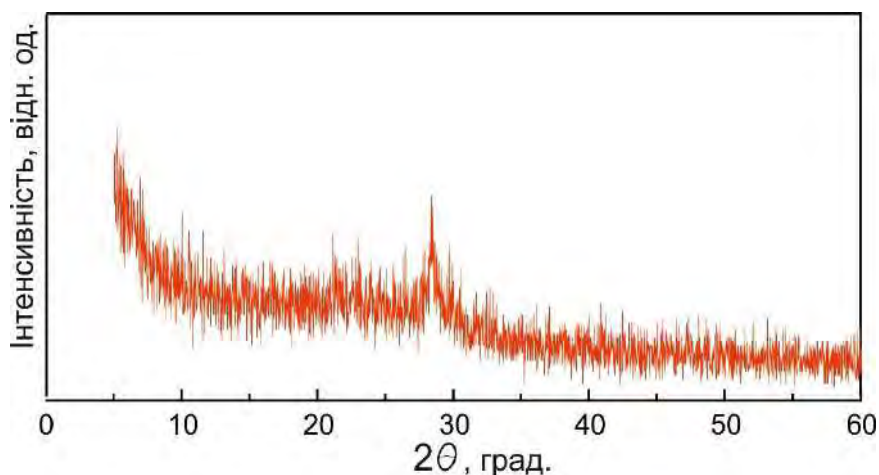


Рис. 5.8. Рентгенодифрактограма плівки TlInS_2 .

У спектрах МРРС тих самих зразків плівки TlInS_2 , виміряних при вищій густини потужності збуджуючого лазерного випромінювання $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$, виявлено відносно різкі піки при $136\text{--}138 \text{ см}^{-1}$ і у діапазоні $278\text{--}290 \text{ см}^{-1}$ (рис. 5.7).

Це може бути пов'язано зі швидкою локалізованою кристалізацією плівки під дією лазерного променя. Для більш тонких плівок (зразки $d=10$ нм і 30 нм, випарені на кремнієвих підкладках, і зразки $d=10$ нм на підкладці з силікатного скла) можна чітко спостерігати два піки в діапазоні $278\text{--}290$ см^{-1} , де, як відомо, фіксуються інтенсивні піки РРС кристалічного TlInS_2 (див. рис.5.6). Можна також побачити, що кристалоподібні особливості в спектрах плівок, виміряних при $P_{\text{exc}}=40$ $\text{кВт}/\text{см}^2$, є значно вузькими для більш товстих плівок, тоді як для більш тонких плівок частково зберігаються «аморфні» особливості, які фіксуються в спектрах при низькій густині потужності лазерного випромінювання, а саме широке високочастотне крило з центром $278\text{--}290$ см^{-1} і слабка смуга біля 425 см^{-1} (рис. 5.7). Крім того, видно, що ці риси, характерні для аморфних матеріалів, зберігаються для більш тонких плівок на підкладках Si набагато краще, ніж для таких на підкладках із силікатного скла. Очевидно, причини цього пов'язані з механізмом трансформації плівки під час освітлення щільно сфокусованим лазерним променем.

Фотоіндукована кристалізація TlInS_2 в аморфній плівці може бути результатом нагрівання матеріалу внаслідок поглинання світла в лазерній плямі. Відзначимо, що подібний ефект методом МРРС спостерігається для плівок TlInSe_2 , де під інтенсивним освітленням утворюються кристаліти TlInSe_2 , TlSe та In_2Se_3 , що детально описано у наступному підрозділі і опубліковано у роботах [94, 203].

З іншого боку, нами повідомлялося про фотоіндуковане утворення кристалітів TlInSe_2 в аморфному матеріалі на основі As_2Se_3 під час інтенсивного лазерного освітлення для скла Tl-In-As-Se [89], що буде детально описано у підрозділі 5.4, а також авторами робіт [204] і [205] повідомлялося утворення халькогенідних нанокристалів типу II–VI або більш складних в аморфних плівках на основі As_2S_3 або As_2Se_3 . У цих випадках фотоіндукована кристалізація ґрунтувалася на нетепловому механізмі фотофлюїдизації аморфного матеріалу (різке падіння його в'язкості) при освітленні, що також призвело до супутнього ефекту фотоіндукованого масопереносу з утворенням ямки в лазерній плямі на поверхні аморфної плівки [89, 202, 204].

Тим часом, у нашому випадку поверхня плівки залишилася неушкодженою після вимірювання МРРС, і жодних ознак масового переносу не спостерігалось. Механізм локалізованої кристалізації в освітлених плівках під час вимірювання МРРС при збільшеній густині потужності лазерного збудження має бути чисто тепловим: світло, що освітлює, поглинається поверхнею зразка, що спричиняє підвищення температури аморфної плівки в лазерній плямі, тим самим локально посилюючи рухливість атомів і призводячи до реконфігурації структури плівки з утворенням більш енергетично вигідних кристалітів.

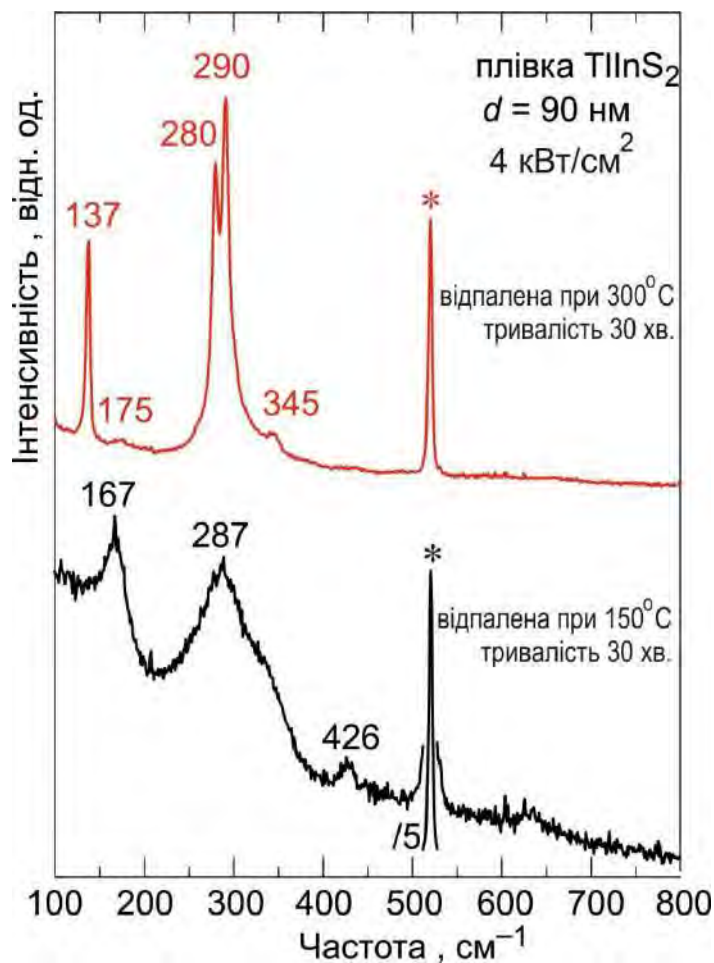


Рис. 5.9. Мікрораманівські спектри плівок TlInS₂ товщиною 90 нм, напилені на підкладки з кремнію і відпадені при 150 та 300 °С тривалістю 30 хвилин. Спектри виміряні при збудженні лазером $\lambda_{\text{exc}}=532$ нм і густині потужності $P_{\text{exc}}=4$ кВт/см².

Ми провели експеримент, щоб безпосередньо перевірити вплив термічної обробки на структуру аморфної плівки TlInS₂. Ще одним підтвердженням того, що досліджувані нами вихідні плівки аморфні, є отримані рентгенодифрактограми

об'єктів (див. рис. 5.8). Спектри МРРС зразків плівок TlInS_2 товщиною 90 нм, підданих 30-хвилинному відпалу при $150\text{ }^\circ\text{C}$ і $300\text{ }^\circ\text{C}$, наведені на рис. 5.8. Спектри виміряні при збудженні лазером $\lambda_{\text{exc}}=532\text{ нм}$ і густині потужності $P_{\text{exc}}=4\text{ кВт/см}^2$. Як видно з рисунку, відпал плівки при $150\text{ }^\circ\text{C}$ не призводить до видимих змін спектру МРРС порівняно зі спектром попереднього зразка (рис. 5.5), що чітко підтверджує його аморфну структуру. Однак термічна обробка при вищій температурі ($300\text{ }^\circ\text{C}$) призводить до різких змін у спектрі з виразними піками кристалічного TlInS_2 при $137, 280, 290$ і 345 см^{-1} , дуже подібними до піків монокристалічного TlInS_2 (рис. 5.6) і до спектрів плівок, виміряних при високих значеннях P_{exc} (рис. 5.7). Це чітко підтверджує, що процес кристалізації TlInS_2 при освітленні плівки з високим P_{exc} обумовлений тепловим механізмом. Можна зробити висновок, що освітлення зразка плівки TlInS_2 лазером $\lambda_{\text{exc}}=532\text{ нм}$ і густині потужності $P_{\text{exc}}=40\text{ кВт/см}^2$ призводить до нагрівання зразка вище $150\text{ }^\circ\text{C}$.

Як зазначалося вище, фотоіндукована кристалізація для більш тонких (10–30 нм) плівок є більш уповільненою, ніж для товстіших (90–200 нм). Крім того, ця затримка є більш вираженою для плівок, випарених на кремнієвих підкладках, порівняно з тими, що виготовлені на підкладках із силікатного скла. На нашу думку, це пов'язано з тим, що розсіювання тепла для тонших плівок відбувається швидше через вищу теплопровідність підкладки порівняно з матеріалом плівки [209]. Отже, енергія лазерного світла, поглинена тоншою плівкою, розсіюється швидше, і температура, необхідна для кристалізації, не може бути досягнута так швидко. Крім того, оскільки кристалічний кремній має набагато вищу теплопровідність, ніж силікатне скло [205], більш тонкі плівки на кремнієвих підкладках розсіюють тепло ще швидше.

5.3 Ефекти кристалізації у тонких плівках Tl-In-Se при дії лазерного випромінювання

У цьому підрозділі представлено результати дослідження структурних перетворень у термічно напилених тонких ($10 \leq d \leq 200\text{ нм}$) плівках TlInSe_2 під час

освітлення сильно сфокусованим лазерним променем в процесі дослідження раманівського розсіювання світла [94, 203].

Як вже зазначалося в підрозділах 1.1 та 4.5, TlInSe_2 – досить відомий напівпровідниковий матеріал з ланцюгоподібною структурою (тетрагональна кристалічна структура) [8]. Його іноді називають квазіодновимірним або одновимірним (1-D) матеріалом [210], і кілька публікацій було присвячено властивостям нанорозмірних (30–50 нм) структур TlInSe_2 [50, 51]. В останні роки з'явився додатковий дослідницький інтерес до тонких плівок TlInSe_2 [52, 53], подібно до плівок споріднених матеріалів I–III–VI₂, отриманих переважно термічним випаровуванням [46, 47, 49, 54–56, 207–209].

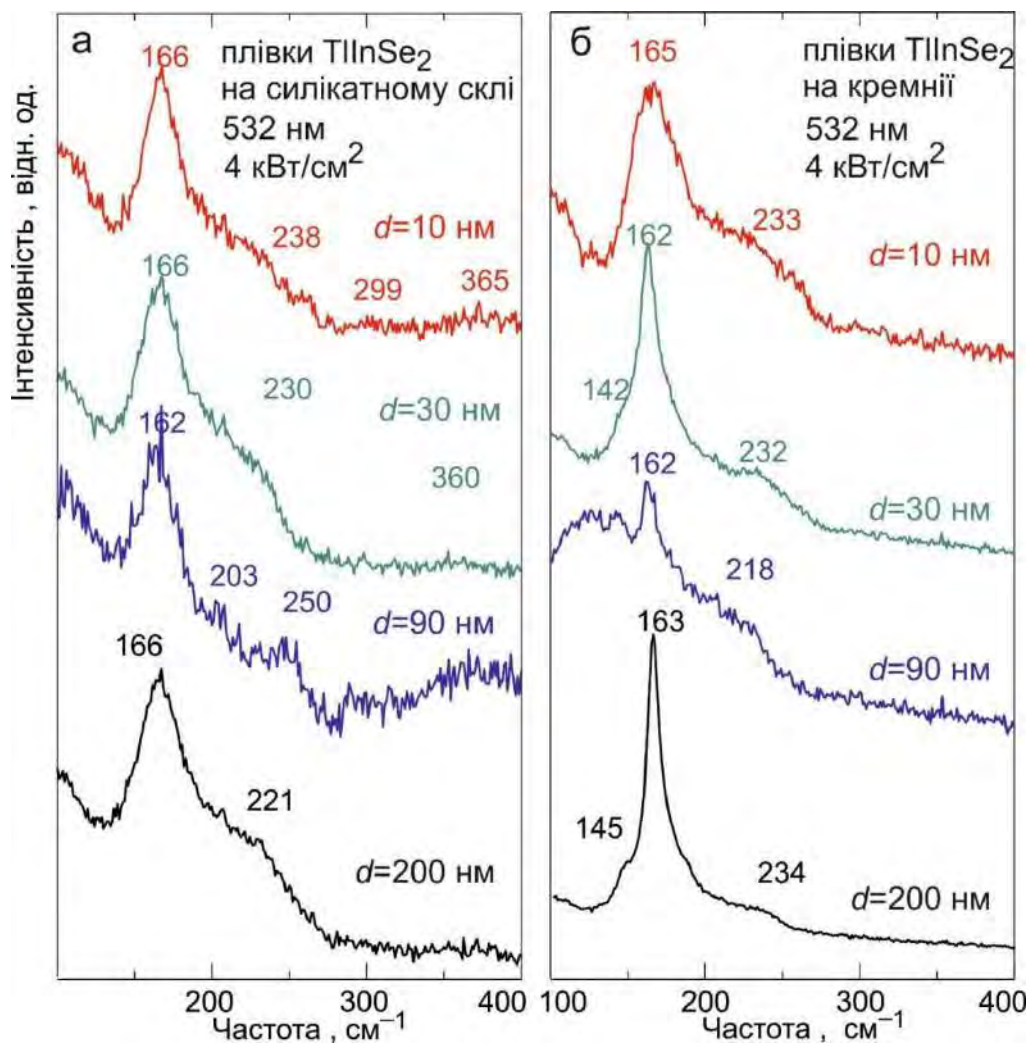


Рис. 5.10. Мікрораманівські спектри плівок TlInSe_2 різної товщини d , напилених на підкладки скла (зліва) та кремнію (справа). Спектри виміряні при збудженні лазером з $\lambda_{\text{exc}}=532$ нм та густини потужності $P_{\text{exc}}=4$ кВт/см^2 .

Плівки TlInSe_2 товщиною d від 10 до 200 нм були отримані термічним випаровуванням попередньо синтезованого кристалічного TlInSe_2 (подробіці синтезу можна знайти в підрозділі 1.3 та [82]) на підкладках з кремнію та силікатного скла при кімнатній температурі під тиском $\sim 2 \times 10^{-4}$ Па зі швидкістю випаровування 4 нм/с. Температура випаровування становила 1050 К. Товщину плівок було оцінено інтерферометрично (для більш товстих плівок) та інтерполяцією з урахуванням часу випаровування (для тонших зразків).

Вимірювання мікrorаманівського розсіювання світла проведено при кімнатній температурі за допомогою спектрометра XploRa Plus (Horiba). Збудження здійснювалося твердотільним лазером ($\lambda_{\text{exc}} = 532$ нм). Розсіяне світло реєструвалося охолоджуваною CCD камерою. Інструментальна роздільна здатність була кращою, ніж 2.5 cm^{-1} .

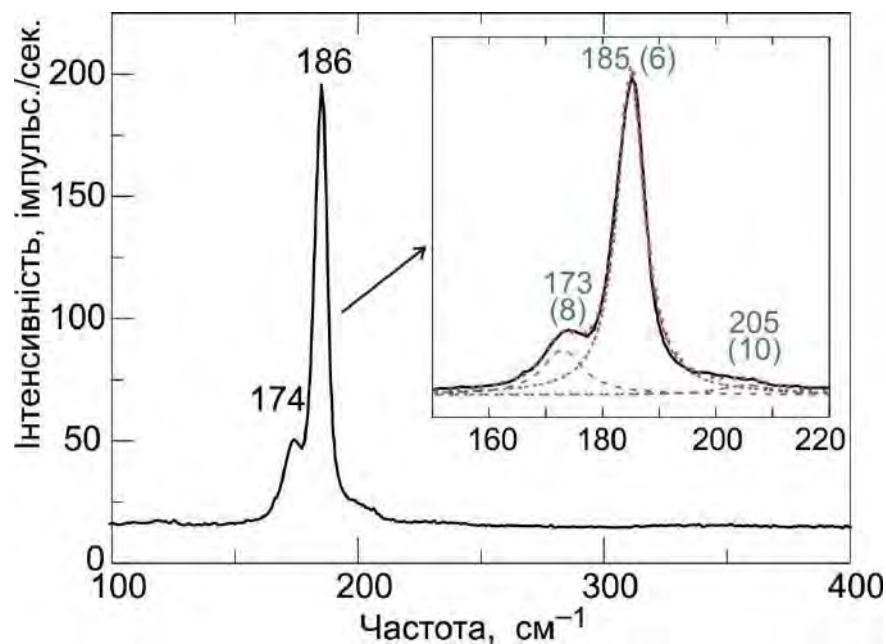


Рис. 5.11. Мікrorаманівський спектр монокристалу TlInSe_2 в $Z(\text{XX}+\text{XY})Z$ геометрії розсіювання при збудженні $\lambda_{\text{exc}}=532$ нм та $P_{\text{exc}}=4$ кВт/см². Розклад спектру на три контури показано на вставці, частоти і півширини (у дужках) яких наведено на рисунку.

Спектри МРРС плівок TlInSe_2 на силікатному склі та кремнієвих підкладках, виміряні при низькій густині потужності збудження ($P_{\text{exc}}=4$ кВт/см²), наведені на рис. 5.10. Особливості в спектрах помітно ширші, ніж для монокристалічного

TlInSe_2 [82, 210], отже, плівки можна розглядати як аморфні. Півширина найбільш інтенсивного максимуму поблизу 165 cm^{-1} знаходиться в межах $20\text{--}35 \text{ cm}^{-1}$ для плівок, напилених на скляну підкладку, і $15\text{--}35 \text{ cm}^{-1}$ для плівок на кремнієвих підкладках. Якщо для зразків на скляній підкладці немає чіткої залежності півширини смуги від товщини плівки, то для зразків на кремнієвій підкладці спостерігається тенденція до звуження піку з товщиною плівки.

На нашу думку, ще яскравішим доказом аморфності плівок є частотне положення найінтенсивнішого піку (біля 165 cm^{-1}), який для TlInSe_2 слід очікувати поблизу $180\text{--}185 \text{ cm}^{-1}$. Зауважимо, що нещодавнє дослідження, проведене для термічно напилених полікристалічних плівок TlInSe_2 , чітко виявило домінуючий раманівський пік при 181 cm^{-1} і менш інтенсивну лінію при 169 cm^{-1} [53]. Подібним чином, спектр монокристалічного TlInSe_2 у конфігурації розсіювання $Z(\text{XX}+\text{XY})Z$ демонструє найвиразніший вузький пік при 185 cm^{-1} , менш інтенсивний максимум при 173 cm^{-1} та ще слабше плече біля 200 cm^{-1} (рис. 5.11). Подібні спектри спостерігалися для монокристалічного TlInSe_2 у попередніх дослідженнях [82, 210], що описано у підрозділі 4.5. Найбільш інтенсивна характеристика відповідає повністю симетричним коливанням симетрії A_{1g} , тоді як особливості при 173 cm^{-1} і 205 cm^{-1} (див. вставку на рис. 5.11) відносяться до коливань симетрії E_g і E_u відповідно [210]. Зауважимо, що у підрозділі 4.5 нами наведено результати досліджень РРС монокристалів TlInSe_2 в широкому температурному інтервалі, однак ми вважали за потрібне навести в цьому підрозділі експериментальні спектри МРРС, які отримані з використанням спектрометра XploRa Plus (Horiba) для полегшення сприйняття аналізу експериментальних результатів для плівок.

У випадку плівок TlInSe_2 (рис. 5.10) відсутність піків, близьких до згаданих частот, означає відсутність у плівці чітко виражених структурних груп TlInSe_2 (тобто їх аморфність), тоді як найбільш інтенсивний пік біля 165 cm^{-1} відповідає коливанням зв'язків $\text{Tl}\text{--}\text{Se}$ в структурі аморфної плівки. Відомо, що така особливість спостерігається в раманівських спектрах кристалів TlSe [211] і тонких плівок [212]. Водночас зв'язки $\text{In}\text{--}\text{Se}$ у спектрах аморфних плівок вносять внесок у широку континуумну структуру в діапазоні $200\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ (рис. 5.10). Зазначимо, що в цьому

спектральному діапазоні повідомляється про інтенсивну широку смугу для аморфних плівок In_2Se_3 [213].

Очевидно, причина того, чому в нашому випадку, всупереч останнім дослідженням інших груп [52, 53], термічне випаровування призвело до утворення аморфних плівок TlInSe_2 , пов'язана з температурою підкладки. Автори статей [52, 53] напилювали плівки на підкладках, нагрітих до 300–350 °С, і отримали полікристалічні плівки TlInSe_2 , структура яких була чітко підтверджена рентгенівською дифракцією та раманівською спектроскопією. Водночас у нашому випадку напилення проведено на холодні підкладки й таким чином одержано аморфні плівки TlInSe_2 .

Підтвердженням аморфної структури плівок TlInSe_2 є також результати рентгеноструктурних досліджень (рис. 5.12 та див. рис. 4.55).

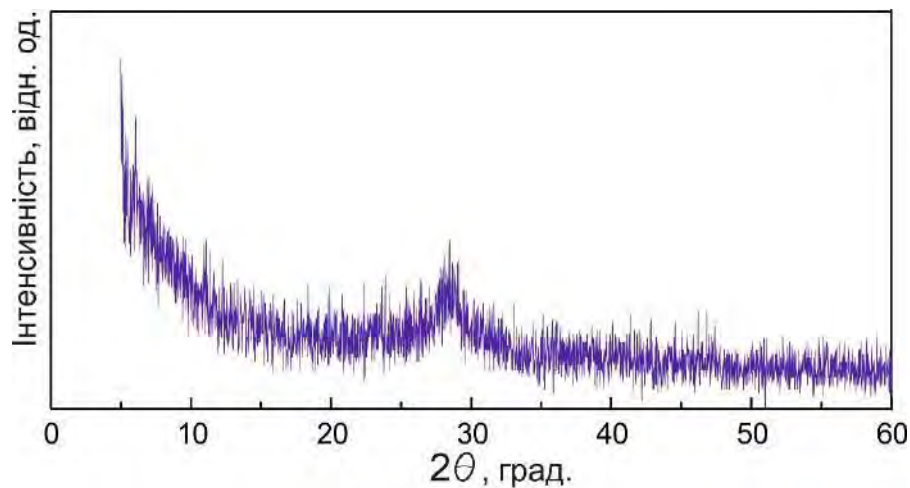


Рис. 5.12. Рентгенодифрактограма плівки TlInSe_2

Раманівські вимірювання, проведені для тих самих зразків плівки TlInSe_2 при збільшеній потужності лазерного випромінювання $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$ (рис. 5.13), виявили інтенсивні вузькі максимуми, які чітко вказують на швидку кристалізацію матеріалу плівки в лазерній плямі. На відміну від спектрів при малій потужності лазерного випромінювання, які виглядають дуже схожими для зразків, виготовлених на різних підкладках і з різною товщиною плівки (рис. 5.10), спектри, виміряні при $P_{\text{exc}} = 40 \text{ кВт/см}^2$, демонструють різні піки залежно від товщини плівки

та типу підкладки. Залежності не завжди чітко визначені, але можна виділити деякі загальні тенденції.

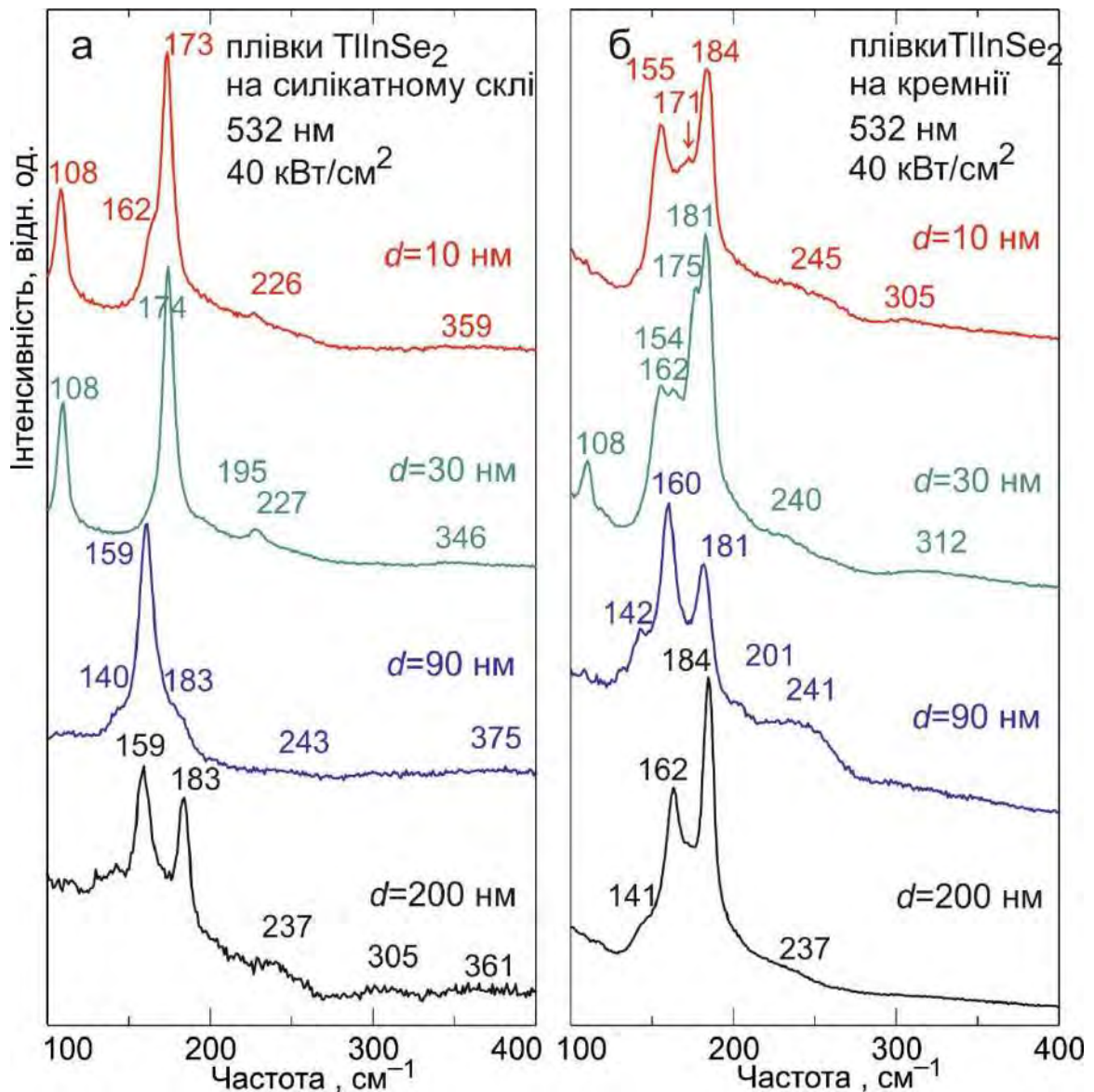


Рис. 5.13. Мікрораманівські спектри плівок TlInSe₂ різної товщини d , напилених на підкладки силікатного скла (а) та кремнію (б). Спектри виміряні при збудженні з $\lambda_{\text{exc}}=532$ нм аі $P_{\text{exc}}=40$ кВт/см².

Неполяризовані раманівські спектри кристалічного TlInSe₂ при кімнатній температурі в цьому діапазоні частот [82, 210], подібно до спектра, показаного на рис. 5.11, демонструють найінтенсивніший пік симетрії A_{1g} при 183–186 см⁻¹ та ще один пік E_g симетрії при 171–173 см⁻¹, інтенсивність якого менша приблизно на порядок. У досліджуваних плівках пік при 181–184 см⁻¹ спостерігається для плівок усіх товщин на кремнієвих підкладках і для найтовстішої (200 нм) плівки на

підкладці з силікатного скла. При цьому смуга E_g при $171\text{--}175\text{ см}^{-1}$ виявляється лише для більш тонких плівок ($10\text{--}30\text{ нм}$): для плівок на підкладці із силікатного скла вона є переважаючим піком у спектрах, а для зразків на кремнієвій підкладці – лише трохи слабший за найсильніший пік при $181\text{--}184\text{ см}^{-1}$ (рис. 5.13). Така поведінка означає, що для цих плівок кристаліти TlInSe_2 , утворені в лазерній плямі, не є випадково орієнтованими, оскільки в іншому випадку співвідношення інтенсивностей двох смуг у спектрі було б близьким до такого як в неполяризованому спектрі кристалічного TlInSe_2 . Варто звернути увагу на те, що завдяки ланцюгоподібній структурі TlInSe_2 його нанокристаліти, як відомо, мають подовжену стрижнеподібну форму [50, 51]. Згідно з теоретико-груповим аналізом [214], коливання симетрії E_g ($171\text{--}175\text{ см}^{-1}$) відповідає компонентам (XZ) і (YZ) тензора раманівського розсіювання. Беручи до уваги конфігурацію зворотного розсіювання, спостережуваний переважний внесок від цих компонентів означає, що нанострижні TlInSe_2 повинні бути орієнтовані в напрямку Z (вісь нанострижня) переважно в межах площини плівки. Очевидно, обмеження площинної орієнтації наностержнів було накладено малою ($10\text{--}30\text{ нм}$) товщиною плівки, оскільки для товстих плівок інтенсивність смуги E_g при $171\text{--}175\text{ см}^{-1}$ незначна (рис. 5.13). Це означає, що в цьому випадку кристаліти TlInSe_2 , утворені в лазерній плямі, орієнтовані випадковим чином.

Однак, крім обговорюваних раманівських піків TlInSe_2 , існують більш вузькі особливості, що утворюються в плівках TlInSe_2 і виявляються в спектрах при освітленні з $P_{\text{exc}} = 40\text{ кВт/см}^2$. Найбільш інтенсивними є піки при $155\text{--}160\text{ см}^{-1}$ і 108 см^{-1} (останній спостерігається лише для плівок меншої товщини). Відомо, що пік біля 160 см^{-1} є найвиразнішою характеристикою раманівського розсіювання кристалічного TlSe [211], тоді як пік при 104 см^{-1} вважається найбільш інтенсивною характеристикою кристала $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ [215]. Можна зробити висновок, що освітлення з високою P_{exc} призводить до утворення не тільки TlInSe_2 , а й кристалітів TlSe та In_2Se_3 в освітленій зоні аморфних плівок TlInSe_2 .

Тут варто зазначити, що нами в роботі [89] повідомлялося про утворення кристалітів TlInSe_2 під інтенсивним лазерним освітленням для скла Tl-In-As-Se ,

подібно до утворення інших нанокристалів халькогенідів в аморфних плівках на основі As_2Se_3 [202, 204]. У всіх випадках спектроскопія РРС використовувалася для підтвердження утворення кристалітів. Важливо, що в усіх цих випадках механізм цього фотоіндукованого ефекту здебільшого нетепловий, заснований на різкому падінні в'язкості матеріалу, викликаному локальною фотофлюїдизацією через взаємодію чітко сфокусованого лазерного променя з аморфним матеріалом на основі As_2Se_3 . Зауважимо, що для цих матеріалів було виявлено супутній фотоіндукований ефект масопереносу з сильно освітленої області у вигляді утворення ямки в лазерній плямі на поверхні плівки [202, 204]. Результати таких досліджень для TlInSe_2 наведено у наступному підрозділі.

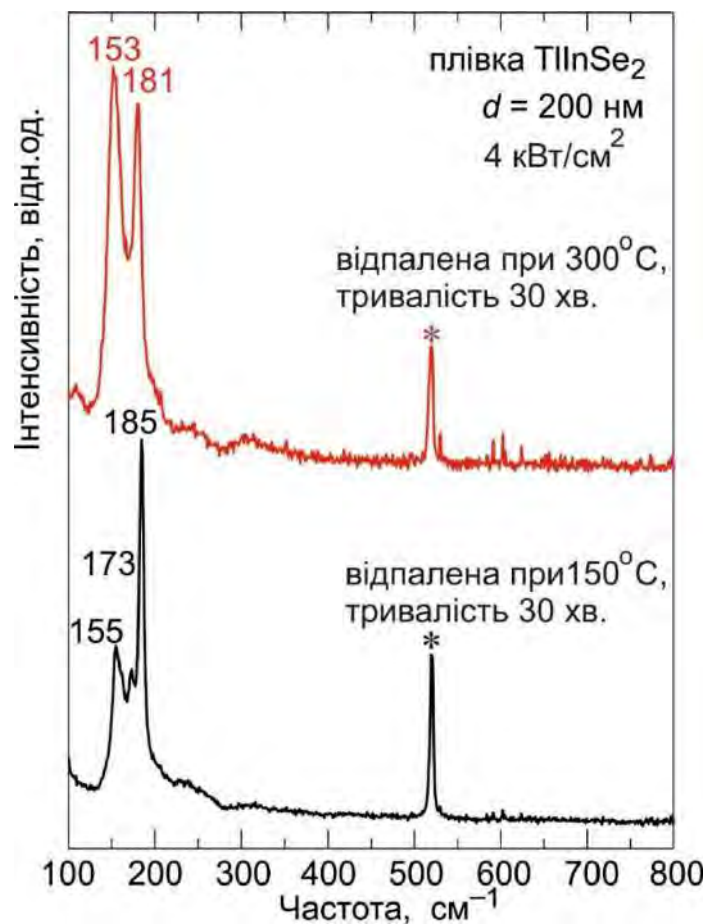


Рис. 5.14. Спектри мікрораманівського розсіювання плівок TlInSe_2 товщиною $d=200$ нм на кремнієвих підкладках, відпалених протягом 30 хв при 150°C і 300°C . Спектри виміряні при збудженні з $\lambda_{\text{exc}}=532$ нм і $P_{\text{exc}}=4$ кВт/см². Зірочками позначено пік 521 см⁻¹ кремнієвої підкладки Si.

У нашому випадку, навпаки, ми не спостерігали жодних пошкоджень на поверхні плівки після освітлення та вимірювання РРС. Звідси можна зробити висновок, що утворення кристалітів у плівках під час вимірювання РРС при підвищеній P_{exc} відбувається тепловим механізмом: поверхня зразка в лазерній плямі нагрівається щільно сфокусованим лазерним променем, а термічно підвищена рухливість дозволяє локалізоване утворення кристалітів.

Щоб перевірити, чи справді структурні зміни в плівках TlInSe_2 , що призводять до спостережуваних кристалічних особливостей, що з'являються в їх раманівських спектрах при вищій густині потужності, справді пов'язані з тепловим ефектом сильно сфокусованого лазерного променя, нами проведено 30-хвилинний відпал зразків плівок TlInSe_2 при $150\text{ }^\circ\text{C}$ і $300\text{ }^\circ\text{C}$ і подальші вимірювання їхніх раманівських спектрів. Раманівські вимірювання проведено при низькій потужності лазерного випромінювання $P_{\text{exc}}=4\text{ кВт/см}^2$, щоб уникнути додаткового нагрівання зразка.

Відповідні спектри РРС, показані на рис. 5.14, чітко виявляють інтенсивні різкі піки, що виникають при $153\text{--}155\text{ см}^{-1}$ і $181\text{--}185\text{ см}^{-1}$, а також менш виражену особливість при 173 см^{-1} . З огляду на наведене вище обговорення цілком доцільно пов'язати пік при $153\text{--}155\text{ см}^{-1}$ з кристалітами TlSe , а особливості при 173 см^{-1} і $181\text{--}185\text{ см}^{-1}$ – із кристалітами TlInSe_2 , які, очевидно, з'являються в зразку після відпалу. Спектри термічно відпалених зразків сильно нагадують спектри необроблених плівок TlInSe_2 , виміряні при вищій потужності лазерного випромінювання $P_{\text{exc}}=40\text{ кВт/см}^2$ (рис. 5.13). Ці дані чітко підтверджують, що ефекти кристалізації, виявлені для плівок TlInSe_2 при освітленні з вищою P_{exc} , є результатом теплового ефекту сфокусованого лазерного променя.

5.4. Дослідження склоподібних систем Tl-In-As-S(Se) і процесів утворення нанокристалів TlInS(Se)_2 у матриці $\text{As}_2\text{S(Se)}_3$.

Зазначимо, що на початок виконання даної роботи дослідження TlInS_2 , TlInSe_2 та їх твердих розчинів проводилися переважно для об'ємних монокристалів. Про дослідження наноматеріалів на основі TlInS_2 і TlInSe_2 , наскільки нам відомо,

даних у літературі не було. Кристали тіоіндату талію TlInS_2 та селеноіндату талію TlInSe_2 відрізняються від сегнетоелектриків, розглянутих у підрозділах 6.1 та 6.2, тим, що, як вже відзначалося у підрозділі 1.1, при кімнатній температурі характеризуються шаруватою (TlInS_2 , просторова група симетрії C_{2h}^6) та ланцюжковою (TlInSe_2 , просторова група симетрії D_{4h}^{18}) будовою.

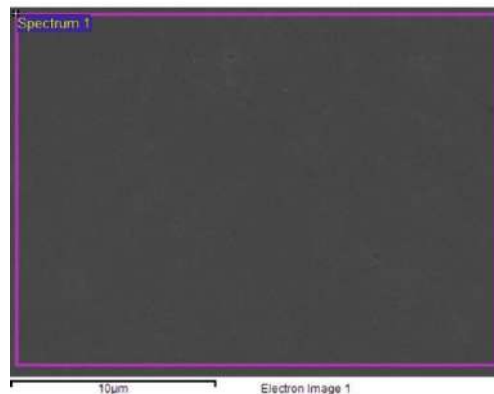


Рис. 5.15. Зображення поверхні зразка $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.6}(\text{TlInS}_2)_{0.4}$ отримані методом СЕМ.

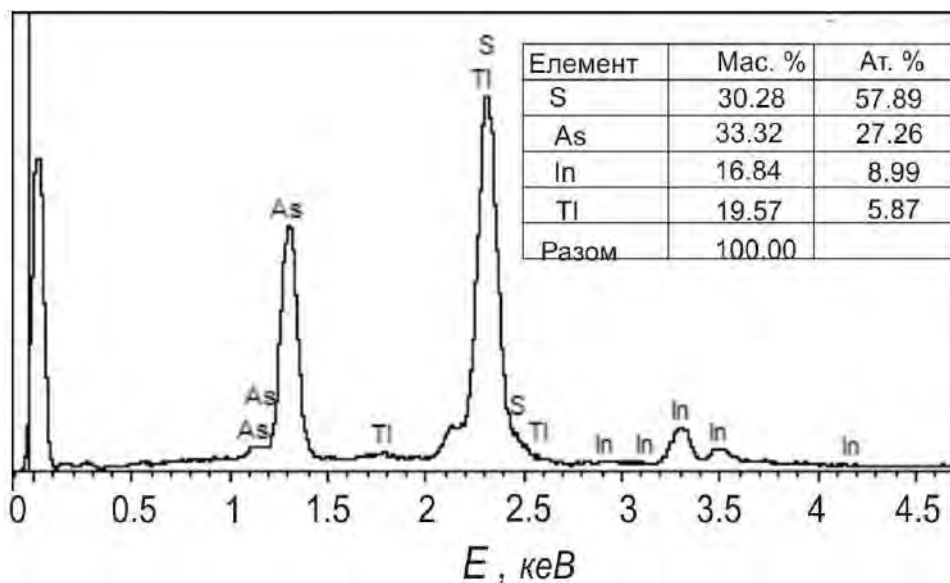


Рис. 5.16. Спектр енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії й оцінка вмісту елементів зразка $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.6}(\text{TlInS}_2)_{0.4}$.

Скла Tl-In-As-S [86-88] і Tl-In-As-Se [89, 90] було отримано в Ужгородському науково-технологічному центру матеріалів оптичних носіїв інформації Інституту проблем реєстрації інформації НАН України зі сполук As_2S_3 і TlInS_2 (або, відповідно, As_2Se_3 та TlInSe_2), попередньо синтезованих з

елементарних речовин високої чистоти. Скла As_2S_3 і As_2Se_3 готували прямим синтезом з очищених елементарних компонентів у вакуумованих ($\sim 1.5 \cdot 10^{-3}$ Па) кварцових ампулах. Синтез виконувався в кілька стадій, причому температура поступово піднімалася до температури гомогенізації (800 К). Розплав гомогенізували впродовж 48 год при періодичному помішуванні, а потім охолоджували на повітрі. TlInS_2 і TlInSe_2 синтезували з елементарних компонентів після додаткової очистки. Скла систем $\text{As}_2\text{S}_3\text{--TlInS}_2$ і $\text{As}_2\text{Se}_3\text{--TlInSe}_2$ синтезували при ступінчастому підвищенні температури. До 760 К ампули з шихтою нагрівали зі швидкістю 50 К/год і витримували при цій температурі протягом 5 год. Потім температуру підвищували до температури гомогенізації розплаву (890–940 К) зі швидкістю 70 К/год і витримували при цій температурі протягом 48 год при періодичному помішуванні. Після того розплав охолоджували на повітрі. Варіювання компонентного складу дозволило отримати матеріали $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ [86-88] і $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ [89, 90] зі зміною x в інтервалі від 0.4 до 0.6. Дані СЕМ та енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії для отриманих зразків $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.6}(\text{TlInS}_2)_{0.4}$ (рис. 5.15 та рис. 5.16) і $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{TlInSe}_2)_{0.5}$ (рис. 5.17 та рис. 5.18) підтверджують однорідність і хімічний склад матеріалу.

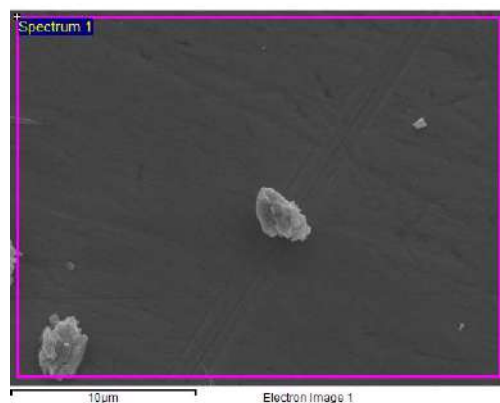


Рис. 5.17. Зображення поверхні зразка $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{TlInSe}_2)_{0.5}$ отримані методом СЕМ.

Вимірювання спектрів мікросаманівського розсіювання світла було виконано при кімнатній температурі на спектрометрі Dilor XY800 з CCD-камерою та Kr^+ лазером ($\lambda_{\text{exc}}=647.1$ нм). Густина потужності лазера змінювали в інтервалі 0.15–

1 МВт/см², щоб забезпечити достатнє співвідношення сигнал/шум і водночас спостерігати появу проявів можливих фотоіндукованих змін у раманівських спектрах під час вимірювань. Застосуванню вищих густин потужностей збуджуючого лазерного випромінювання перешкодив сильний фотопластичний ефект (радіальне перенесення матеріалу зразка від точки падіння лазерного променя і утворення заглибини в місці лазерної плями, що призводило до дефокусування лазерного пучка під час вимірювання [216–218]).

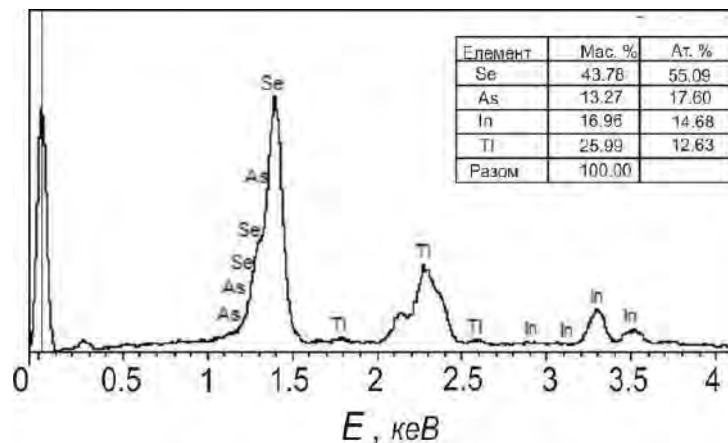


Рис. 5.18. Спектр енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії й оцінка вмісту елементів зразка $(As_2Se_3)_{0.5}(TlInSe_2)_{0.5}$.

Раманівські спектри зразків скла $(As_2S_3)_{1-x}(TlInS_2)_x$, отримані при низькій густині потужності лазера (щоб уникнути можливих фотоструктурних і фотохімічних змін) показано на рис. 5.19 разом зі спектрами аморфного As_2S_3 та кристалічного $TlInS_2$. Широкий інтенсивний максимум при 335–345 см⁻¹ є домінантною особливістю спектру скла As_2S_3 [219–221]. Вважається, що він утворений суперпозицією кількох складових, причому найбільший вклад вносять валентні коливання пірамід AsS_3 , сполучених зв'язками $As-S-As$ [221]; певний вклад у інтенсивність цієї смуги вносять і структурні групи As_4S_4 [219]. Низькочастотні смуги при 187 і 233 см⁻¹ пов'язані з коливаннями гомополярних зв'язків $As-As$ у структурних групах As_4S_4 [219, 220].

У спектрах зразків $(As_2S_3)_{1-x}(TlInS_2)_x$ також спостерігаються широкі максимуми, що підтверджує аморфну структуру синтезованих зразків. Зауважимо, що для зразків з $x \leq 0.4$ спектри раманівського розсіювання не відрізняються від спектрів скла As_2S_3 (рис. 5.19), а при вищих концентраціях $TlInS_2$ (0.5 і 0.6) на фоні

широкого максимуму при $335\text{--}345\text{ см}^{-1}$ виростають дві інтенсивні широкі смуги при 288 і 371 см^{-1} . Порівняння з раманівськими спектрами кристала TlInS_2 (нижні криві на рис. 5.19) показує, що смуга при 288 см^{-1} , найімовірніше, відповідає коливанням зв'язків In-S (у TlInS_2 відповідні інтенсивні піки пов'язують з внутрішніми коливаннями тетраедрів In_4S_{10} [33, 35, 166]). Все ж велика ширина смуг вказує на аморфний характер структури зразків без жодних ознак присутності

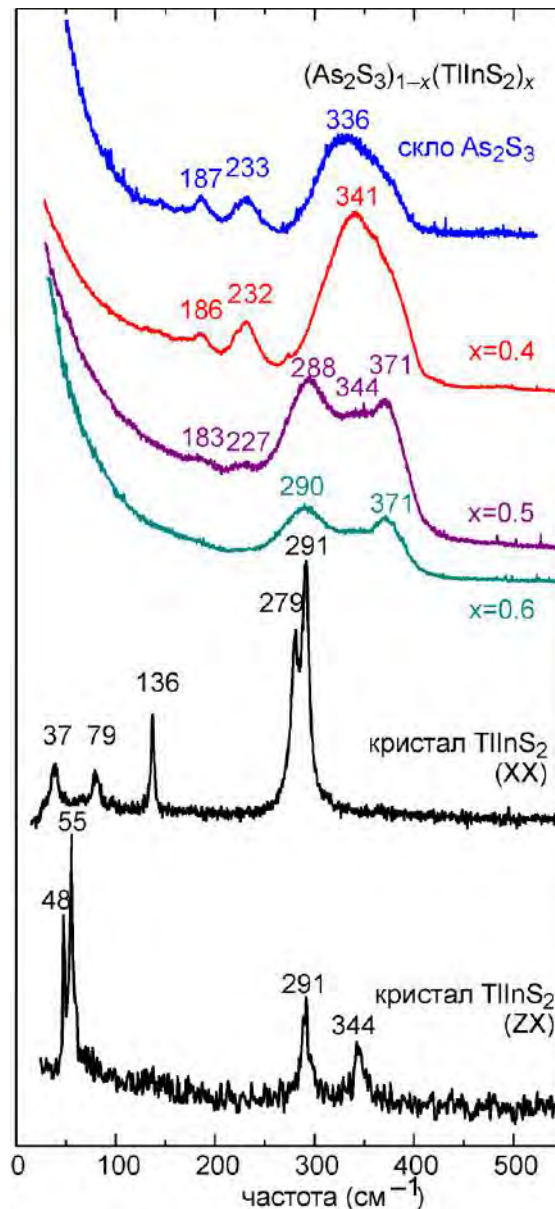


Рис. 5.19. Раманівські спектри зразків скла $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$, виміряні при низькій густині потужності лазера ($P_{\text{exc}} < 0.4\text{ МВт/см}^2$), та спектри аморфного As_2S_3 і кристалічного TlInS_2 . Спектри кристала TlInS_2 отримано при $\lambda_{\text{exc}}=514.5\text{ нм}$, для всіх інших спектрів $\lambda_{\text{exc}}=647.1\text{ нм}$ [86].

кристалічної фази. Максимум при 371 см^{-1} , що відповідає валентним коливанням пірамід AsS_3 [220], виражений настільки сильно через те, що інтенсивність інших складових, які при нижчих x вносять вклад у широкий максимум біля 340 см^{-1} , сильно зменшується (відомо, що раманівські смуги з максимумами при $346, 352$ та 361 см^{-1} пов'язують зі зв'язками As-S у структурних одиницях As_4S_4 [219]). Ці зміни у високочастотній частині раманівських спектрів зі зростанням x понад 0.4 , а також спостережуване зменшення інтенсивності (при $x=0.5$) та зникнення (при $x=0.6$) смуг з максимумами при 187 і 233 см^{-1} вказують на зменшення числа структурних одиниць As_4S_4 зі зростанням вмісту TlInS_2 у склі.

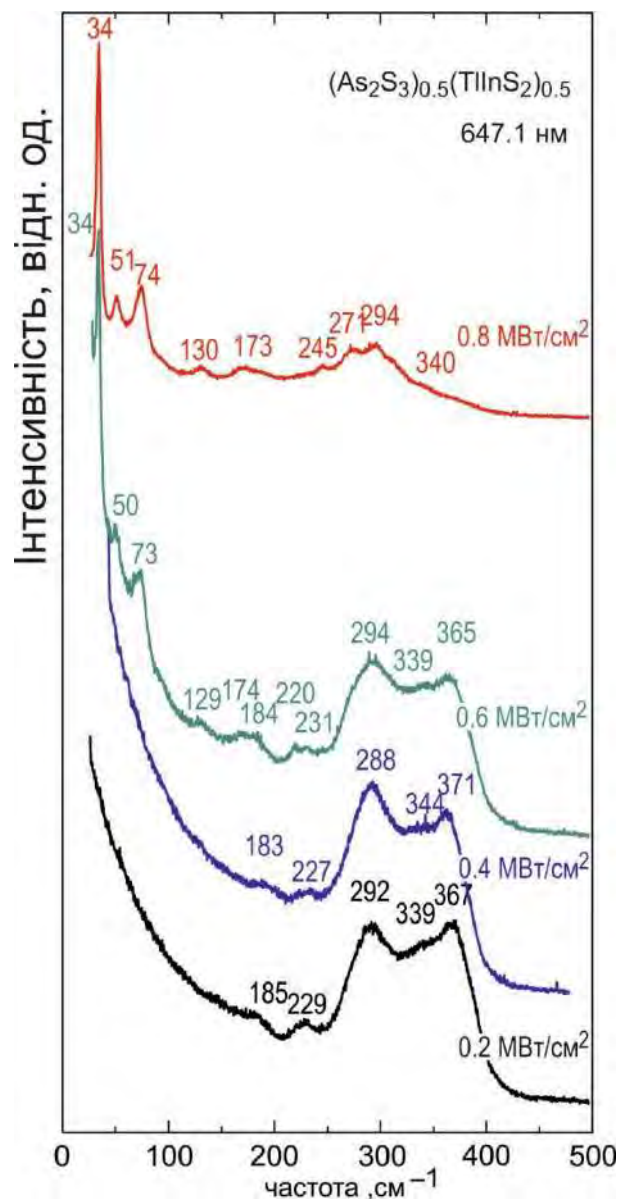


Рис. 5.20. Раманівські спектри зразків скла $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}(\text{TlInS}_2)_{0.5}$, виміряні при різних густинах потужності лазера P_{exc} [86].

При зростанні P_{exc} раманівські спектри зразків $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{TlInS}_2)_x$ з $x \leq 0.4$ залишаються незмінними, зберігаючи особливості, типові для аморфних матеріалів. Однак, для $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.5}(\text{TlInS}_2)_{0.5}$ при $P_{\text{exc}} \geq 0.6$ МВт/см² у низькочастотній області з'являються нові інтенсивні досить гострі піки (рис. 5.20), спектральне положення яких досить близьке до положення відповідних піків у спектрі кристалічного TlInS_2 (рис. 5.19), які пов'язують з трансляційними коливаннями [35]. Крім того, у високочастотній області на фоні раманівського сигналу від коливань зв'язків As–S при 340 см⁻¹ чітко проявляються піки при 288 і 371 см⁻¹, що відповідають внутрішнім коливанням тетраедрів In_4S_{10} (верхня крива на рис. 5.18). Частоти нових смуг, що проявляються у спектрі, дещо нижчі від тих, що відомі для спектру кристала TlInS_2 (рис. 5.19). Найімовірніше, це пов'язано з локальним зростанням температури у місці фокусування лазерного пучка. Можна зробити висновок, що при достатньо великих густинах потужності ($P_{\text{exc}} \geq 0.6$ МВт/см²) опромінення лазером призводить до локального формування нанокристалітів TlInS_2 у склі Tl–In–As–S .

Після припинення опромінення лазером і проведення повторного раманівського вимірювання від тієї ж точки зразка спостерігаємо той самий спектр кристалізованої області зразка, в якому чітко проявляються смуги, обумовлені розсіюванням на нанокристалах TlInS_2 . Можна зробити висновок, що процес утворення нанокристалітів TlInS_2 у склі Tl–In–As–S , пов'язаний, очевидно, з локальним підвищенням температури у місці опромінення сфокусованим лазерним пучком, є незворотним.

Спектри мікрораманівського розсіювання (Dilor XY 800, $\lambda_{\text{exc}}=647.1$ нм) зразків скла $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ показано на рис 5.21 разом зі спектрами аморфного As_2Se_3 та кристалічного TlInSe_2 [89, 90]. Особливості, які спостерігаються у раманівських спектрах $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$, мають значну ширину, що підтверджує аморфний характер структури отриманих матеріалів. Порівняно вузька раманівська смуга значної інтенсивності при 170 см⁻¹ у спектрі $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ проявляється в області частот, де спостерігаються інтенсивні раманівські піки у

кристалі TlInSe_2 (див. верхню криву на рис. 5.4.7), які відповідають коливанням Se в оточенні атомів Tl та In. Однак, максимум, що спостерігається у спектрах $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$, значно ширший, ніж у кристалі TlInSe_2 , при цьому жодних слідів характерної для кристалічного TlInSe_2 ще більш інтенсивної смуги при 183 cm^{-1} для $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ не спостерігалось.

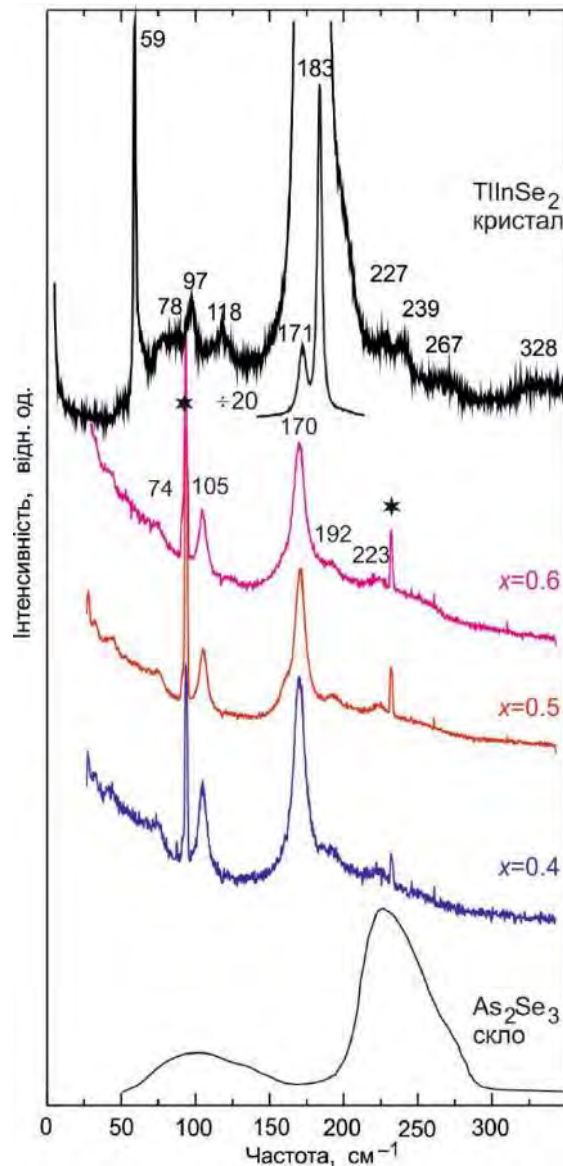


Рис. 5.21. Спектри раманівського розсіювання стекел $(\text{As}_2\text{S}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$, виміряні при кімнатній температурі з використанням Kr^+ лазера (647.1 nm , 0.31 MW/cm^2) для збудження. Зірочки позначають лінії плазми Kr^+ лазера. Для порівняння наведено вимірний нами спектр монокристала TlInSe_2 (514.5 nm) у конфігурації $Z(\text{XX}+\text{XY})Z$, а також взятий з [232] спектр для скла As_2Se_3 [89].

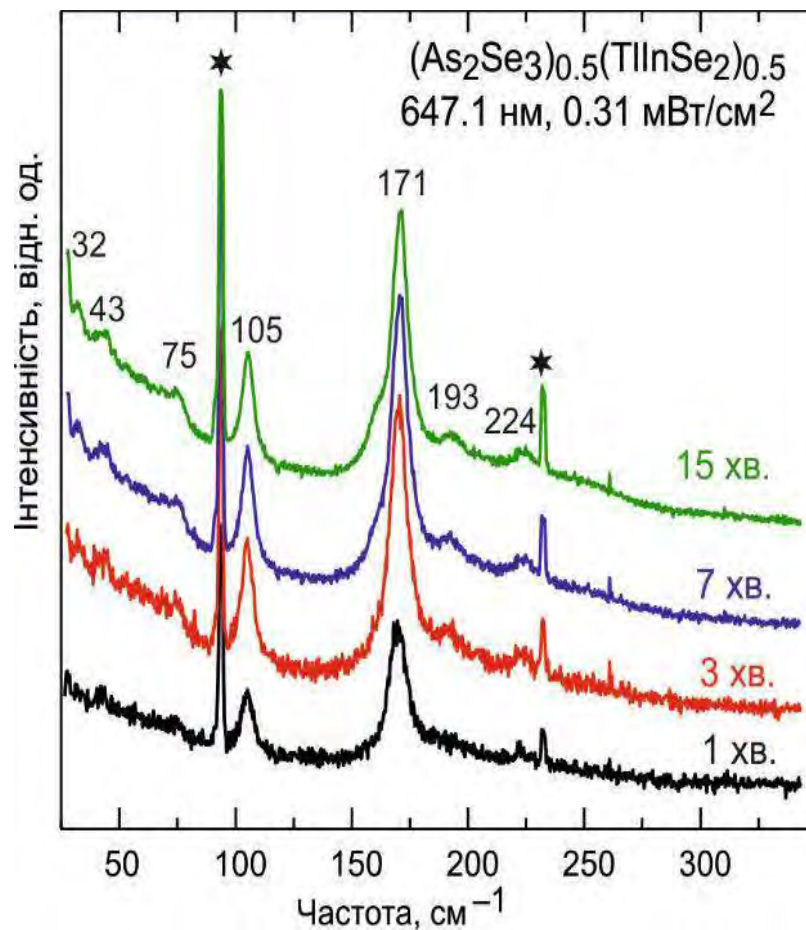


Рис. 5.22. Зміна спектру раманівського розсіювання скла $(As_2Se_3)_{0.5}(TlInSe_2)_{0.5}$, виміряного з використанням лінії 647.1 nm Kr^+ лазера (густина потужності 0.31 MW/cm^2) як функція часу реєстрації. Час, що минув від початку процесу запису, вказано на рисунку. Зірочки позначають лінії плазми Kr^+ лазера [89].

Положення ще однієї порівняно вузької лінії поблизу 105 cm^{-1} збігається з широким максимумом у спектрі скла As_2Se_3 [228]. Однак ширина його значно менша, ніж у склі As_2Se_3 , тому його навряд чи варто пов'язувати з коливаннями скла, зокрема зв'язків As–As. Водночас досить вузька смуга при 105 cm^{-1} є найбільш помітною раманівською особливістю кристала $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. Для інших можливих кристалічних сполук, які могли б утворитися з компонентів досліджуваного скла ($InSe$, $TlSe$, $TlInSe_2$), в даному спектральному інтервалі раманівські особливості менш помітні й дещо відрізняються за частотою – 93 cm^{-1} для $TlSe$, $114\text{--}118 \text{ cm}^{-1}$ для $InSe$, а також $98\text{--}99 \text{ cm}^{-1}$ для $TlInSe_2$. Тому можна припустити, що або отримане скло містить певну кількість мікрокристалів In_2Se_3 , або, що виглядає більш

вірогідним, для помітної частини атомів In та Se в структурі скла формується локальне оточення, значною мірою подібне до In_2Se_3 .

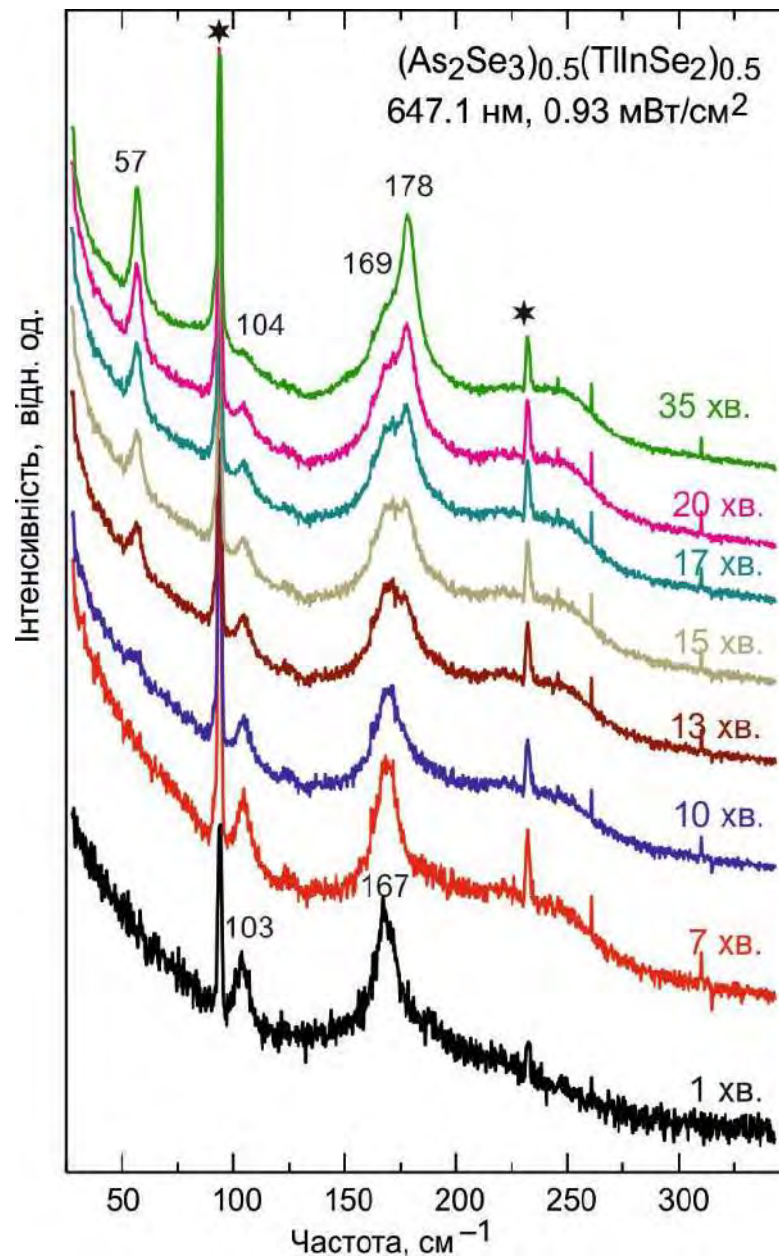


Рис. 5.23. Зміна спектру раманівського розсіювання скла $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{TlInSe}_2)_{0.5}$, виміряного з використанням лінії 647.1 nm Kr^+ лазера (густина потужності 0.93 MW/cm^2) як функція часу реєстрації. Час, що минув від початку процесу запису, вказано на рисунку. Зірочки позначають лінії плазми Kr^+ лазера [89].

Менш інтенсивна смуга при $192\text{--}193 \text{ cm}^{-1}$ може також бути пов'язана з коливаннями груп типу In_2Se_3 , оскільки подібна смуга, хоч і значно слабша, присутня в раманівських спектрах In_2Se_3 . Слабка смуга з частотою в цьому діапазоні ($186\text{--}196 \text{ cm}^{-1}$) також відома для кристала TlInSe_2 [214, 224]. Як впливає

з ширини й інтенсивності спостережуваної смуги, вона, вірогідно, пов'язана з коливаннями аніонів, що включають атоми Se й, можливо, In у склі.

Частота широкої смуги з центром поблизу 225 см^{-1} відповідає найінтенсивнішому максимуму в раманівському спектрі скла As_2Se_3 (нижня крива на рис. 5.21). Ця смуга пов'язана з пірамідальними одиницями AsSe_3 , що проявляються у структурі скла. Зазначимо, що у спектрі кристалічного TlInSe_2 також є смуга з подібною частотою (верхня крива на рис. 5.21). Однак, її частота виходить за межі однофононного раманівського спектру TlInSe_2 [214, 222] і, очевидно, відповідає двофононному процесу, з огляду на її порівняно значну ширину. Отже, можна пов'язати максимум поблизу 225 см^{-1} у спектрі $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ переважно з коливаннями пірамідальних одиниць AsSe_3 .

Менш інтенсивні порівняно широкі смуги нижче за 80 см^{-1} , що спостерігаються на фоні крила релеївського розсіювання, можна пов'язати з коливаннями атомів Tl та In у структурі скла.

Однак, раманівський спектр досліджуваних зразків $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ повністю зберігає особливості, характерні для аморфних матеріалів, тільки при низьких інтенсивностях збудження. Як видно з рис. 5.22, спектр раманівського розсіювання $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$, вимірний при густині потужності випромінювання Kr^+ лазера 0.31 МВт/см^2 не змінюється зі зростанням часу реєстрації, окрім звичного покращення співвідношення сигнал/шум. Отже, при такій потужності лазерного пучка аморфна структура скла Tl–In–As–Se залишається стабільною.

При вищій густині потужності лазерного пучка раманівський спектр $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ вже не залишається стабільним при збільшенні часу реєстрації сигналу. Як видно з рис. 5.423, при густині потужності 0.93 МВт/см^2 зростання часу реєстрації не тільки покращує співвідношення сигнал/шум, а й веде до появи та поступового зростання інтенсивності досить вузьких піків при 57 і 178 см^{-1} . Водночас інтенсивність смуги при 103 см^{-1} значно зменшується. Це є свідченням структурного перетворення в матеріалі внаслідок опромінення лазерним пучком. Оскільки частоти цих нових інтенсивних ліній точно відповідають найінтенсивнішим лініям у раманівському спектрі кристала TlInSe_2 (рис. 5.21),

можна зробити висновок, що опромінення лазерним випромінюванням веде до утворення кристалітів TlInSe_2 у склі системи Tl-In-As-Se .

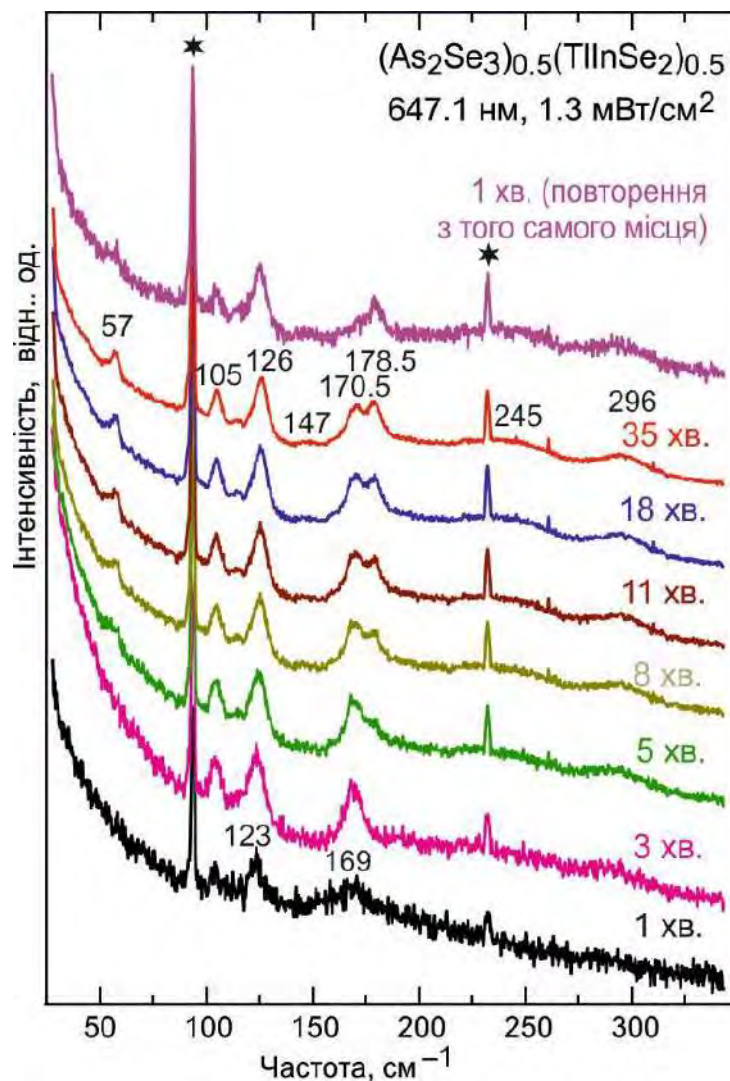


Рис. 5.24. Зміна спектру раманівського розсіювання скла $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{TlInSe}_2)_{0.5}$, виміряного з використанням лінії 647.1 нм Kr^+ лазера (густина потужності 1.3 МВт/см²) як функція часу реєстрації. Час, що минув від початку процесу запису, вказано на рисунку. Верхня крива – повторно виміряний спектр (час реєстрації 1 хв) від тієї ж самої точки після опромінення лазером протягом 35 хв. Зірочки позначають лінії плазми Kr^+ лазера [89].

З подальшим зростанням потужності лазера у раманівському спектрі $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{1-x}(\text{TlInSe}_2)_x$ з'являються нові особливості. При густині потужності 1.3 МВт/см² (рис. 5.24), окрім вищезгаданих смуг при 105 і 170 см⁻¹, навіть при мінімальному часі реєстрації (1 хв) з'являється нова смуга при 126 см⁻¹, яка,

незалежно від часу реєстрації, залишається найінтенсивнішою у спектрі. Крім того, зі зростанням часу реєстрації (тобто при більш тривалому опроміненні лазером), подібно до рис. 5.23, з'являються обговорювані вище смуги при 57 і 178 см^{-1} , що є свідченням утворення кристалітів TlInSe_2 . Однак, очевидно, інтенсивна смуга при 126 см^{-1} пов'язана з кристалізацією сполук іншого виду в досліджуваному матеріалі. Важко пов'язати цю смугу з кристалітами конкретної сполуки, оскільки в літературі невідомі раманівські смуги з такою частотою для сполук, які могли б кристалізуватися зі скла Tl-In-As-Se (TlSe [223], InAs [224], InSe [225–227], In_2Se_3 [227], TlInSe_2 [214, 222]). Доволі вузьку смугу при подібній частоті спостерігали для структур As_4Se_3 типу "клітки" зі зв'язками As-As , які відомі для склоподібних матеріалів системи As-Se [228, 235]. Однак, у раманівському спектрі As_4Se_3 пік при 126 см^{-1} не є найінтенсивнішим максимумом [235]. Тому, на нашу думку, зв'язок спостережуваної смуги при 126 см^{-1} з кристалізацією наноструктур As_4Se_3 є вірогідним, але не однозначним. Стосовно раманівських спектрів інших кристалічних фаз, які могли б утворюватися у досліджуваному склі (TlAs , TlAsSe_2 , Tl_3AsSe_4 , Tl_3AsSe_3), літературних даних, наскільки нам відомо, немає.

Після закінчення опромінення лазерним випромінюванням проведено повторне вимірювання раманівського спектру від тієї ж точки кристала, і спектр кристалізованої частини зразка залишився незмінним (див. верхню криву на рис. 5.24). Це стосується як смуг при 57 і 178 см^{-1} , пов'язаних з утворенням кристалітів TlInSe_2 , так і смуги при 126–127 см^{-1} . Отже, є підстави вважати процес кристалізації під дією лазерного випромінювання незворотним.

Коли густина потужності лазерного пучка збільшується ще сильніше – до 2.1 МВт/см^2 (рис. 5.25), після перших 3 хв опромінення не спостерігається жодних змін раманівського спектру зразків з часом. Як піки при 56.5 і 177.5 см^{-1} , які ми пов'язуємо з утворенням кристалітів TlInSe_2 , так і смуга при 126–127 см^{-1} (яка, ймовірно, відповідає наноструктурам типу As_4Se_3) з'являються одразу на початку вимірювання і залишаються практично незмінними при подальшому опроміненні.

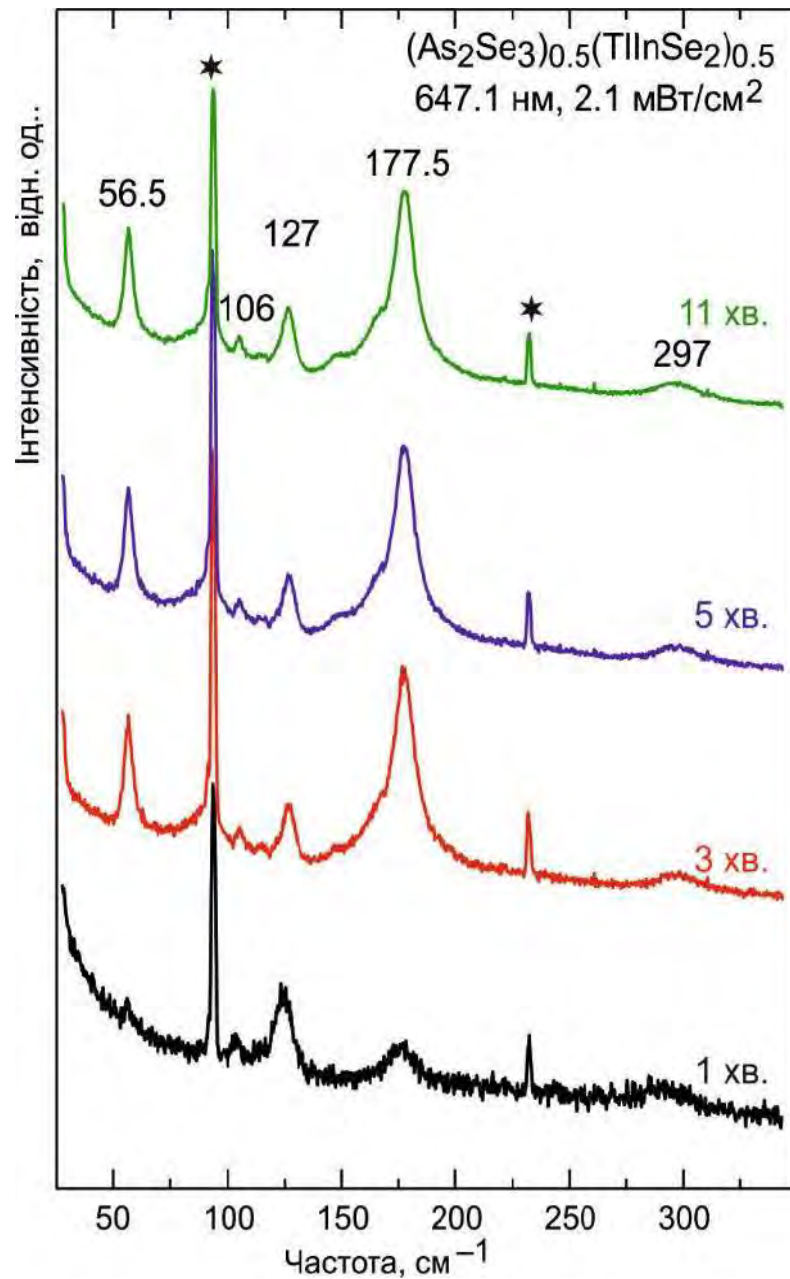


Рис. 5.25. Зміна спектру раманівського розсіювання скла $(As_2Se_3)_{0.5}(TlInSe_2)_{0.5}$, виміряного з використанням лінії 647.1 нм Kr^+ лазера (густина потужності 2.1 МВт/см²) як функція часу реєстрації. Час, що минув від початку процесу запису, вказано на рисунку. Зірочки позначають лінії плазми Kr^+ лазера [89].

Очевидно, сегрегація фаз (утворення кристалітів, включно з $TlInSe_2$) у склі $Tl-In-As-Se$ викликана локальним зростанням температури у точці падіння лазерного пучка. Подібний ефект спостерігався також для індукованіої лазерним випромінюванням кристалізації сегнетоелектричних нанокристалів $SbSI$ у склі $(1-x)As_2S_3xSbSI$ [63, 91], що детально описано у. підрозділ 6.1.

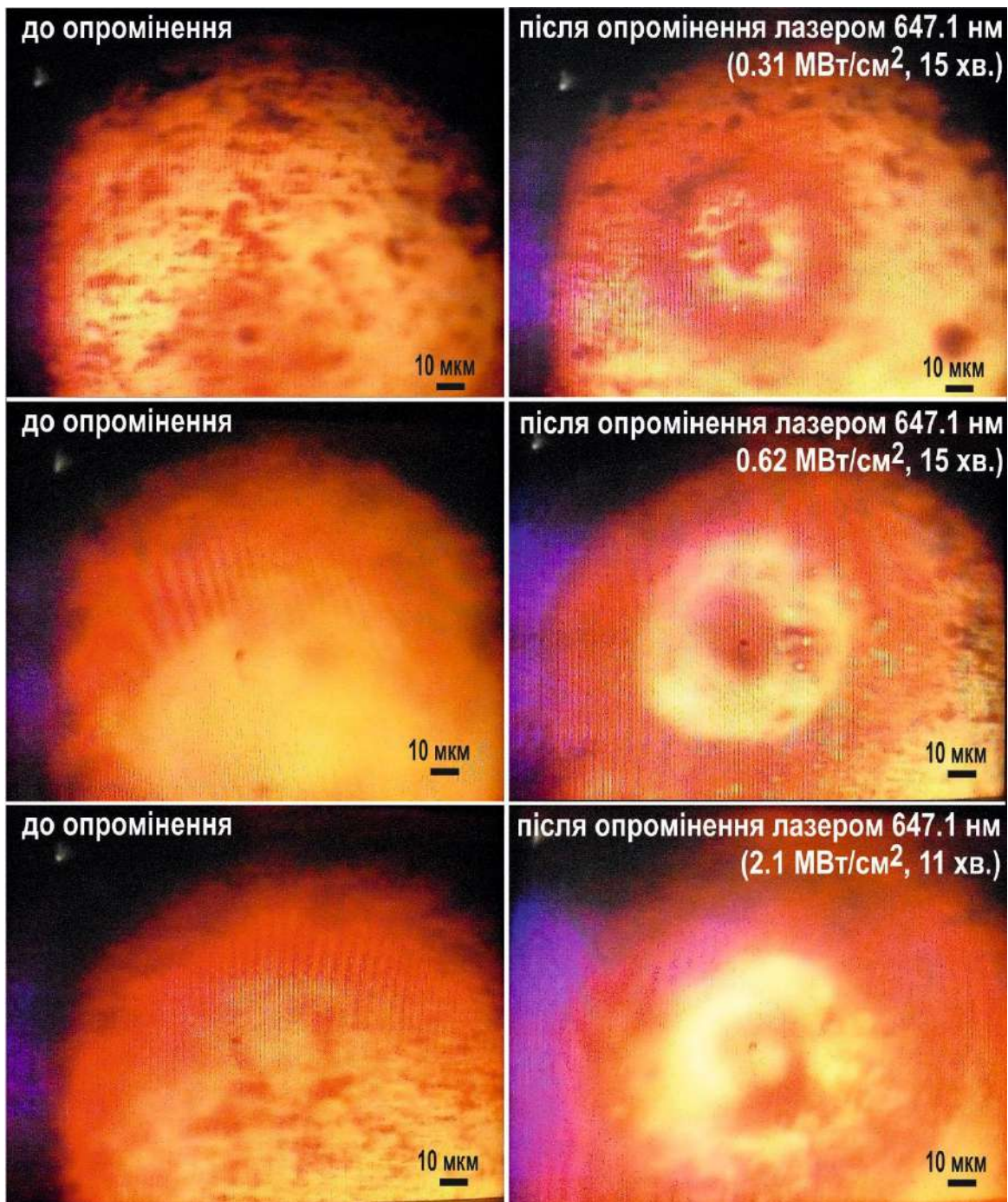


Рис. 5.26. Мікрофотографи зразка $(As_2Se_3)_{0.5}(TlInSe_2)_{0.5}$ до (ліворуч) і після (праворуч) вимірювання раманівського розсіювання. Вказано густину потужності лазера і тривалість опромінення [89].

Кристалізація $TlInSe_2$ і, ймовірно, As_4Se_3 у скляній матриці на основі As_2Se_3 під дією лазерного пучка супроводжується перенесенням маси. Рис. 5.26 ілюструє мікрофотографії досліджуваного зразка до і після раманівських вимірювань. Чітко

видно, що поверхня зразка, хоч і не дуже однорідна, але гладка до початку вимірювання (рис. 5.26, ліворуч) після дії лазерного пучка протягом часу вимірювання (11–15 хв) перетворюється у структуру кільцеподібної геометрії з заглибиною в точці падіння лазерного пучка, оточеною виступаючим кільцем матеріалу. Слід гадати, що останнє утворене з матеріалу, який дифундував від місця падіння лазерного пучка, де локальне нагрівання спричинило різке ростання коефіцієнта дифузії. З рисунка чітко видно, що діаметр заглибини і розмір пошкодженої області збільшуються зі зростанням потужності лазера і тривалості опромінення.

Щоб перевірити наявність кристалічних зародків у вихідному матеріалі, які могли б утворитися під час першого охолодження розплаву, а також щоб зв'язок спостережуваних особливостей у раманівських спектрах, характерних для кристалічних сполук, з термічними ефектами, було проведено вимірювання спектрів раманівського розсіювання при дуже низькій густині потужності лазерного випромінювання (0.08 МВт/см^2) для невідпаленого зразка скла $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{TlInSe}_2)_{0.5}$, а також для зразків, попередньо підданих термообробці при 523 і 608 К. При такій густині потужності раманівські спектри досліджуваних зразків не змінювалися з часом. Тому, з огляду на низьке співвідношення сигнал/шум, довелося вибрати тривалий час реєстрації (до 60 хв). Відповідні результати ілюструє рис. 5.27. Добре видно, що в раманівському спектрі невідпаленого зразка $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{TlInSe}_2)_{0.5}$ проявляється тільки широка смуга з максимумом при 240 см^{-1} , загалом подібна до смуги в спектрі скла As_2Se_3 . Це підтверджує склоподібну будову вихідного матеріалу $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{TlInSe}_2)_{0.5}$ і відсутність помітних кристалічних зародків. Зазначимо, що, на відміну від результатів, показаних на рис. 5.22–5.25, у даному випадку потужності лазера недостатньо, щоб ініціювати кристалізацію.

Спектр зразка $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{TlInSe}_2)_{0.5}$, відпаленого при 523 К протягом 30 хв, не відрізняється від спектра невідпаленого зразка. Однак, у раманівському спектрі зразка, відпаленого при 523 К впродовж 1 год, вимірюваному при тій самій мінімальній густині потужності лазерного випромінювання, чітко спостерігається

максимум поблизу 170 см^{-1} , який ми вважаємо першою ознакою утворення кристалітів TlInSe_2 . Це дає підстави для висновку, що утворення кристалітів при 523 К – доволі повільний процес у порівнянні з їх утворенням при опроміненні лазером з густиною потужності випромінювання понад 0.3 МВт/см^2 (рис. 5.22–5.4.25), де перші характерні лінії в раманівському спектрі з'являються протягом першої хвилини спостереження.

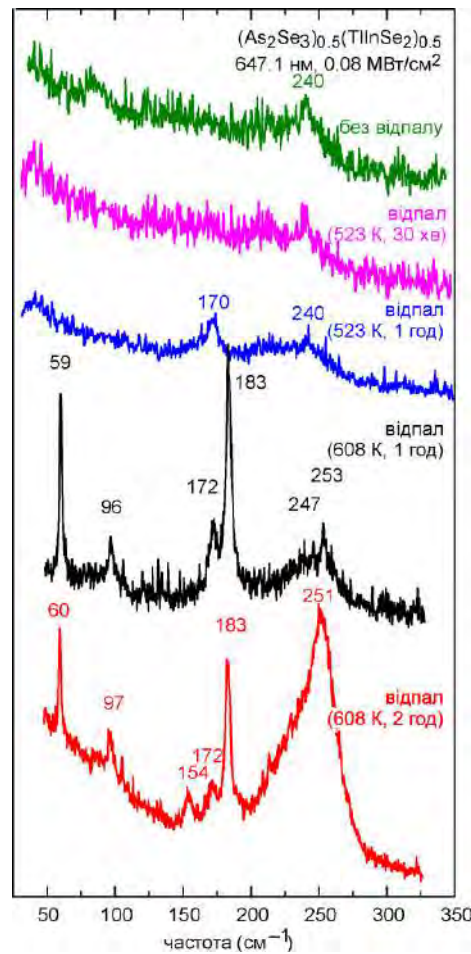


Рис. 5.27. Спектри раманівського розсіювання зразків скла $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{TlInSe}_2)_{0.5}$, підданих термообробці при 523 і 608 К . Вимірювання проведено з використанням лінії 647.1 нм Kr^+ лазера (густина потужності 0.08 МВт/см^2) [89].

Лазерний пучок довжиною хвилі 647.1 нм при густині потужності 0.5 МВт/см^2 протягом $1\text{--}2$ хв нагріває зразок до температури $(370\pm 30)\text{ К}$, що слідує з порівняння спектрів стоксового й антистоксового раманівського розсіювання. Відзначимо, що такі оцінки зроблено за відомим співвідношенням [229]:

$$r(\tilde{\nu}_R) = \frac{I(-\tilde{\nu}_R)}{I(+\tilde{\nu}_R)} = \left(\frac{\tilde{\nu}_o + \tilde{\nu}_R}{\tilde{\nu}_o - \tilde{\nu}_R} \right)^3 \exp\left(-\frac{h \times c \times \tilde{\nu}_R}{k_B} \right) \quad (5.1)$$

де $r(\tilde{\nu}_R)$ – відношення інтенсивностей ліній стоксового й антистоксового раманівського розсіювання, $\tilde{\nu}_o$ – частота збуджуючого лазерного випромінювання, c – швидкість світла, k_B стала Больцмана, h – стала Планка.

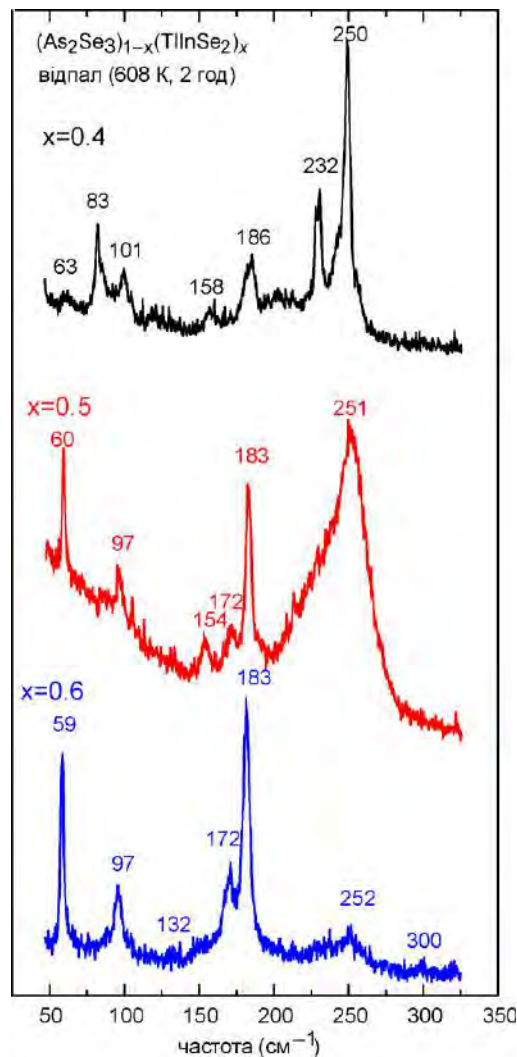


Рис. 5.28. Спектри раманівського розсіювання склоподібних зразків $(As_2Se_3)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ різного складу, відпалених при 608 K протягом 2 год. [89].

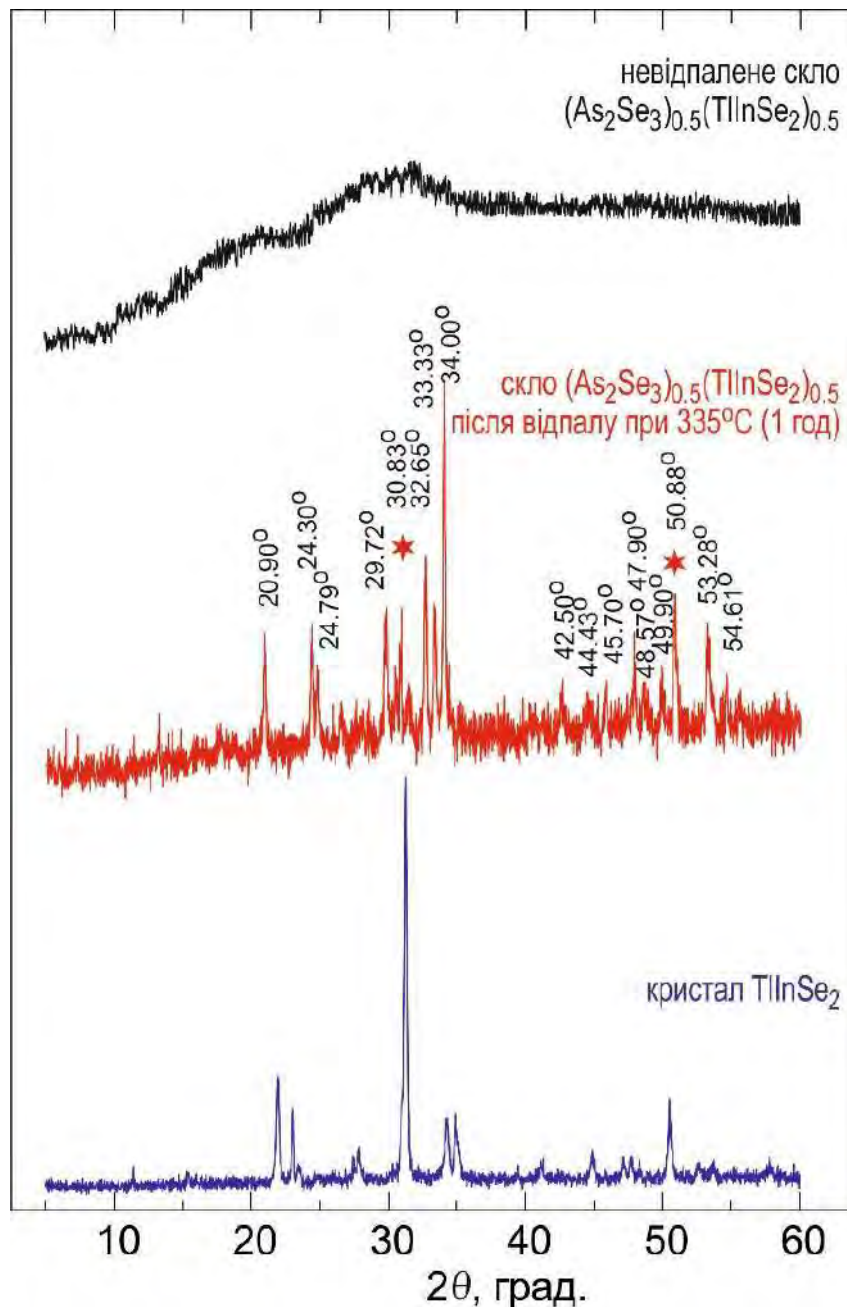


Рис. 5.29. Дифрактограми зразків невідпаленого та відпаленого протягом 1 год. при 608 К скла $(As_2Se_3)_{0.5}(TlInSe_2)_{0.5}$, а також полікристалів $TlInSe_2$. Зірочки показують піки, характерні для $TlInSe_2$ [89].

Таким чином, нема підстав вважати, що за таких умов опромінення зразок швидко нагріється до температури, помітно вищої за 523 К. Тому можна зробити висновок, що спостережувані нами ефекти кристалізації сегнетоелектриків типу $TlInS(Se)_2$ зі складних склоподібних матеріалів на основі халькогенідів арсену під дією лазерного випромінювання пов'язані насамперед не з термічною дією

лазерного випромінювання, а з фотоіндукованим розм'якшенням скла (фотопластичним ефектом) і пов'язаним з ним різким зростанням коефіцієнта дифузії, що уможливорює швидко локальну кристалізацію.

Раманівський спектр зразка $(As_2Se_3)_{0.5}(TlInSe_2)_{0.5}$, відпаленого протягом 1 год при 608 К, значно багатший. Максимум біля 170 см^{-1} тут трансформується у два виражені піки при 172 і 183 см^{-1} , спектральне положення та співвідношення інтенсивностей яких типове для кристалічного $TlInSe_2$ (див. верхню криву на рис. 5.28). Вузкий пік при 59 см^{-1} та менш виражений максимум при 96 см^{-1} також чітко засвідчують наявність у зразку кристалітів $TlInSe_2$. Водночас широкий максимум поблизу 247 см^{-1} , очевидно, пов'язаний з коливаннями атомів скляної матриці. Однак, його спектральне положення дещо вище за відоме значення частоти коливань зв'язків $As-Se$ у аморфному As_2Se_3 . Цей факт, а також новий гострий пік при 254 см^{-1} , чітко вказують на появу у зразку якихось інших фаз (окрім $TlInSe_2$ та As_2Se_3) внаслідок відпалу. Одна з можливостей полягає у можливому окисненні поверхні зразка на повітрі при підвищеній температурі, що може відповідати за спостережуване зміщення частоти раманівського піка склоподібної фази. У раманівському спектрі SeO_2 відомий інтенсивний фонний пік при 250 см^{-1} , що відповідає згинним коливанням ланцюжків $O-Se-O$ [230]. Інтенсивна смуга з максимумом при 254 см^{-1} відома і для раманівських спектрів плівок In_2Se_3 [231], тому слід мати на увазі і можливість утворення In_2Se_3 на поверхні зразка при відпалі. Інтенсивна смуга при 250 см^{-1} характерна для коливань ланцюжків $-Se-Se-Se-$ у аморфному селені [232].

На рисунку 5.28 показано раманівські спектри склоподібних зразків $(As_2Se_3)_{1-x}(TlInSe_2)_x$ різного складу, відпалених при 608 К протягом 2 год. Зрозуміло, що для матеріалів з вищим вмістом $TlInSe_2$ у вихідному склі при відпалі характерні фонні смуги кристалітів $TlInSe_2$ ($60, 97, 172, 183\text{ см}^{-1}$) більш чіткі й інтенсивні. Для ділянки в області поблизу 250 см^{-1} , навпаки, слід відзначити значно меншу інтенсивність розсіювання у спектрі зразків з переважанням $TlInSe_2$ у складі скла. При зростанні вмісту As_2Se_3 у вихідному склі спочатку різко зростає інтенсивність широкої смуги при 250 см^{-1} у спектрі відпаленого зразка ($x=0.5$), а

потім спостерігається її трансформація з виділенням вузьких інтенсивних піків при 232 і 250 см^{-1} ($x=0.4$). Така поведінка не дозволяє однозначно визначитися з природою спостережуваного у спектрах відпалених зразків максимуму при 250 см^{-1} (усі три перелічені чинники можуть давати внесок у його інтенсивність), однак наявність у спектрі відпаленого зразка з $x=0.4$ вузького максимуму при 232 см^{-1} дає підставу вважати, що при відпалі (608 K) досліджуваних плівок, зокрема, утворюються і кристаліти з підвищеним вмістом арсену, зокрема, As_4Se_4 , оскільки відомо, що коливання з частотою 232 см^{-1} характерні саме для таких структурних груп [228].

Вимірювання дифракції рентгенівських променів, виконані для відпаленого при 608 K зразка $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{TlInSe}_2)_{0.5}$ (рис. 5.29), явно демонструють чіткі піки, характерні для кристалічної фази (чи фаз), наявних у відпаленому зразку, на відміну від зразка невідпаленого скла. Рефлекси при 30.83° and 50.88° чітко відповідають найбільш інтенсивним дифракційним пікам, відомим для кристалічного TlInSe_2 . Водночас, інтенсивні рефлекси при 32.65° , 33.33° та 34.00° добре корелюють з положеннями дифракційних піків, відомими для As_4Se_4 [233–235]. Зазначимо, що дуже подібна дифракційна картина спостерігалася при кристалізації аморфного $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ при відпалі [236]. Отож, є підстави вважати, що термообробка скла $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{0.5}(\text{TlInSe}_2)_{0.5}$ при 608 K веде до кристалізації не тільки TlInSe_2 , а й As_4Se_4 , що добре узгоджується з даними раманівського розсіювання для відпалених зразків.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ V.

1. Проведено квантово-хімічні розрахунки електронних властивостей для наночарів TlInS_2 різної товщини з використанням пакета моделювання Vienna Ab Initio на основі теорії функціоналу електронної густини, при цьому використано функцію обмінно-кореляційного функціоналу Форде-Берка-Ернцгергофа в рамках узагальненого градієнтного наближення. У результаті моделювання фізичних властивостей надкомірки, яка містить від одного до трьох шарів, отримано енергетичні зонні спектри, повні густини електронних станів та діелектричні

функції і показано, що зі збільшенням кількості наночарів у надкомірці існує тенденція до зменшення значень ширини забороненої зони та діелектричної проникності.

2. У результаті досліджень аморфних тонких (10–200 нм) плівок TlInS_2 , нанесених методом термічного випаровування на підкладки з кремнію та силікатного скла, показано, що у процесі вимірювання мікrorаманівського розсіювання світла при густині потужності лазерного випромінювання ($\lambda = 532$ нм) понад 40 кВт/см^2 відбуваються процеси кристалізації TlInS_2 на поверхні плівки, а утворення кристалітів обумовлене тепловим ефектом поглинутого лазерного світла.

3. Досліджено ефекти кристалізації у плівках TlInSe_2 товщиною від 10 до 200 нм, які отримано термічним напиленням на підкладки з кремнію та силікатного скла при кімнатній температурі. Мікrorаманівські спектри, виміряні при помірній густині потужності збудження ($\lambda = 532$ нм, 4 кВт/см^2), та рентгеноструктурні дані підтверджують аморфний характер отриманих плівок. Встановлено, що при підвищенні густини потужності до 40 кВт/см^2 у спектрах з'являються вузькі лінії, спектральне положення яких вказує на формування кристалітів TlInSe_2 , а також TlSe та In_2Se_3 у місці падіння лазерного променя на поверхню плівки. Показано, що для тонких (10–30 нм) плівок кристаліти TlInSe_2 мають видовжену форму і орієнтовані у площині плівки. Утворення кристалітів обумовлене локальним нагріванням плівки сильно сфокусованим лазерним пучком.

4. У результаті досліджень склоподібних матеріалів Tl-In-As-Se та Tl-In-As-S різного хімічного складу методом мікrorаманівської спектроскопії виявлено, що в них під дією лазерного випромінювання формуються нанокристали TlInSe_2 і TlInS_2 . Показано, що цей процес є незворотним і характеризується залежним від довжини хвилі пороговим значенням густини потужності лазерного випромінювання. При цьому в селеновмісних матеріалах відбувається кристалізація й інших напівпровідникових фаз, зокрема As_4Se_4 .

5. Показано, що процес індукованої лазерним опроміненням кристалізації TlInS_2 і TlInSe_2 у склах на основі халькогенідів арсену обумовлений не чисто

термічними ефектами (локальним нагріванням матеріалу під дією лазерного випромінювання), а переважно фотопластичним ефектом, тобто різким зменшенням в'язкості скла під дією світла та відповідним зростанням мобільності атомів у матеріалі, що проявляється у вигляді перенесення маси від місця падіння лазерного пучка, а також веде до формування енергетично більш вигідних кристалічних включень.

РОЗДІЛ VI. ДОСЛІДЖЕННЯ КОМПОЗИТНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ As_2S_3 ТА СЕГНЕТОЕЛЕКТРИКІВ $SbSI$ І $Sn_2P_2S_6$

6.1. Формування нанокристалів $SbSI$ у плівках $(1-x)As_2S_3xSbSI$

У цьому підрозділі буде представлено результати дослідження тонких аморфних плівок $(1-x)As_2S_3xSbSI$ проміжного складу $x = 0.55$ методами атомної силової мікроскопії і раманівської спектроскопії з метою підтвердження явища лазерно індукованого утворення нанокристалів $SbSI$ у плівках [91, 92].

Як вже зазначалося у підрозділі 1.1, в останні роки значну увагу привертають композитні матеріали на основі аморфних халькогенідів арсену або германію та сульфойодиду сурми $SbSI$ [63, 64, 237–241]. Інтерес до них обумовлений можливістю цілеспрямованої кристалізації $SbSI$ з аморфного масивного скла чи плівки, яка може відбуватися як на значних площах [240, 241], так і локально [63, 64, 239]. Завдяки унікальним сегнетоелектричним властивостям $SbSI$ (зокрема, високим значенням п'єзоелектричної константи d_{33} , коефіцієнта електромеханічної взаємодії та фоточутливості [236 і наявні там посилання]), такі матеріали можуть знайти застосування в ролі елементів пам'яті та сенсорів температури [241, 242 і наявні там посилання].

Дослідженню склоподібних матеріалів типу $(1-x)As_2S_3xSbSI$ було присвячено ряд досліджень. Зокрема, при відносно високому ($x \geq 0.6$) вмісті $SbSI$ у матеріалі автори робіт [63, 64] спостерігали лазерно індуковану кристалізацію $SbSI$ з масивного скла $(1-x)As_2S_3xSbSI$. Водночас для зразків з меншим ($x \leq 0.4$) вмістом $SbSI$ подібних ефектів не спостерігалось [240].

Скло $As-Sb-S-I$ було отримано в Ужгородському науково-технологічному центрі матеріалів оптичних носіїв інформації Інституту проблем реєстрації інформації НАН України сплавленням у вакуумі (~ 0.01 Па) відповідної суміші компонентів As_2S_3 (45 мол. %) і $SbSI$ (55 мол. %), попередньо синтезованих з елементарних речовин високої чистоти, за технологією, описаною в [63]. З цього скла методом вакуумного напилення з квазізамкнених ефузійних комірок на холодні кварцові підкладки було отримано аморфні плівки товщиною близько 1.5

мкм. Плівки, а також вихідне скло було піддано додатковій термообробці на повітрі при 395 К тривалістю від 0.5 до 3.5 год. Частину зразків для порівняння було отримано напиленням на попередньо нагріті (100 °С) кварцові підкладки без подальшої термообробки.

Дослідження топології поверхні зразків As–Sb–S–I методом атомної силової мікроскопії (АСМ) проводилися з використанням модернізованого атомного силового мікроскопа Agilent 5420 SPM/AFM з додатковим п'єзоелектричним сканером nPoint Inc., що дозволяв здійснювати сканування у площині (XY) в інтервалі 100 мкм. Для отримання зображення використовувалися вістря NSC14 виробництва компанії MikroMasch. Для кожного зразка проводилося кілька сканувань у різних точках поверхні, щоб переконатися в однорідності параметрів поверхні у різних її точках [91].

Зображення АСМ поверхонь аморфних плівок $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$ з різним ступенем термообробки показано на рис. 6. (а і б). Видно, що плівка, піддана найменшій термообробці (0.5 год.) характеризується відносно гладкою однорідною поверхнею з середньою шорсткістю 2.7 нм (рис. 6.1, а), а плівка, піддана термообробці тривалістю 3.5 год (рис. 6.1, б) має приблизно таку ж топографію поверхні з незначно сильнішою середньою шорсткістю (4.0 нм).

Поверхні структурно подібних плівок, отриманих при різних тривалостях термообробки, сильно відрізняються від плівок такого ж складу, отриманих напиленням на попередньо нагріту (100 °С) підкладку, зображення поверхні якої показано на рис. 6.1, в. На поверхні цієї плівки чітко проявляються більшого розміру утворення і вища шорсткість. Середнє значення шорсткості поверхні, отримане з даних АСМ, для плівки, отриманої напиленням на попередньо нагріту поверхню, становить 18 нм.

Мікрораманівські випромінювання було проведено при кімнатній температурі на потрійному монохроматорі Dilor XY800 з реєстрацією за допомогою CCD-камери і Kr^+ лазера ($\lambda_{\text{exc}}=647.1$ нм) у ролі джерела збудження. Потужність лазерного випромінювання на зразку змінювалася в інтервалі 0.3–6

МВт. Оскільки для частини зразків було виявлено зміни раманівських спектрів у процесі вимірювання, його потужність і час реєстрації спектру вибирався таким чином, щоб можна було відстежувати хід лазерно індукованих змін у раманівських спектрах. Після вибору бажаної потужності лазерного випромінювання для заданого зразка проводилася серія послідовних вимірювань раманівських спектрів з часом реєстрації 50 с і проміжком між вимірюваннями 10 с. Кожний спектр записувався в окремий файл, що дозволило з однаковим часом реєстрації 50 с реєструвати зміни, що відбуваються зі зразком протягом різного часу опромінення лазером (до 30 хв). Використання меншого часу реєстрації було нераціональним з огляду на необхідність забезпечення достатнього співвідношення сигнал/шум при низьких густинах потужності лазерного випромінювання. Відзначимо, що для зразків, для яких у спектрах у процесі вимірювання не спостерігалось лазерно індукованих змін, щоб досягти кращого співвідношення сигнал/шум, вимірювання проводилися при більших часах реєстрації (до 30 хв) [91].

У раманівському спектрі плівки $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$, отриманої напиленням на попередньо нагріту поверхню, проявляються чіткі піки при 36.5, 48, 112, 137 і 317 cm^{-1} (рис. 6.2, а). Усі ці піки характерні для спектрів кристалічного SbSI [243], які показано для порівняння у двох різних конфігураціях розсіювання на рис. 6.2, б. Можна зробити висновок, що плівка, отримана напиленням на попередньо нагріту поверхню, містить численні кристаліти SbSI. Цей факт добре узгоджується з більш ранніми даними про індувану термічним відпалом кристалізацію фази SbSI з масивного скла [63, 64] і плівок [241] $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$ а також зі скла $(1-x)\text{GeS}_2x\text{SbSI}$ [239]. Зазначимо, що у спектрі плівки $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$ на рис. 6.2, а проявляються раманівські піки симетрії як A_g , так і B_g , характерні для різних геометрій розсіювання, що виглядає цілком логічно для полікристалічної плівки з хаотичною орієнтацією кристалітів SbSI. Аналіз частот піків, що спостерігаються в раманівському спектрі, підтверджує, що кристалічна фаза у плівці, напиленій на попередньо нагріту поверхню, являє собою саме SbSI, а не сполуку змішаного складу $\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x\text{SI}$, для якої слід було очікувати значно вищих раманівських частот.

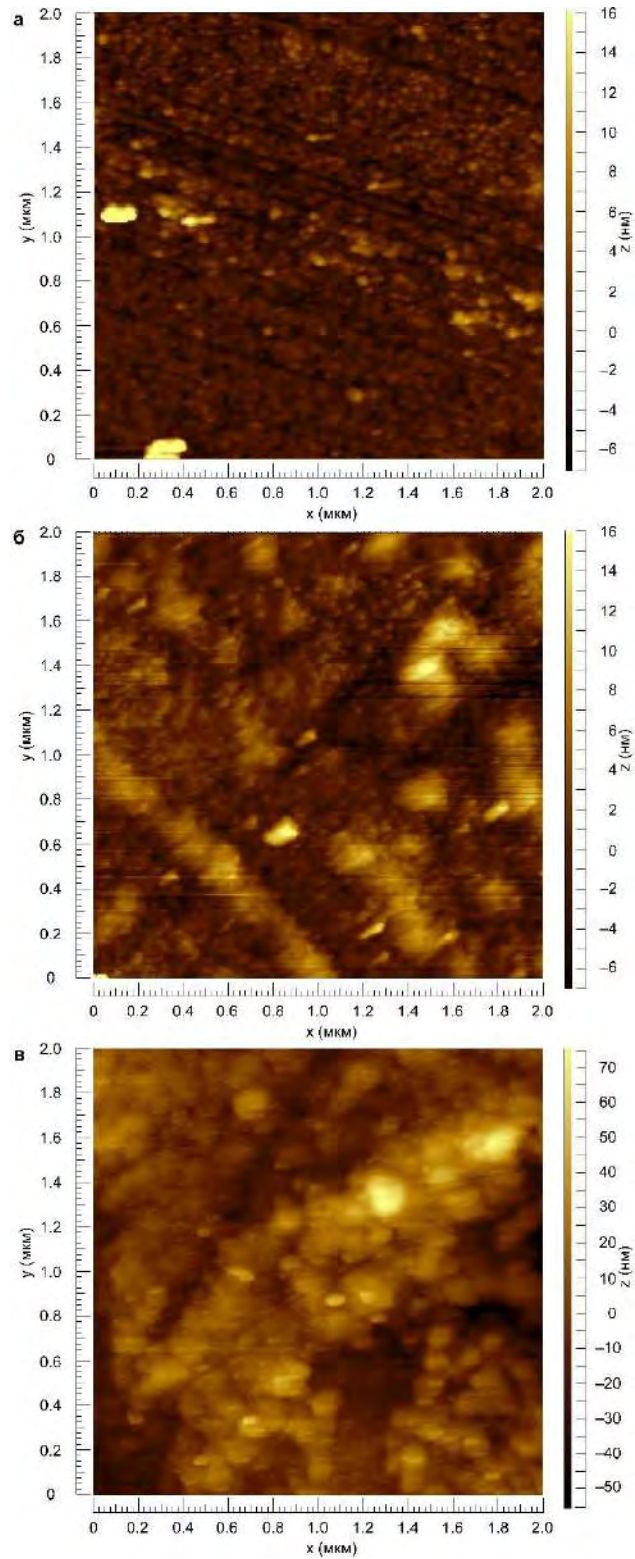


Рис. 6.1. Отримана методом АСМ топографія поверхні плівок $0.45\text{As}_2\text{S}_3/0.55\text{SbSI}$ після термообробки протягом 0.5 год (а) і 3.5 год (б), а також плівки $0.45\text{As}_2\text{S}_3/0.55\text{SbSI}$, отриманої напиленням на підкладку, попередньо нагріт до $100\text{ }^\circ\text{C}$ (в) [91].

Раманівські спектри плівки $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$, підданої найкоротшій термообробці (0.5 год) показано на рис. 6.3. При низькій густині потужності лазера (рис. 6.3, а) спектр містить тільки широкі смуги поблизу 163 і 303 см^{-1} , типові для аморфних речовин. Подібні смуги спостерігалися для зразків скла $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$ з дещо вищим вмістом SbSI [63, 64]. Інтенсивна широка смуга при 163 см^{-1} , найімовірніше, пов'язана з коливаннями зв'язків Sb-I та Sb-S , оскільки раманівські смуги в цій області спектру відомі для аморфного Sb_2S_3 [244], кристалічного SbSI [245] і склоподібних матеріалів системи $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$, причому їх внесок стає більш вираженим при зростанні вмісту SbI_3 [246], а також для спектрів інфрачервоного поглинання скла SbSI [247].

Широку смугу на рис. 6.3, а з максимумом біля 303 см^{-1} можна пов'язати з коливаннями зв'язків Sb-S структурних груп $\text{SbS}_{3/2}$ у сітці скла [63, 64]. Подібна смуга поблизу 300 см^{-1} характерна для раманівських спектрів тонких плівок Sb_2S_3 [244], склоподібних матеріалів системи $\text{Sb}_2\text{S}_3\text{-SbI}_3$ [246] і для спектрів інфрачервоного поглинання скла SbSI [247]. Зазначимо, що в нашому випадку спостерігаються флуктуації частоти максимуму цієї смуги в інтервалі $303\text{--}312\text{ см}^{-1}$ для різних зразків плівок, що цілком зрозуміло з огляду на її значну ширину та доволі невисоке співвідношення сигнал/шум, яке визначається коротким часом реєстрації спектру. Зазначимо також, що подібна смуга, яка спостерігається для скла As_2S_3 поблизу 350 см^{-1} , пов'язується з симетричними валентними коливаннями пірамід $\text{AsS}_{3/2}$ (пірамід AsS_3 , з'єднаних зв'язками As-S-As) [220, 221].

З вимірювань співвідношення інтенсивностей смуг стоксового й анти-стоксового раманівського розсіювання оцінено, що опромінення лазерним пучком довжиною хвилі 647.1 нм при густині потужності 0.5 МВт/см^2 протягом $1\text{--}2\text{ хв}$ веде до локального нагрівання плівки $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$ до температури $(370\pm 30)\text{ К}$. Це дає підстави для висновку, що кристалізація досліджуваних плівок відбувається при вказаній температурі. Як впливає з наведених спектрів, для плівок з більш тривалою термічною історією кристалізація відбувається при навіть нижчих температурах. Це узгоджується з залежністю температури кристалізації плівок $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$ від швидкості нагрівання, описаною в [241].

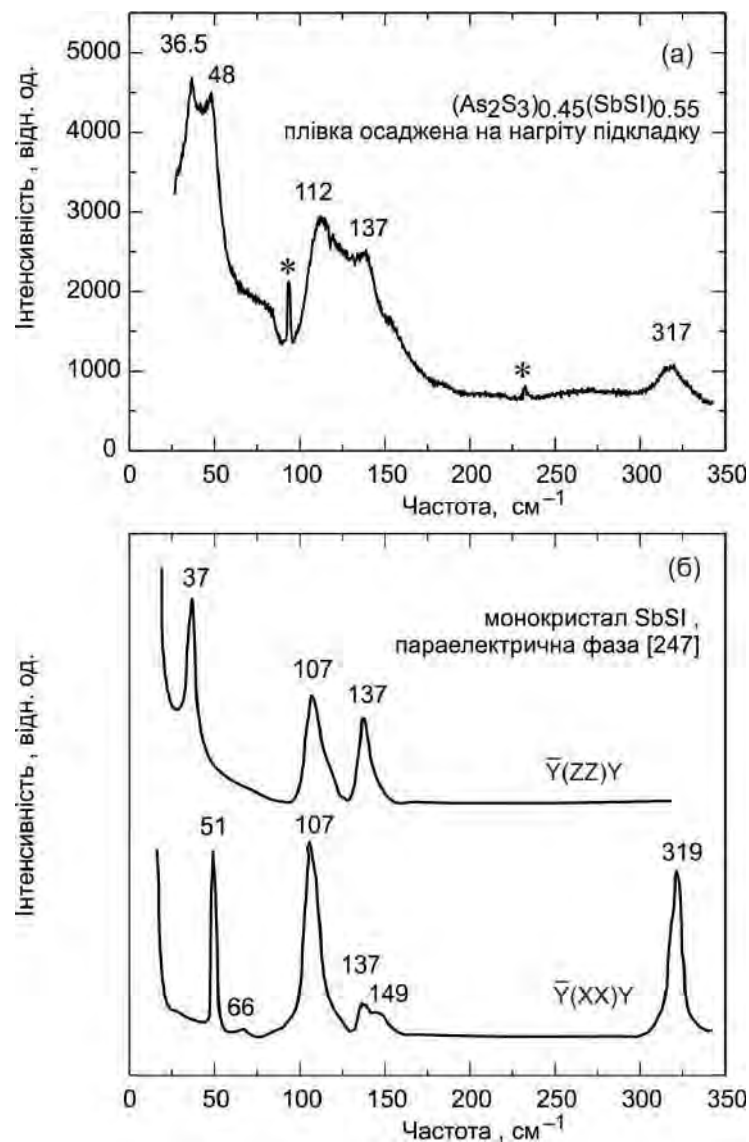


Рис. 6.2. а: Раманівський спектр плівки $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$, отриманої напиленням на попередньо нагріту ($100\text{ }^\circ\text{C}$) поверхню. Спектри отримано при збудженні Kr^+ лазером (647.1 нм , густина потужності 0.34 МВт/см^2), час реєстрації 50 с . Зірочками позначено лінії газового розряду Kr^+ лазера; (б): раманівські спектри кристалічного SbSI , виміряні при 300 К у двох різних конфігураціях розсіювання [239], показані для порівняння [91].

Чітка відмінність між аморфною структурою плівок $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$, напилених на холодну підкладку з подальшим відпалом, і кристалітів SbSI у плівці такого ж складу, отриманій напиленням на попередньо нагріту підкладку, яка виразно спостерігається у раманівських спектрах (відповідно рис. 6.3 (а) і рис. 6.2

(а) прямо узгоджується з даними АСМ, які показують відносно гладку поверхню аморфних плівок (рис. 6.1 (а) і рис. 6.1 (б)) і майже на порядок більшу шорсткість для плівки з кристалітами SbSI (рис. 6.1 (в)).

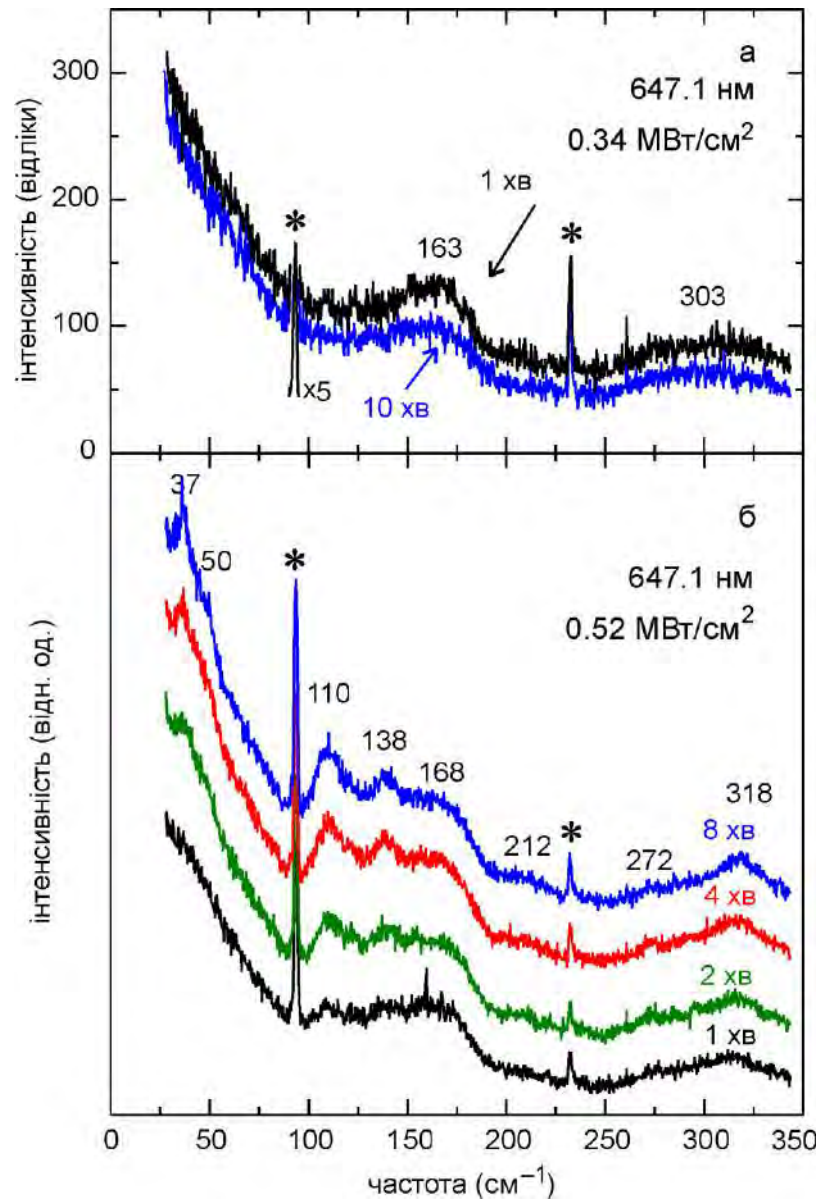


Рис. 6.3. Раманівські спектри плівки $0.45\text{As}_2\text{S}_3/0.55\text{SbSI}$, підданої найкоротшій термообробці (0.5 год). Показано еволюцію спектрів при опроміненні Kr^+ лазером (647.1 нм) при двох різних густинах потужності лазерного випромінювання: 0.34 MW/cm^2 (а) і 0.52 MW/cm^2 (б). Час реєстрації 50 с. Тривалість опромінення лазером показано на рисунку для кожного спектра. Зірочками позначено лінії газового розряду Kr^+ лазера [91].

Раманівський спектр плівки $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$, отриманий при густині потужності лазера 0.34 МВт/см^2 (рис. 6.3 (а)), є типовим для аморфної плівки і не виявляє жодних ознак присутності кристалічних включень у зразку. Важливо зазначити, що спектр не змінюється у процесі вимірювання, принаймні протягом 10 хв, отже при цій густині потужності жодних лазерно індукованих змін у структурі плівки не відбувається. Однак, як видно з рис. 6.3 (б), зростання густини потужності Kr^+ лазера до 0.52 МВт/см^2 , веде до радикальних змін у раманівському спектрі плівки. Вже після опромінення протягом 1 хв з'являється максимум біля 110 см^{-1} , а широка смуга біля 303 см^{-1} , пов'язана з коливаннями за'язків Sb-S у сітці скла, зміщується до 318 см^{-1} . Протягом другої хвилини опромінення з'являються чіткі максимуми біля 37 і 139 см^{-1} , а також менш виражені особливості біля 50 , 212 і 272 см^{-1} . Відомо, що яскраво виражені смуги біля 110 і 138 см^{-1} є характерними для об'ємного [243] і нанокристалічного [63] SbSI . Вони також спостерігаються у спектрах плівки $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.45}(\text{SbSI})_{0.55}$ з кристалітами SbSI , показаних на рис. 6.2. Їх поява в спектрах зразків скла $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$ з високим вмістом SbSI у процесі опромінення лазером вказувала на формування нанокристалів SbSI [63, 64]. Інтенсивні раманівські смуги при 37 , 51 і 319 см^{-1} також характерні для спектру кристала SbSI при кімнатній температурі [243]. Їхній прояв у спектрі є недвозначним підтвердженням кристалізації SbSI з плівки $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$ під дією опромінення лазерним пучком.

Зазначимо, що подібне явище появи при зростанні потужності лазера смуг, пов'язаних з кристалічною фазою SbSI , у раманівських спектрах плівок $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$ спостерігається для всіх зразків плівок. В усіх випадках трансформація спектрів відбувається протягом 1–2 хв. При вищих густинах потужності лазера смуги, характерні для кристалічного SbSI , проявляються чіткіше, що безпосередньо ілюструють спектри, виміряні для одного й того ж зразка (плівка $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$, відпалена при 395 К протягом 1 год) після опромінення протягом 3 хв випромінюванням лазера з довжиною хвилі 647.1 нм різної густини потужності (рис. 6.4).

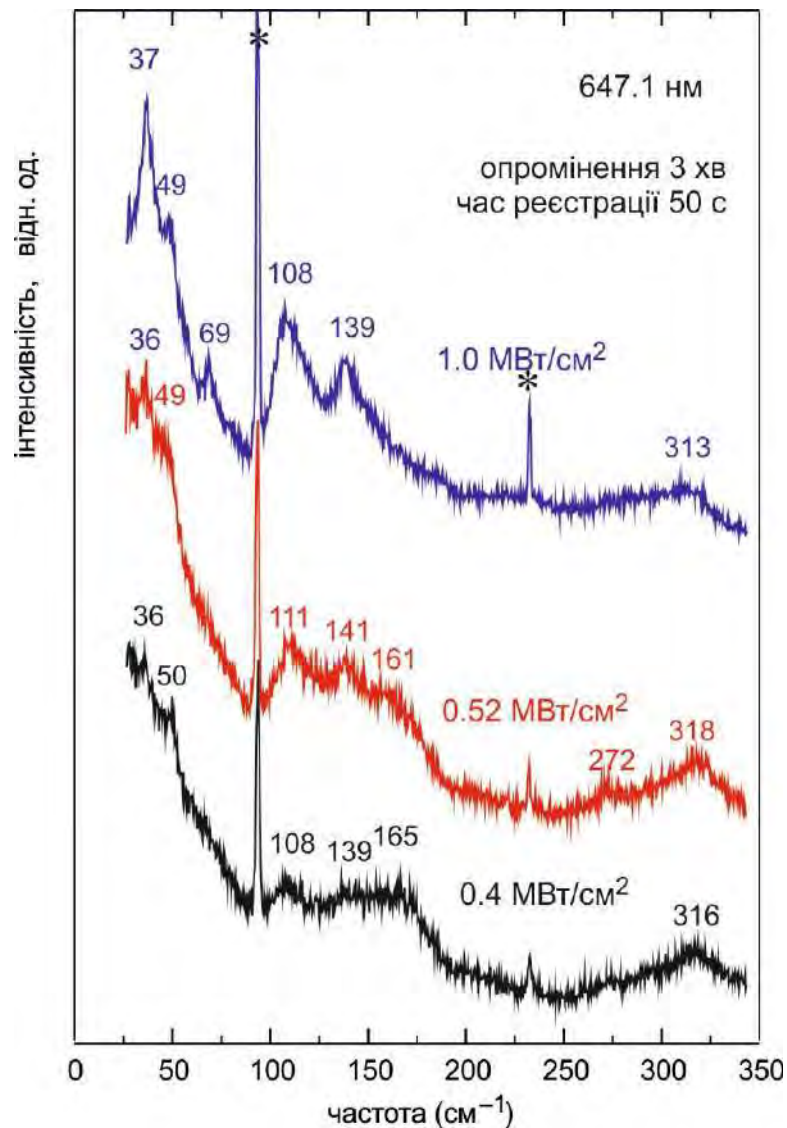


Рис. 6.4. Раманівські спектри плівки $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$, підданої термообробці протягом 1 год при 395 К після опромінення протягом 3 хв випромінюванням лазера з довжиною хвилі 647.1 нм різної густини потужності. Час реєстрації 50 с. Зірочками позначено лінії газового розряду Kr^+ лазера [91].

Поріг густини потужності, при якому відбувається цей перехід до розділення фаз, залежить від термічної історії зразка. Для плівок, відпалених при 395 К при тривалості відпалу від 0.5 до 2 год, раманівські смуги, характерні для кристалічного SbSI, з'являються при величинах густини потужності лазерного випромінювання 0.4–0.5 МВт/см². Однак, для плівки, відпаленої протягом найбільш тривалого часу, швидка кристалізація відбувається вже при опроміненні лазером з густиною потужності 0.17 МВт/см² (рис. 6.5, б). Важливо зазначити, що вимірювання раманівських спектрів для цього зразка, виконані при нижчій густині потужності

(0.08 МВт/см^2 , рис. 6.5, а) все ж вказують на типовий спектр аморфної плівки (щоб отримати прийнятне співвідношення сигнал/шум, для цього вимірювання збільшено час реєстрації до 20 хв). Отже, процес кристалізації індукується саме опроміненням лазерним випромінюванням, і цей процес має чіткий пороговий характер. Можна припустити, що попередня термообробка сприяє утворенню кристалітів SbSI, що узгоджується з індукованою термообробкою кристалізацією SbSI у склах цієї системи, відомою з даних оптичного поглинання [241] і раманівського розсіювання [240].

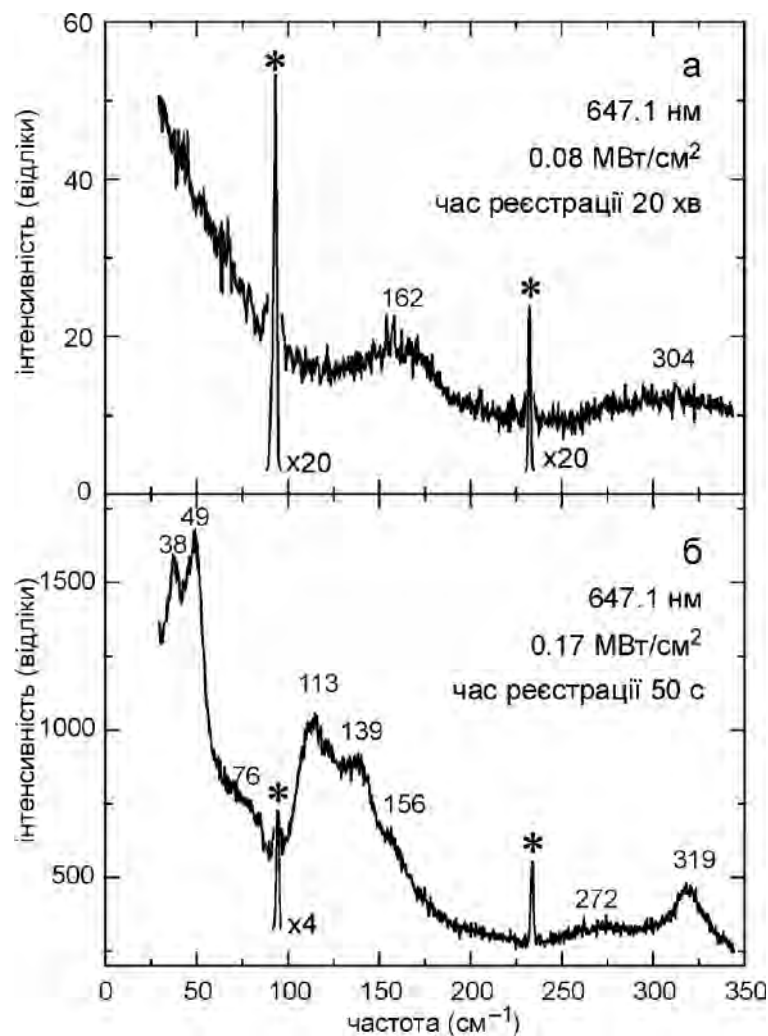


Рис. 6.5. Раманівські спектри плівки $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$, підданої найтривалішій термообробці (3.5 год), виміряні при двох різних густинах потужності лазера – 0.08 МВт/см^2 (а) і 0.17 МВт/см^2 (б) – тривалості опромінення (і реєстрації) відповідно 20 хв і 50 с. Зірочками позначено лінії газового розряду Kr^+ лазера [91].

Подібно до більш ранніх результатів для об'ємних склоподібних матеріалів $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$ [63, 64], можна зробити висновок, що при опроміненні лазерним пучком утворюються практично чисті нанокристали SbSI , оскільки частоти раманівських смуг у спектрах композитів практично однакові. Зворотної аморфізації після припинення дії лазерного пучка не відбувається – раманівські спектри кристалізованої області зразка залишаються незмінними.

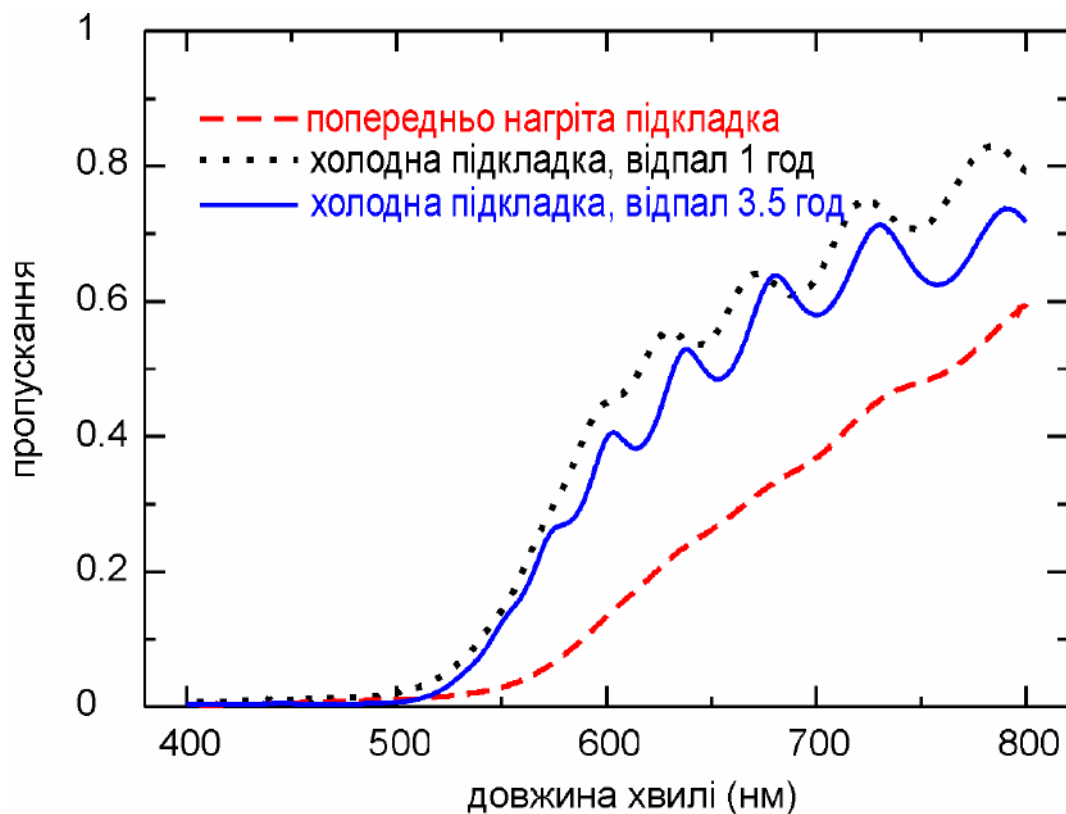


Рис. 6.6. Спектри оптичного поглинання плівок $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$, отриманих напиленням на попередньо підігріту підкладку (штрихова крива) та напиленням на холодну підкладку з подальшою термообробкою (пунктирна і суцільна криві) [91].

Очевидно, формування кристалітів сегнетоелектрика SbSI у плівках $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$ викликане локальним зростанням температури у місці дії лазерного пучка. Цей результат корелює з даними рентгенівської дифракції, які свідчать про виділення кристалітів SbSI при відпалі склоподібних $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$ [248, 249]. Температурні дослідження оптичного поглинання

плівок $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$ показують, що для $x=0.55$ різке зменшення пропускання плівки, що відповідає кристалізації фази SbSI, спостерігається при (450 ± 15) К [241]. Зі спектрів пропускання досліджуваних нами плівок (вимірювання спектрів оптичного пропускання проведено на спектрометрі Cary 100 Scan з кроком у 1 нм при кімнатній температурі), показаних на рис. 6.6, видно, що пропускання плівки, напиленої на попередньо підігріту підкладку, значно нижче, ніж для плівок, напилених на холодну підкладку. Це також узгоджується з висновком про полікристалічну природу плівки на підігрітій підкладці. Незважаючи на те, що довжина хвилі збуджуючого лазерного випромінювання (647.1 нм) потрапляє в область пропускання плівок, поглинання на цій довжині хвилі достатньо велике для того, щоб призвести до помітного нагрівання зразка.

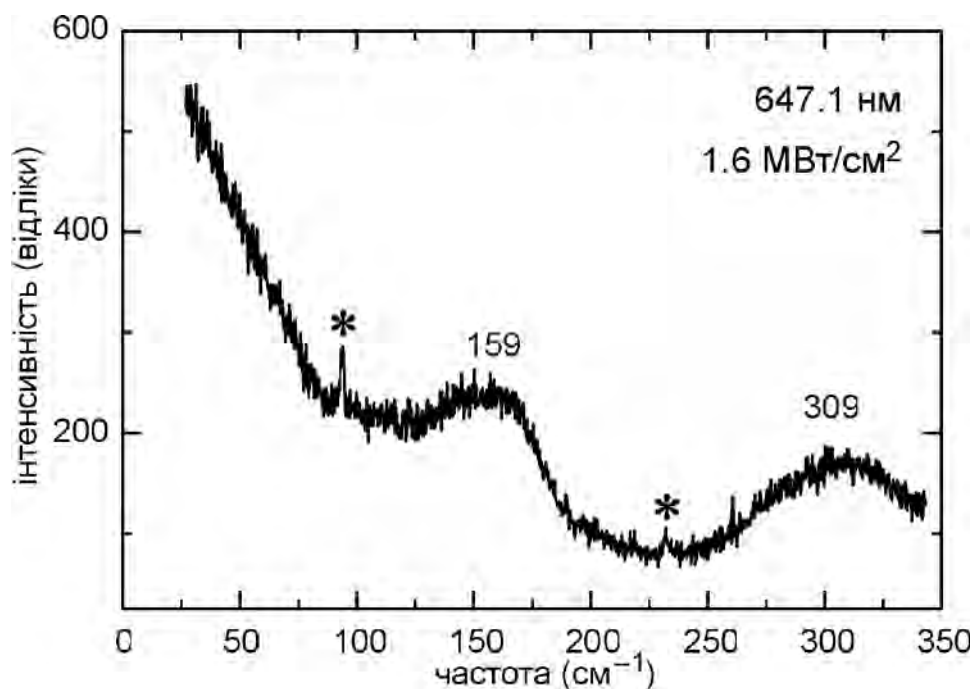


Рис. 6.7. Раманівський спектр масивного скла $0.45\text{As}_2\text{S}_30.55\text{SbSI}$, підданого термообробці протягом 1 год, виміряний при густині потужності лазерного випромінювання 1.6 МВт/см^2 при часі реєстрації 50 с після опромінення протягом 8 хв. Зірочками позначено лінії газового розряду Kr^+ лазера [91].

Слід зазначити, що для зразків масивного скла такого ж складу жодних змін у раманівських спектрах не спостерігалось навіть при значно вищих густинах

потужності лазерного випромінювання і тривалостях опромінення (рис. 6.7). Можна припустити, що розділенню фаз у плівках помітно сприяють механічні напруження у плівках та на межі розділу плівка/підкладка.

Можна очікувати, що концентрація атомів сурми, сірки та йоду в місці падіння лазерного пучка має бути достатньою для того, щоб процес кристалізації розпочався. Відзначимо, що у дослідженнях [63, 64] повідомлялося, що для зразків об'ємного скла $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$ з $x \geq 0.6$ лазерно індукована кристалізація SbSI відбувається при густинах потужності приблизно такого ж порядку величини. У даному ж випадку для об'ємного скла з $x = 0.55$ не досягнуто розділення фаз навіть при значно вищій густині потужності, ніж це відомо для зразків скла $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$ з вищим x . До того ж, в об'ємних склах $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3x\text{SbSI}$ з нижчим вмістом SbSI жодних проявів ефектів кристалізації у раманівських спектрах не спостерігалось [240].

Варто зауважити, що про індуковане лазером формування кристалічної фази SbSI на поверхні об'ємного скла $x\text{GeS}_2(1-x)\text{SbSI}$ повідомлялося також на основі досліджень дифракції рентгенівських променів [239]. Густини потужностей, при яких це відбувається, мають той же порядок величини, що й у нашому дослідженні. З іншого боку, раманівські дослідження об'ємних зразків скла $x\text{GeS}_2(1-x)\text{SbSI}$ з високим вмістом SbSI (80–90 %) не виявили ефектів кристалізації під час вимірювання раманівських спектрів [237, 238]. Оскільки автори названих досліджень не подали явних значень густин потужності лазерного випромінювання, важко порівняти їхні дані з результатами наших досліджень. Однак, оскільки згадується про використання циліндричної лінзи для фокусування [237], очевидно, густини потужності лазерного випромінювання в експериментах зі склами $x\text{GeS}_2(1-x)\text{SbSI}$ були нижчі за поріг кристалізації SbSI.

Цікаво також, що нещодавно спостерігався у певному сенсі зворотний ефект [249], який полягав у тому, що за допомогою випромінювання CO_2 лазера автори створювали області аморфного Sb_2S_3 на поверхні кристалічного SbSI. Вони передбачають, що створені таким чином гетеропереходи SbSI– Sb_2S_3 будуть

перспективними для виробництва діодів, транзисторів та інших електронних пристроїв.

6.2. Структурні й оптичні дослідження склоподібних і композитних матеріалів на основі As_2S_3 та сегнетоелектрика $Sn_2P_2S_6$

У цьому підрозділі представлено результати дослідження можливості формування кристалітів $Sn_2P_2S_6$ у скляних матрицях системи Sn–As–P–S при відпалі за відносно помірних умов (до 580 К) методами сканувальної електронної мікроскопії, енергодисперсійної рентгенівської флуоресцентної спектроскопії та раманівського розсіювання світла [93].

Відзначимо, що мікро- та нанокристали $Sn_2P_2S_6$ відносно малодосліджені, однак авторами [251] у кераміці на основі $Sn_2P_2S_6$ з розміром зерен не більше 1 мкм виявлено пониження температури сегнетоелектричного фазового переходу на 12 К у порівнянні з об'ємними кристалами. У більш ранніх роботах досліджувалися нанокристали $Sn_2P_2S_6$ з середнім розміром близько 20 нм, отримані хімічним методом (реакція обміну у водному середовищі) [252, 253], розмелюванням монокристалів [254] та розмелюванням з елементарних складників з подальшою обробкою надвисокочастотним випромінюванням [255].

В Ужгородському науково-технологічному центрі матеріалів оптичних носіїв інформації Інституту проблем реєстрації інформації НАН України було синтезовано скла системи Sn–As–P–S методом сплавлення у вакуумі (~ 0.01 Па) відповідної суміші компонентів As_2S_3 і $Sn_2P_2S_6$, попередньо синтезованих з елементарних речовин високої чистоти [93]. Полікристалічний $Sn_2P_2S_6$ було отримано шляхом охолодження гомогенізованого (протягом 72 год) розплаву від 900 К до кімнатної температури. Скло As_2S_3 одержано охолодженням гомогенізованого (протягом 24 год) розплаву від 780 К на повітрі. Сплавлення і гомогенізацію As_2S_3 і $Sn_2P_2S_6$ проведено при 850–870 К протягом 24 год при періодичному помішуванні з подальшим загартуванням на повітрі. Варіювання співвідношення компонентів дало змогу отримати матеріали $(1-x)As_2S_3 \cdot xSn_2P_2S_6$ з x в інтервалі від 0.1 до 0.43 [93].

Рисунок 6.8 (а і б) ілюструє результати рентгеноструктурного аналізу для синтезованих та відпалених зразків скла $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Рентгенограми вихідного скла мають вигляд гладких кривих без виражених рефлексів. Тим часом дані, отримані для зразків, відпалених при відносно низьких температурах (410 і 442 К) виявляють певну структуру, що вказує на появу в зразку кристалічної фази (рис. 6.8, а). На рентгенограмах зразків, відпалених при 573 К, зафіксовано чіткі рефлекси (рис. 6.8, б), положення яких в основному збігаються з даними для порошоків кристалічного $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, наведених для порівняння на рис. 6.8 (в). Можна зробити висновок, що при відпалі в досліджуваному матеріалі формується кристалічна фаза, ймовірно, $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. Видно, що зі зростанням тривалості відпалу ширина рефлексів на дифрактограмах зменшується, а інтенсивність зростає, що, очевидно, пов'язано зі збільшенням розмірів кристалітів.

На рис. 6.9 (а і б) показано отримані методом СЕМ зображення поверхні зразків $0.8\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 0.2\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до й після відпалу при температурах відповідно 410 і 442 К. Зображення для відпалених зразків свідчать про більш помітну шорсткість поверхні, що може бути викликано індукованими термічним відпалом перетвореннями в матеріалі, які, ймовірно, пов'язані з розділенням фаз і/або хімічними реакціями на поверхні. Зазначимо, що характерний розмір і густина виявлених на поверхні особливостей зростають з підвищенням температури і тривалості відпалу. Характерний розмір показаних на рис. 6.9 структурних особливостей переважно не перевищує 1 мкм. Можна припустити, що вони пов'язані з кристалітами, що утворюються при відпалі зразків внаслідок розділення фаз.

Виконані паралельно з СЕМ вимірювання спектрів енергодисперсійної рентгенофлуоресценції (рис. 6.10 і 6.11) дали змогу оцінити хімічний склад зразків. Слід зазначити, що результати енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії (рис. 6.10) дещо відрізняються від даних, що відповідають складові вихідної шихти (для досліджуваного зразка хімічна формула відповідає відносному атомному вмісту 6.66 % Sn, 6.66 % P, 26.66 % As і 60.02 % S). Як видно, дані

енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії дають помітно нижчий вміст фосфору й перебільшений вміст олова: відповідно до вихідного складу скла, їхні значення мали б бути рівними, а вимірювання енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії показують відчутну різницю. Як видно з рис. 6.10, вміст сірки у невідпаленому склі близький до його величини для вихідної шихти, а після відпалу він дещо понижується. Хоч подібна тенденція спостерігається і для інших зразків (див., наприклад, рис. 6.11), все ж важко визначити, чи це є свідченням певних хімічних перетворень, чи просто флуктуацією.

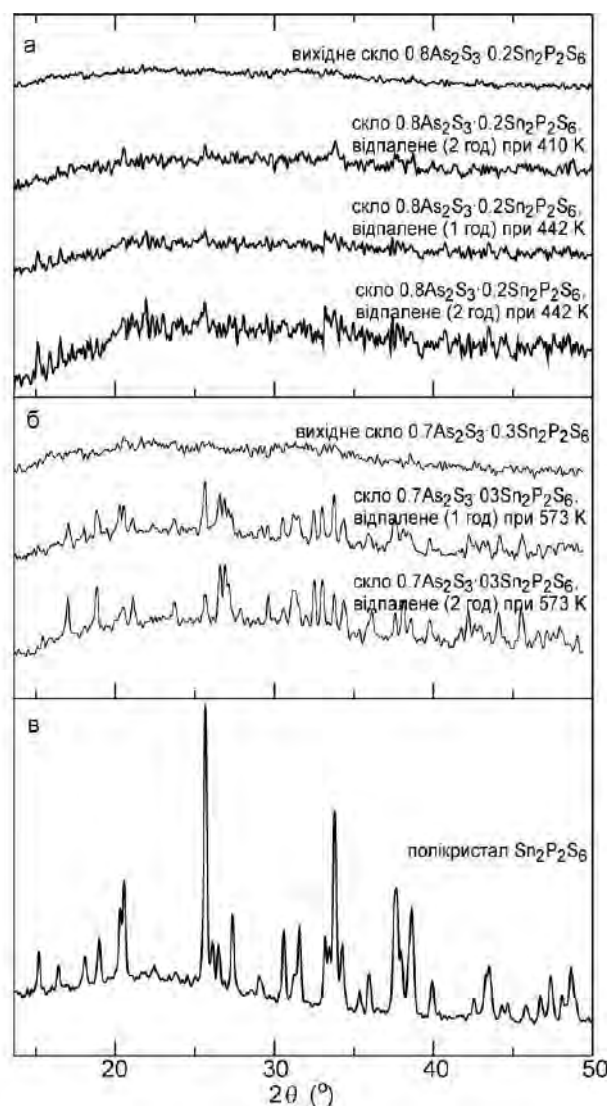


Рис. 6.8. Рентгенодифрактограми склоподібних матеріалів $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ з $x = 0.2$ (а) та $x = 0.3$ (б) до і після відпалу, а також порошку кристалічного $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ (в). Параметри відпалу вказано на рисунку [93].

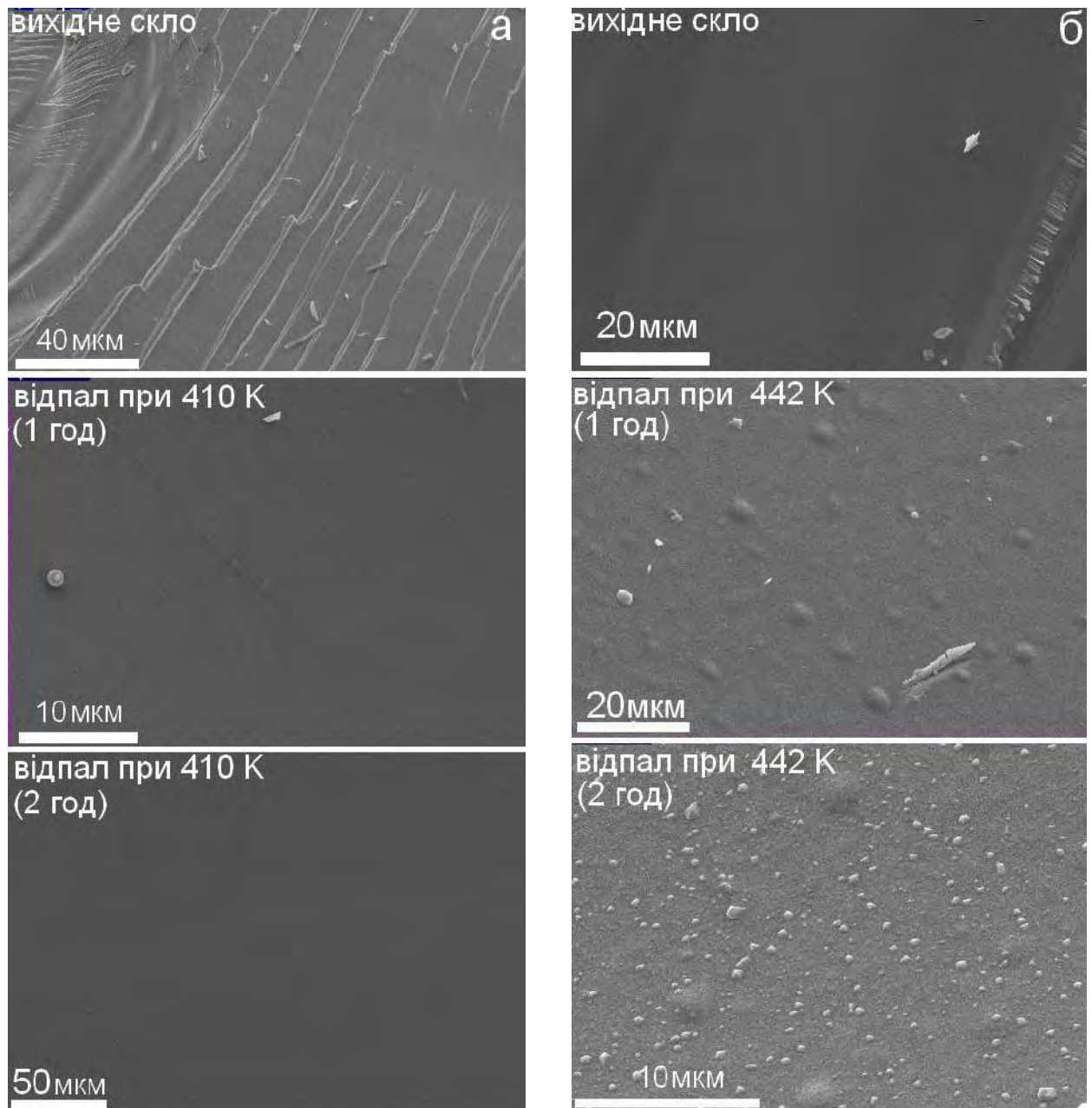


Рис. 6.9. Зображення поверхні зразків $0.8\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 0.2\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$, отримані методом СЕМ до й після відпалу при 410 К (а) і 442 К (б) протягом 1 та 2 год. [93].

Вимірювання спектрів раманівського розсіювання зразків скла $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ проводилися при кімнатній температурі у мікро- і макро- конфігураціях. Вимірювання мікрораманівської спектроскопії проведено на потрійному монохроматорі "Dilor XY800" з CCD-камерою з використанням Kr^+ лазера ($\lambda_{\text{exc}}=647.1$ нм). Макрораманівські дослідження проведено на подвійному монохроматорі ДФС-24 (ЛОМО) з фотопомножувачем ФЕУ-136 та He-Ne лазером

($\lambda_{\text{exc}}=632.8$ нм). Раманівські спектри синтезованих зразків скла $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ показано на рис. 6.12.

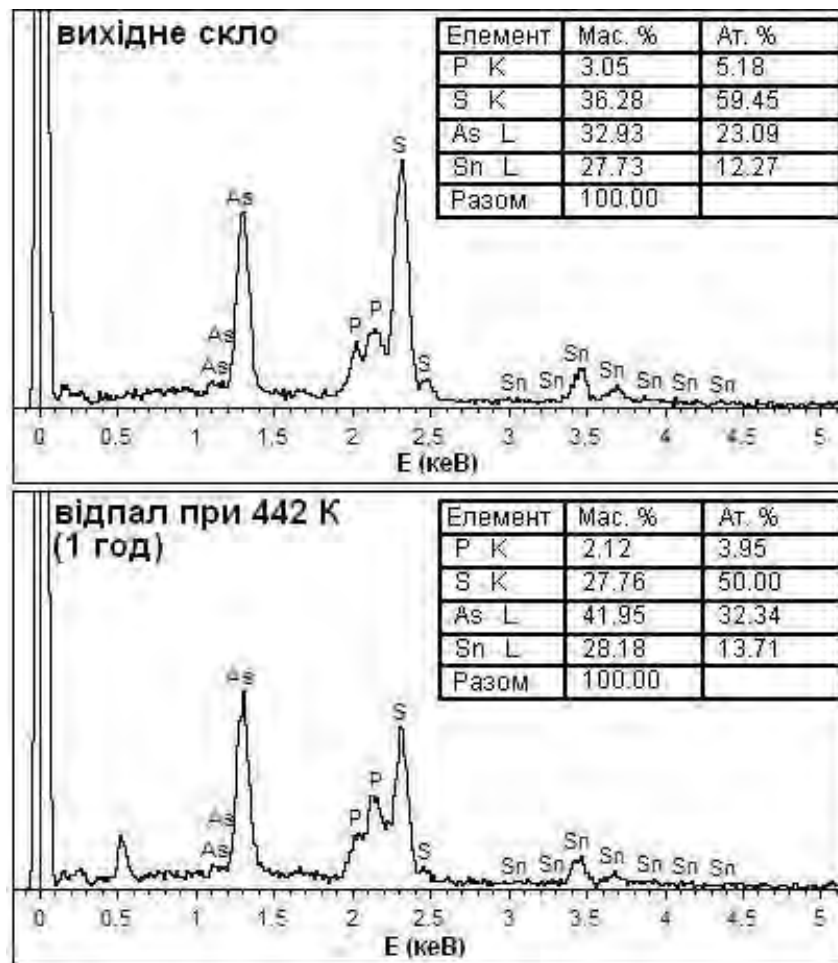


Рис. 6.10. Спектри енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії скла $0.8\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 0.2\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до й після відпалу при 442 К протягом 1 год та оцінка вмісту елементів у зразках [93].

Відомо, що у спектрі склоподібного As_2S_3 домінує широка смуга в діапазоні $300\text{--}400$ cm^{-1} , пов'язана з симетричними деформаційними коливаннями пірамід $\text{AsS}_{3/2}$ (пірамід AsS_3 , сполучених зв'язком As-S-As) [221, 257, 258]. Подібні пірамідальні одиниці є у структурі орпіменту (кристалічного As_2S_3) [221, 257, 258]. Внесок у високочастотну частину цього максимуму вносять також подібного типу коливання квазітетрадральних структурних груп AsS_4 , відомих для іншої кристалічної модифікації сульфиду арсену – реалгару As_4S_4 [258]. Згідно з моделлю, запропонованою в [257], структура стехіометричного скла As_2S_3 сама по собі передбачає певне помірне розділення фаз у нанометровому масштабі у вигляді

малих збагачених арсеном (As_4S_4) і великих збагачених сіркою кластерів. Крім кластерів As_4S_4 і сітки місткових пірамід AsS_3 , структура скла сульфїду арсену може містити кільця S_8 та інші одиниці, детально розглянуті у [257, 258].

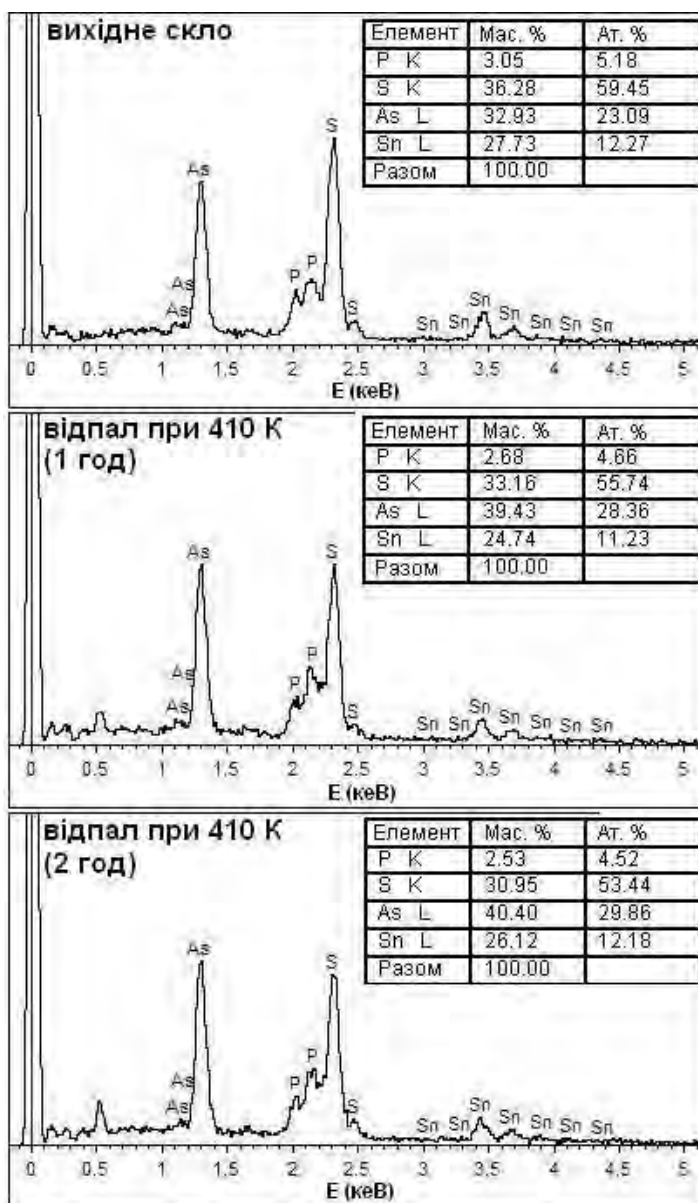


Рис. 6.11. Спектри енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії скла $0.8\text{As}_2\text{S}_3 \cdot 0.2\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до й після відпалу при 410 К протягом 1 год та оцінка вмісту елементів у зразках [93].

Співвідношення різних структурних одиниць у сітці скла залежить, зокрема, від співвідношення вмісту арсену і сірки, що відповідним чином впливає на раманівські спектри [258]. Смуги низької інтенсивності поблизу 185 і 230 cm^{-1} пов'язують зі згинувими модами пірамід $\text{AsS}_{3/2}$, а також структурних груп S_8 і As_4S_4 , що, як відомо, присутні у склі As_2S_3 , а слабка смуга поблизу 490 cm^{-1} відповідає

деформаційним коливанням зв'язків S–S [257, 258]. Зазначимо, що у ряді випадків, зокрема для нестехіометричного скла $As_{45}S_{55}$, раманівські спектри істотно залежать від довжини хвилі збудження [259].

Зі зростанням вмісту $Sn_2P_2S_6$ раманівські спектри склоподібних матеріалів $(1-x)As_2S_3 \cdot xSn_2P_2S_6$ характеризуються не тільки широкими смугами, характерними для аморфних матеріалів, а й дещо вузькими максимумами, які можна пов'язати з коливаннями нових структурних груп. При $x = 0.1$ з'являється плече при 408 см^{-1} , яке вже при $x = 0.2$ проявляється як відносно неширокий (як для аморфного матеріалу) пік, який при подальшому зростанні x стає доміантним у раманівському спектрі (рис. 6.12). Найвірогідніше, даний пік пов'язаний з формуванням нових структур у склі на основі Sn–As–P–S. Зазначимо, що подібна поведінка спостерігалася для стекол системи As–P–S: при збільшенні вмісту фосфору з'являлася досить вузька смуга при 418 см^{-1} , інтенсивність якої швидко зростала [259]. Відповідно до [259], така гостра смуга пов'язана з наявністю проміжного порядку в склах, зокрема з "дихальними" коливаннями кільцеподібних структур. Вважається, що у склах As–P–S такі восьмичленні кільця $As_2P_2S_4$ утворюються містками з атомів сірки, які сполучають піраміди $AsS_{3/2}$ і тетраедри $S=PS_{3/2}$ у структурі скла, а "дихальна" мода цих кілець відповідає смузі коливання з частотою 418 см^{-1} [259]. У нашому випадку подібна композиційна поведінка і близьке значення частоти дають підстави для аналогічного пояснення природи смуги при 408 см^{-1} . Незначну відмінність у частоті, очевидно, можна пояснити різним оточенням, яке дещо спотворює дані кільця. Слід також зазначити, що в більш ранніх дослідженнях отриманих механічним розмелюванням нанокристалів $Sn_2P_2S_6$ також зафіксовано слабку смугу при 406 см^{-1} , яка, як тоді припускалося, пов'язана з частковим заміщенням $S \rightarrow O$ у пірамідах PS_3 внаслідок окислення на поверхні нанокристалів [258]. У нашому випадку, виходячи з отриманих експериментальних даних і наведених вище міркувань, можна вважати, що найбільш адекватним поясненням появи даної смуги є "дихальні" коливання кілець $As_2P_2S_4$ у структурі скла.

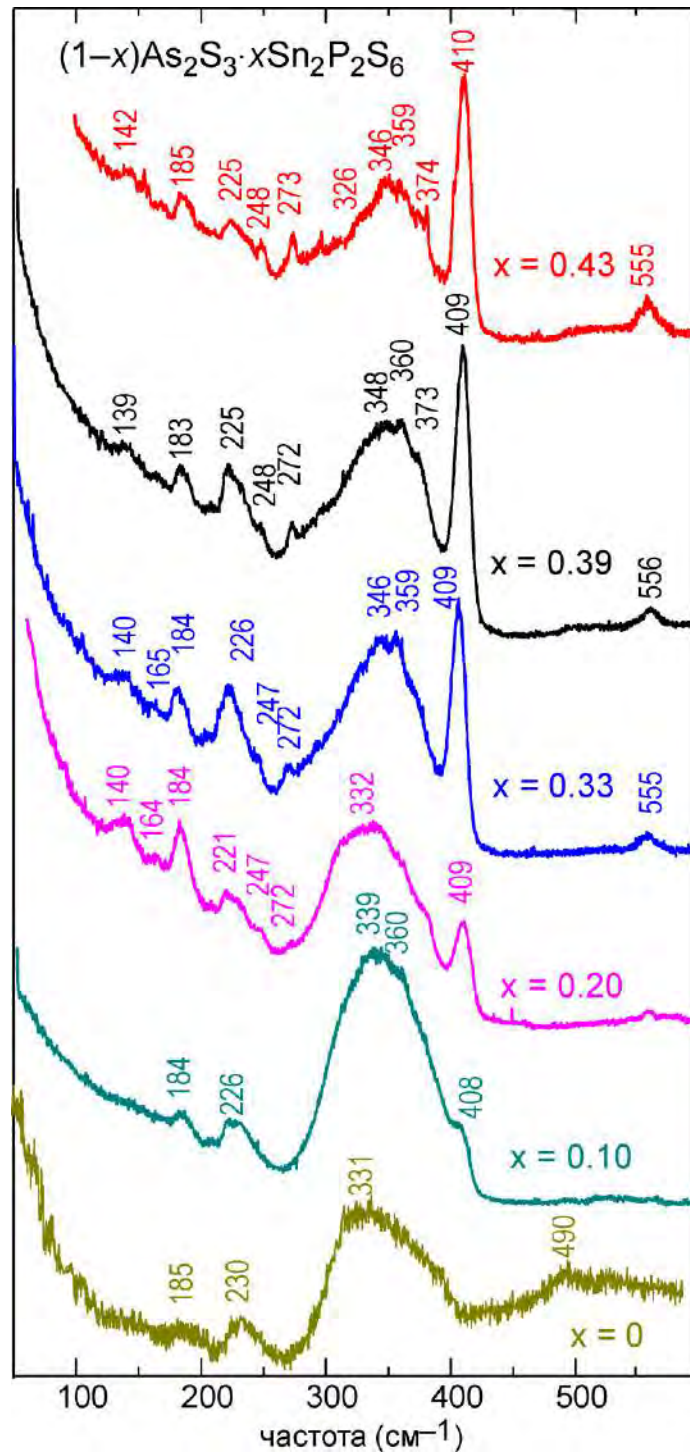


Рис. 6.12. Раманівські спектри скловидних матеріалів $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ [93].

Водночас зростання x веде до збільшення інтенсивності особливостей при 185 і 225 cm^{-1} , що вказує на зростання концентрації структурних груп S_8 і As_4S_4 у склі. Крім того, з'являються нові особливості поблизу 140 , 247 і 272 cm^{-1} , що свідчить про появу нових зв'язків у склі. У склах типу As-P-S зростання вмісту фосфору також вело до появи нових раманівських смуг у спектрі, зокрема, піки при 150 , 230 і 268 cm^{-1} пов'язуються відповідно з коливаннями груп S_8 , $\text{S=PS}_{3/2}$ (а також

P_4S_7) і P_4S_{10} [259]. При зростанні вмісту $Sn_2P_2S_6$ поступово з'являється певна структура на фоні основної широкої смуги, характерної для склоподібного As_2S_3 . Подібні зміни у спектрі спостерігалися для стекол $As-P-S$, де чітко розщеплення смуги також спостерігалось тільки при $x \geq 0.4$ [259, 260]. В останньому дослідженні смуга, що з'являлася при 368 см^{-1} , пов'язувалася з коливаннями тетраедрів $S=PS_{3/2}$. У нашому випадку максимум, що виникає поблизу 374 см^{-1} (для $x \approx 0.4$) може також бути пов'язаний з коливаннями зв'язків $P-P$, частота яких у $Sn_2P_2S_6$ при кімнатній температурі близько 380 см^{-1} . Отже, загальний вигляд раманівських спектрів синтезованих зразків $(1-x)As_2S_3 \cdot xSn_2P_2S_6$ узгоджується з їх аморфною структурою при наявності певних виділених структурних груп.

Варто зазначити, що раманівські спектри склоподібних матеріалів $(1-x)As_2S_3 \cdot xSn_2P_2S_6$ не змінюються з часом у процесі вимірювання, що вказує на стабільність даних систем.

Зміни у раманівських спектрах внаслідок відпалу, як видно з рис. 6.13, помітно залежать від складу скла. Для стекол з нижчим вмістом $Sn_2P_2S_6$ спостерігаються тільки незначні зміни (звуження деяких максимумів і незначне збільшення їх інтенсивності). Водночас для зразків з вищим вмістом $Sn_2P_2S_6$ проявляються помітні зміни (див. рис. 6.13 для $x = 0.43$). Зокрема, з'являється інтенсивна вузька смуга при 380 см^{-1} , положення якої практично збігається з положенням найінтенсивнішої раманівської смуги кристала $Sn_2P_2S_6$, що відповідає коливанням зв'язку $P-P$, який сполучає дві піраміди PS_3 у структурі $Sn_2P_2S_6$ [256 і наявні там посилання]. Крім того, максимуми при $142, 183$ і 244 см^{-1} стають більш інтенсивними й вузькими, а також з'являються нові особливості при $65, 84, 110, 244$ і 295 см^{-1} . Зазначимо, що положення частот усіх цих смуг корелюють з відомими даними для фононного спектру кристалу та мікро- і нанопорошків $Sn_2P_2S_6$, де спостерігались особливості при $85, 140, 185, 245, 260$ і 290 см^{-1} [254]. Така зміна спектру підтверджує дані рентгеноструктурного аналізу щодо формування кристалітів $Sn_2P_2S_6$ у скляній матриці при відпалі.

На фоні інтенсивного широкого максимуму, характерного для склоподібного As_2S_3 , з'являються три чіткі піки при 340, 349 і 359 cm^{-1} . Для структурних груп As_4S_4 у даній спектральній області характерні три смуги з по суті подібними частотами. До того ж, структурні групи As_4S_4 можуть також вносити вклад у менш інтенсивні максимуми, що спостерігаються при 140, 185 і 220 cm^{-1} , оскільки у фонному спектрі реалгару (As_4S_4) присутні смуги з подібними частотами.

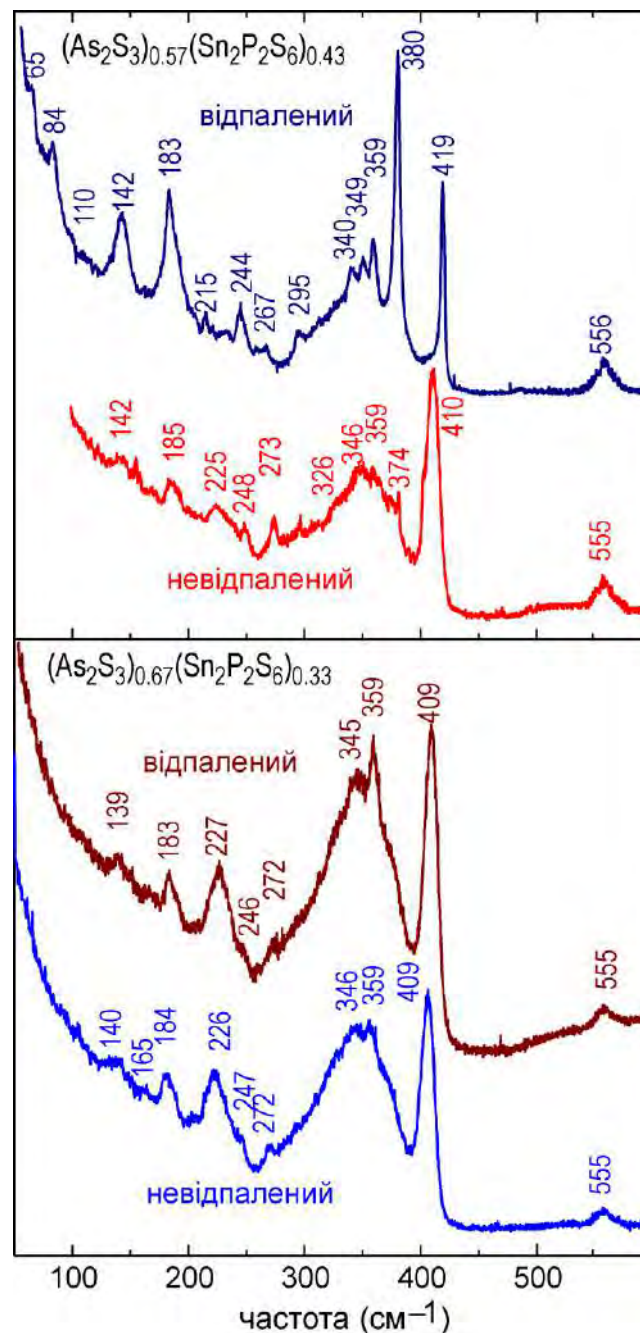


Рис. 6.13. Раманівські спектри скловидних матеріалів $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ до і після відпалу при 573 К протягом 4 год. [93].

Зазначимо, що аналогічний ефект появи чітких відносно вузьких піків, пов'язаних з As_4S_4 , на фоні широкого максимуму поблизу 350 см^{-1} спостерігався у склах типу As_2S_3 при зростанні співвідношення концентрацій As/S від відхилення від стехіометрії з дефіцитом As до від відхилення від стехіометрії з дефіцитом S [257]. Автори роблять висновок, що навіть стехіометричне скло As_2S_3 можна розділити на менші збагачені миш'яком (As_4S_4) та більші збагачені сіркою кластери [257]. У нашому випадку це може бути свідченням не тільки індукованої відпалом кристалізації $Sn_2P_2S_6$ у склі $Sn-As-P-S$, а й зростаючої кластеризації (розділення фаз) у самому склі на основі As_2S_3 . До того ж, з огляду на наведені дані [257], поява вузьких смуг, що виникають на фоні широкого максимуму при 350 см^{-1} , добре узгоджується з незначним зменшенням вмісту сірки в матеріалі після відпалу, про яке свідчать дані енергодисперсійної рентгенофлуоресцентної спектроскопії (рис. 6.10 і 6.11).

Варто також відзначити, що відносно вузька смуга при 408 см^{-1} , яку пов'язуємо, найвірогідніше, з "дихальними" коливаннями спотворених кілець $As_2P_2S_4$, після відпалу зміщується до типового значення 418 см^{-1} . Це може означати, що відпал (і, можливо, розділення фаз) веде до формування більш стабільного склоподібного оточення $As-P-S$, де "дихальні" коливання відбуваються зі звичайною для них частотою. У будь-якому разі, це є чітким свідченням того, що не всі атоми олова й фосфору взяли участь у кристалізації $Sn_2P_2S_6$, а значна частина їх і досі міститься у сітці скла $Sn-As-P-S$.

ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ VI.

1. Методами атомної силової мікроскопії та раманівської спектроскопії досліджено процеси утворення нанокристалів у тонких аморфних плівках $(1-x)As_2S_3xSbSI$. Виявлено, що, на відміну від об'ємного скла аналогічного складу, у плівках $(1-x)As_2S_3xSbSI$ з $x=0.55$ відбувається кристалізація нанокристалів $SbSI$ під дією лазерного випромінювання. Показано, що цей процес є незворотним і має пороговий характер, причому величина порогу густини потужності лазерного

випромінювання залежить від термічної передісторії плівки. За даними стоксового й антистоксового раманівського розсіювання світла оцінено, що опромінення лазерним пучком ($\lambda_{\text{exc}}=647.1$ нм, $P_{\text{exc}}=0.5$ МВт/см²) протягом 1–2 хв веде до локального нагрівання плівки до температури (370 ± 30) К. Показано, що процес індукованої лазерним опроміненням кристалізації SbSI у плівках на основі халькогенідів арсену обумовлений не тільки локальним нагріванням матеріалу під дією лазера, а переважно фотопластичним ефектом.

2. Методами мікрораманівської спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу досліджено синтезовані при різних технологічних умовах матеріали $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$. З'ясовано можливість формування за певних умов кристалітів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ різного розміру у матриці As_2S_3 внаслідок термообробки композитів $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$.

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. Вперше у рамках першопринципного підходу в різних наближеннях (DFT/PBE-D, DFT/LDA-D+U) проведено дослідження енергетичних зонних спектрів, повних та парціальних густин електронних станів кристалів TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$. Встановлено, що вершина валентної зони утворена p -станами сірки, тоді як дно зони провідності формується головним чином p -станами всіх атомів кристала TlInS_2 з домішкою s -станів In. Діапазон валентної зони ($0 \div -16$) eV розділяється на чотири піддіапазони. Найглибший енергетичний піддіапазон ($-16 \div -14$) eV сформований з d -станів індію. Піддіапазон ($-12 \div -7.5$) eV формується з s -станів сірки та d -станів талію, а стани Tl-5d також можуть відповідати низькоенергетичному піку близько -10 eV. Піддіапазон ($-7 \div -5$) eV походить від p -станів атомів S і s -станів атомів In і Tl. Піддіапазон ($-5 \div -0$) eV пов'язаний із сильним внеском p -станів атомів сірки, гібридизованих з p -станами атомів індію та талію. З'ясовано, що ізовалентне заміщення атомів сірки атомами селену у кристалі TlInS_2 суттєво не змінює його енергетичного зонного спектру, а обумовлює участь у формуванні вершини валентної зони і дна зони провідності також p -орбіталей атомів селену.

2. У наближеннях DFT/PBE-D+U вперше розраховано дійсну та уявну частини діелектричної функції, спектральні поляризаційні залежності коефіцієнтів поглинання, показників відбивання та коефіцієнтів екстинкції кристалів TlInS_2 і $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$, для яких виявлено незначну анізотропію. Результати розрахунків порівняно з отриманими експериментальними даними оптичної спектроскопії (оптичне поглинання та еліпсометрія). Встановлено, що визначені енергії критичних точок можуть бути пов'язані з міжзонними переходами з $2p$ станів сірки у верхній частині валентної зони до $5p$ станів талію в нижній частині зони провідності.

3. Вперше у результаті спектроеліпсометричних досліджень кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) в області $1-5$ eV у температурному інтервалі $133 \text{ K}-300 \text{ K}$ проведено аналіз обумовлених ізовалентним заміщенням та температурою змін спектральних залежностей дійсної та уявної частин діелектричної функції,

показника заломлення та коефіцієнта екстинкції. Зі спектральних залежностей другої похідної діелектричної проникності визначено енергії критичних точок, амплітуди, параметри уширення та фазові кути, проаналізовано їх концентраційну залежність і виявлено особливості, пов'язані з фазовими переходами у цих об'єктах.

4. Вперше методом GGA/PBE-D для кристалів TlInS_2 та $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ в напрямку високосиметричних точок ЗБ розраховано дисперсійні криві фононів та парціальні густини фононних станів, власні вектори для деяких значень фонноних частот та визначено їх симетрію. Виявлено, що у впорядкованому твердому розчині $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ спостерігається область динамічної нестабільності, сформована коливаннями атомів In та Se і обумовлена тим, що у зв'язку зі внесенням у структуру атомів селену порушується енергетична цілісність тетрадральної структури груп InS_4 , яка призводить до поліямності ефективного потенціалу, в якому відбувається рух іонів. Мала глибина локальних мінімумів цього потенціалу, а також резонансні явища є причиною динамічної нестабільності коливних станів у вказаному частотному інтервалі.

5. У результаті досліджень спектрів раманівського розсіювання світла кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ при найменшому досягнутому прояві фонон-фононної взаємодії (30 K) проаналізовано композиційну поведінку частот, півширин та інтегральних інтенсивностей фононних мод в інтервалі $0 < x \leq 0.25$. З'ясовано, що в низькочастотній області спектрів спостерігається переважно одномодовий тип поведінки, водночас зі збільшенням вмісту атомів селену як у низькочастотній області (42, 64 та 82 cm^{-1}), так і у високочастотній області ($190\text{--}220 \text{ cm}^{-1}$) з'являються нові смуги, очевидно, пов'язані з коливаннями змішаних комплексів $\text{In}_4\text{S}(\text{Se})_{10}$, які можуть мати різну кількість ізовалентних атомів S та Se, утворюючи структури $\text{In}_4\text{S}_{10-y}\text{Se}_y$, де y – цілі числа від 1 до 9.

6. У результаті досліджень у температурному діапазоні 30 – 300 K спектрів раманівського розсіювання світла монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 < x \leq 0.25$) на основі аналізу температурних залежностей характеристик фононних смуг виявлено, крім типових змін (незначне зниження частоти, збільшення напівширини

та інтегральної інтенсивності зі зростанням температури, які пов'язані з ангармонічністю коливань ґратки та зміною об'єму кристала), також зміни, зумовлені фазовими переходами, що фіксуються в різних діапазонах частот і включають помітне зниження частоти, значне збільшення напівширини та перерозподіл інтенсивності декількох смуг, а також помітну зміну загального вигляду спектру з температурою, що обумовлено зміною числа активних мод оптичних фононів.

7. Вперше, використовуючи наближення умовно-деформованого стану та відповідність критеріям Борна, методом DFT-D + U розраховано значення тринадцяти незалежних пружних констант C_{ij} для кристалів $TlInS_2$ і $TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})_2$ і за співвідношенням Крістофеля визначено швидкості звуку в площинах (001), (010) та (100), які порівняно з відомими експериментальними даними для кристала $TlInS_2$. Розраховано значення об'ємного модуля B , модуля Юнга E , модуля зсуву G , коефіцієнта Пуассона σ та співвідношення П'ю (B/G) для кристалів $TlInS_2$ і $TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})_2$.

8. У результаті досліджень температурних залежностей діелектричних, дилатометричних і оптичних (двопроменезаломлення, кут повороту оптичної індикатриси, поглинання, еліпсометрія, раманівське розсіювання світла) властивостей кристалів $TlIn(S_{1-x}Se_x)_2$ в області фазових переходів, з урахуванням дилатометричних даних встановлено їх фазову T - x діаграму в інтервалі концентрацій $0 \leq x \leq 0.25$ і з'ясовано, що передбачувана кількома групами авторів точка Ліфшиця при $x \approx 0.05$ не реалізується.

9. У результаті дослідження доменної структури у кристалі $TlInS_2$ в області існування фаз високого тиску на p , T -фазовій діаграмі виявлено, що при зростанні тиску вище за 550 МПа при переході у фази високого тиску в площині шарів кристала фіксуються сегнетоеластичні домени, які проявляються у вигляді тканиноподібної структури, яка в сегнетоеластичній фазі при більших тисках є «замороженою», а у проміжній фазі спостерігаються динамічні ефекти.

10. Вперше проведено квантово-хімічні розрахунки електронних властивостей для наночарів TlInS_2 різної товщини з використанням коду Vienna Ab Initio Simulation Package на основі теорії функціоналу електронної густини, при цьому використано функцію обмінно-кореляційного функціоналу Форде-Берка-Ернцгергофа в рамках узагальненого градієнтного наближення. У результаті моделювання фізичних властивостей надкомірки, яка містить від одного до трьох шарів, отримано енергетичні зонні спектри, повні густини електронних станів та діелектричні функції і показано, що зі збільшенням кількості наночарів у надкомірці існує тенденція до зменшення значень ширини забороненої зони та діелектричної проникності.

11. Вперше методами мікроскопії показано можливість створення умов для реалізації процесів кристалізації аморфних тонких (10–200 нм) плівок TlInS_2 та TlInSe_2 в результаті дії лазерного випромінювання певної густини потужності, яка внаслідок теплового ефекту обумовлює утворення кристалітів, причому у плівках TlInSe_2 кристаліти мають видовжену форму і орієнтовані у площині плівки і їх формування супроводжується утворенням у місці падіння лазерного променя кристалітів TlSe та In_2Se_3 .

12. У результаті досліджень методом мікроскопії спектроскопії склоподібних матеріалів Tl-In-As-Se та Tl-In-As-S різного хімічного складу вперше встановлено, що в них під дією лазерного випромінювання відбувається формування нанокристалів TlInSe_2 і TlInS_2 та виявлено, що цей процес є незворотним та характеризується залежним від довжини хвилі пороговим значенням густини потужності випромінювання, й обумовлений не чисто термічними ефектами, а переважно різким зменшенням в'язкості скла під дією світла та відповідним зростанням мобільності атомів у матеріалі, що проявляється у вигляді перенесення маси від місця падіння лазерного пучка, а також веде до формування енергетично більш вигідних кристалічних включень.

13. За результатами мікроскопії спектроскопії, сканувальної електронної мікроскопії та рентгеноструктурного аналізу з'ясовано можливості формування нанокристалів сегнетоелектриків різної морфології, зокрема,

обумовлене фотопластичним ефектом утворення нанокристалів SbSI у плівках $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{SbSI}$ при дії лазерного випромінювання певної довжини хвилі та густини потужності, і кристалітів $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ внаслідок термообробки матеріалів $(1-x)\text{As}_2\text{S}_3 \cdot x\text{Sn}_2\text{P}_2\text{S}_6$ різного хімічного складу.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Panich A.M. Electronic properties and phase transitions in low-dimensional semiconductors (Topical Review) // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. V. 20. P. 293202.1-293202. 42.
2. Panich A.M., Sandarly R.M. Physical properties of the low-dimensional A^3B^6 and $A^3B^3C6^2$ compounds // 2009. New York: Nova Science Publishers Incorporated, ProQuest Ebook Central. – 287 p.
3. Seyidov M.-H.Yu, Suleymanov R.A., Salehli F. Effect of the “negative chemical” pressure on the temperatures of phase transitions in the $TlInS_2$ layered crystal // Phys. Solid State. 2009. V. 51. P. 2513- 2519.
4. Seyidov M.-H.Yu, Suleymanov R.A., Salehli F. Origin of structural instability in $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ solid solutions // Phys. Scr. 2011. V. 84. P. 015601.
5. Seyidov M.Yu., Suleymanov R.A., Salehli F., Мамедов Т.Г., Хамоев Р.А. Динамика решетки. Фазовые переходы. Концентрационная зависимость температур фазовых переходов в системе твердых растворов $TlInS_{2(1-x)}Se_{2x}$ // Fizika-riyaziyyat və texnika elmləri seriyası, fizika və astronomiya. 2009. №5. С. 1–19.
6. Hahn H., Wellman B. Uber ternare chalkogenide des Thalliums mil galium und indium // Naturwissenschaften. 1967. B. 54. № 2. S. 42.
7. Muller D., Poltmann F.E., Hahn H. Zur Structur ternarer Chalkogenide des Thalliums mit Aluminium, Gallium und Indium, XXI // Z. Naturfoch. 1974. B. 29. № 1–2. P. 117-118.
8. Müller D., Eulenberger G., Hahn H. Über ternäre Thalliumchalkogenide mit Thallium selenidstruktur // Z. Anorg. Allg. Chem. (Journal of Inorganic and General Chemistry). 1973. V. 398. P. 207-220.
9. Kilday D.G., Niles D., Margaritondo W., Levy F. Electronic structure of the "chain" chalcogenide $TlInSe_2$ // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1987. V. 35. № 2. P. 660–663.

10. Range K.-J., Engert G., Muller W., Weiss A. Hochdrucksynthese und Kristallstrukturen von TlInS_2 -II und TlInS_2 -III.-Zs // Z. Naturforsch. 1974. В 29. S. 181-185.
11. Алиев С.Н., Наджафов А.М., Алекперов О.З. Получение и исследование гексагональной модификации TlInS_2 // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1991. Т. 27. С. 621–622.
12. Özkan H., Gasanly N. M., Culfaz A. Effect of isomorphic atom substitution on lattice parameters of TlBX_2 -type mixed crystals // Turkish Journal of Physics, 1996. V. 20. Issue 7. P. 800-804.
13. Gasanly N. M., Özkan H., Tas M. Composition dependency of lattice anisotropy of TlBX_2 -type chain mixed crystals // Crystal Research and Technology. 2000. V. 35. № 2. P. 185-188.
14. Шелег А.У., Гуртовой В.Г., Шевцова В.В., Алиев В.А. Рентгенографические исследования кристаллографических характеристик твердых растворов $\text{TlInS}_{2-x}\text{Se}_{2-x}$ // Кристаллография. 2014. Т. 59. № 2. С. 231–234.
15. Isacs T.J. Determination of the crystal symmetry of the polymorphs of thallium, indium disulphide TlInS_2 // Z. Crystallogr. 1975. V. 147. № 1–2. P.104–108.
16. 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. V. 45. P. 1–6.
17. Borovoi N.A., Gololobov Yu.P., Gorb A.N., Isaenko G.L. On the ferroelectric phase transition in polytypes of β - TlInS_2 crystals // Physics of the Solid State. 2008. V.50. №10. P. 1946–1950.
18. Ismayilova N.A., Orudzhev H.S. First-principles calculation of electronic structure and effective mass of a TlInS_2 crystal // Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 2016. V. 38. № 8. P. 1019-1026.
19. Sardarly R.M., Samedov O.A., Nadzhafov A.I., Sadykhov I.Sh. The influence of cation impurities on phase transitions in the TlInS_2 compound // Physics of the Solid State. 2003. V. 45. № 6. P. 1137-1140.

20. Hochheimer H., Gmelin E., Bauhofer W., von Schnering-Schwarz Ch., von Schnering H.G., Ihringer J., Appel W. Study of the ferroelectric phase transition of TlGaSe_2 by dielectric, calorimetric, infrared and X-ray diffraction measurements // *Z. Phys. B.* 1988. V. 73. P. 257-263.
21. McMorro D.F., Cowley R.A., Hatton P.D., Banys J. The structure of the paraelectric and incommensurate phases of TlGaSe_2 // *J. Phys.: Cond. Matter.* 1990. V. 2. № 16. P. 3699-3712.
22. Gomonnai O.O., Guranich P.P., Rigan M.Y., Roman I.Y., Slivka A.G. Effect of hydrostatic pressure on phase transitions in ferroelectric TlInS_2 // *High Pressure Research.* 2008. V. 28. № 4. P. 615-619.
23. Гомоннай О.О. Баричні ефекти у квазідвовимірних халькогенідних фероїках: дис.... кандидата фіз.-мат. наук: 01.04.10 / Гомоннай Олександр Олександрович. – Ужгород, 2009. – 147 с.
24. Fujiwara H. *Spectroscopic Ellipsometry Principles and Applications* / New York: John Wiley & Sons, Ltd. 2007. – 361 p.
25. Adachi S. *Optical Properties of Crystalline and Amorphous Semiconductors: Materials and Fundamental Principles* / Springer Science and Business Media New York. 1999. – 257 p.
26. Isik M., Gasanly N.M., Turan R. Spectroscopic ellipsometry study of above-bandgap optical constants of layered structured TlGaSe_2 , TlGaS_2 and TlInS_2 single crystals // *Physica B.* 2012. V.407. P. 4193–4197.
27. Kawabata T., Shim Y.G., Wakita K., Mamedov N. Dielectric function spectra and inter-band optical transitions in TlGaS_2 // *Thin Solid Films.* 2014. V. 571. P. 589–592.
28. Isik M., Gasanly N.M. Ellipsometry study of interband transitions in $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ mixed crystals ($0 \leq x \leq 1$) // *Opt. Commun.* 2012. V. 285. P. 4092–4096.
29. Isik M., Gasanly N.M. Interband critical points in $\text{TlGa}_x\text{In}_{1-x}\text{S}_2$ mixed crystals ($0 \leq x \leq 1$) // *Journal of Alloys and Compounds.* 2013. V. 481. P. 542–546.

30. Guler I. Optical analysis of $\text{TlInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ mixed crystals // *J. Appl. Phys.* 2014. V.115. № 033517.
31. Shim Y.G., Kawabata T., Wakita K., Mamedov N. Temperature behavior of dielectric function spectra and optical transitions in TlGaS_2 // *Phys. Status Solidi B.* 2015. V. 252. P. 1254–1257.
32. Mamedov N., Shim Y., Okada W., Tashiro R., Wakita K. Band gap exciton in ferroelectric TlInS_2 : dimensionality and screening // *Phys. Status Solidi B.* 2015. V. 252. P. 1248–1253.
33. Burlakov V.M., Ryabov A.P., Yakheev M.P., Vinogradov E.A., Melnik N.N., Gasanly N.M. Raman Spectroscopy of soft and rigid modes in ferroelectric TlInS_2 // *Phys. Status Solidi B.* 1989. V. 153. P. 727-739.
34. Allakhverdiev K.R., Babaev S.S., Tagiev M.M., Shirinov M.M. Low-temperature IR and Raman scattering spectra of TlInS_2 layered crystal // *Phys. Status Solidi B.* 1989. V.152. P. 317-327.
35. Yuksek N.S., Gasanly N.M., Aydinli A. Anharmonic line shift and linewidth of the Raman modes in TlInS_2 layered crystals // *J. Raman Spectrosc.* 2004. V. 35. №1. P. 55-60.
36. Gasanly N.M., Goncharov A.F., Melnik N.N., Ragimov A.S., Tagirov V.I. Optical phonons and structure of TlGaS_2 , TlGaSe_2 and TlInS_2 layer single crystals // *Phys. Status Solidi B.* 1983. V. 116. P. 427–443.
37. Zalamai V., Stamov I., Syrbu N., Ursaki V., Dorogan V. Resonance Raman scattering and excitonic spectra in TlInS_2 crystals // *Journal of Luminescence.* 2015. V. 160. P. 195-201.
38. Guler I., Gasanly N.M. Raman scattering in $\text{TlInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ layered mixed crystals ($0.25 \leq x \leq 1$): Compositional dependence of the mode frequencies and line widths // *Physica B: Condens. Matter.* 2011. V. 406. №18. P. 3374-3376.
39. Guler I., Gasanly N.M. Compositional dependence of Raman-active mode frequencies and line widths in $\text{TlInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ mixed crystals // *Appl. Surface Science.* 2014. V. 318. P. 113-115.

40. Bakhyshev N.A., Gasanly N.M., Yavadov B.M., Tagirov V.I., Efendiev Sh.M. Mixed one- and two-mode behaviour of optical phonons in $\text{TlGaS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ and $\text{TlInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ layer solid solutions // *Phys. Status Solidi B*. 1979. V. 91. K1–K3.
41. Golubev L.V.; Vodopyanov L.K.; Allakhverdiev, K.R.; Sardarly R.M. Phonon-spectrum of the $\text{TlInSe}_{2x}\text{S}_{2(1-x)}$ solid-solution system single-crystals // *Sov. Phys. Solid State*. 1980. V. 22. № 8. P. 2529-2531.
42. Nurov Sh., Burlakov V.M., Vinogradov E.A., Gasanly N.M., Dzhavadov B.M. Vibrational spectra of TlInS_2 , $\text{TlIn}_{0.95}\text{Ga}_{0.05}\text{S}_2$ and $\text{TlIn}(\text{S}_{0.8}\text{Se}_{0.2})_2$ crystals in the vicinity of phase transitions // *Phys. St. Sol. (b)*. 1986. V. 137. P. 21-32.
43. Dieulesaint E. and Royer D. *Elastic Waves in Solids: Applications to Signal Processing*. 1980. John Wiley, New York and Chichester – 511 p.
44. Martynyuk-Lototska I., Trach I., Kokhan O., Vlokh R. Efficient acousto-optic crystal TlInS_2 : acoustic and elastic anisotropy // *Applied Optics*. 2017. V. 56. P. 3179-3184.
45. Qasrawi A., Gasanly N. Optical properties of TlInS_2 layered single crystals near the absorption edge // *J. Mater. Sci*. 2006. V. 41. P. 3569–3572.
46. Mustafaeva S.N., Asadov M.M., Qahramanov K.Sh. Frequency-dependent dielectric coefficients of TlInS_2 amorphous films // *Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron*. 2007. V. 10. № 2. P. 58-61.
47. El-Nahass M.M., Zeyada H.M., El-Ghamaz N.A., El-Ghandour Shetiwy A. Particle size reduction of thallium indium disulphide nanostructured thin films due to post annealing // *Optik*. 2018. V. 171. P. 580-588.
48. El-Ghandoura A., El-Ghamaza N., El-Nahassc M., Zeyadab. Temperature and frequency dependence outline of DC electrical conductivity, dielectric constants, and AC electrical conductivity in nanostructured TlInS_2 thin films // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. 2019. V. 105. P. 13-18.

49. Guler I., Gasanly N. Structural and optical properties of thermally annealed thallium indium disulfide thin films // *Thin Solid Films*. 2020. V. 704. № 137985 (5 p.).
50. Mamedov N., Wakita K., Akita S., Nakayama Y. 1D-TlInSe₂: Band structure, dielectric function and nanorods // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. No. 1B. P. 709–714.
51. Mamedov N., Wakita K., Ashida A., Matsui T., Morii K. Super thermoelectric power of one-dimensional TlInSe₂ // *Thin Solid Films*. 2006. V. 499. P. 275–278.
52. Al-Ghamdi S.A., Darwish A.A.A., Hamdalla T.A., Azahrani A.O.M., Khasim S., Qashou S.I., Abd El-Rahman K.F. Preparation of TlInSe₂ thin films using substrate temperature: characterization, optical and electrical properties // *Opt. Mater.* 2022. V. 129. № 112514.
53. Al-Harbi F. F., Darwish A.A.A., Hamdalla T.A., Abd El-Rahman K.F.. Structural analysis, dielectric relaxation, and AC electrical conductivity in TlInSe₂ thin films as a function of temperature and frequency // *Appl. Phys. A*. 2022. V. 128. №. 622 (8 p.).
54. Isik M., Karatay A., Gasanly N.M. Structural and optical characteristics of thermally evaporated TlGaSe₂ thin films // *Opt. Mater.* 2022. V.124. № 112018. (5 p.).
55. Ünlü B.A., Karatay A., Yildiz E.A., Dinçbay T., Ünver H., Gasanly N., Elmali A. Defect assisted nonlinear absorption and optical limiting in amorphous TlGaS_{2(1-x)}Se_{2(x)} ($0 \leq x \leq 1$) chalcogenide thin films // *J. Luminesc.* 2022. V. 241. № 118540.
56. Ünlü B.A., Karatay A., Yüksek M., Ünver H., Gasanly N., Elmali A. The effect of Ga/In ratio and annealing temperature on the nonlinear absorption behaviors in amorphous TlGa_xIn_(1-x)S₂ ($0 \leq x \leq 1$) chalcogenide thin films // *Opt. Laser Technol.* 2020. V. 128, № 106230 (6 p.).

57. Azhniuk Yu.M., Solonenko D., Sheremet E., Dzhagan V.M., Loya V.Yu., Grytsyshche I.V., Schulze S., Hietschold M., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Formation of CdSe nanocrystals in Cd-doped thin arsenic selenide films under laser irradiation // *Thin Solid Films*. 2018. V. 651. P. 163-169.
58. Azhniuk Yu.M., Solonenko D., Dzhagan V.M., Mukherjee A., Loya V.Y., Grytsyshche I. V., Lopushansky V.V., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Laser-induced formation of CdS crystallites in Cd-doped amorphous arsenic sulfide thin films // *Phys. Status Solidi B*. 2019. V. 256. № 2. No 1800298 (10 p.).
59. Azhniuk Yu., Dzhagan V.M., Solonenko D., Loya V., Grytsyshche I., Lopushansky V., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. In-doped As_2Se_3 thin films studied by Raman and X-ray photoelectron spectroscopies // *Applied Surface Science*. 2019. V. 471. P. 943–949.
60. Azhniuk Yu., Solonenko D., Sheremet E., Dzhagan V.M., Loya V., Grytsyshche I., Schulze S., Hietschold M., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Structural and optical study of Zn-doped As_2Se_3 thin films: Evidence for photoinduced formation of ZnSe nanocrystallites // *AIP Advances*. 2019. V. 9. № 6. № 065212 (13 p.)
61. Azhniuk Yu., Hasynets St., Lopushansky V., Kryshenik V., Solomon A.M., Gomonnai A. Raman study of photoinduced crystallization of SnS_2 in $As_2S_3:Sn$ glasses // *Vibration Spectroscopy*. 2023. V. 128. № 9. №103583 (7 p.).
62. Azhniuk Yu., Lopushansky V., Hasynets St., Kryshenik V., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Photoinduced transformations in $(As_{1-x}Bi_x)_2S_3$ glass observed by Raman spectroscopy // *Journal of Raman Spectroscopy*. 2024. DOI: 10.1002/jrs.6658 (12 p).
63. Azhniuk Yu.M., Stoyka V., Petryshynets I., Rubish V.M., Guranich O.G., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. SbSI nanocrystal formation in As–Sb–S–I glass under laser beam // *Materials Research Bulletin*. 2012. V. 47. № 6. P. 1520-1522.
64. Azhniuk Yu.M., Bhandiwad P., Rubish V.M., Guranich P.P., Guranich O.G., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Photoinduced changes in the structure of As_2S_3 -

- based SbSI nanocrystal-containing composites studied by Raman spectroscopy // *Ferroelectrics*. 2011. V. 416. № 1. P. 113–118.
65. Byer R. L., Rwundy C.B. Pyroelectric coefficient direct measurement technique and application sec response time detector // *Ferroelectrics*. 1972. V. 3, № 2-4. P.333–338.
66. Shaulov A., Bell M.I., Smith W.A. Direct measurement of piroelectric figures of merit of proper and improper ferroelectrics // *J. Appl. Phys.* 1979. V. 50. № 7. P.4913–4919.
67. Новикова С. И. Тепловое расширение твёрдых тел, М.: Наука, 1974. -291 с.
68. Papadakis E. Ultrasonic phase velocity by the pulse-echo-overlap method incorporating diffraction phase corrections // *J. Acoust. Soc. Am.* 1967. V. 42. P. 1045-1051.
69. Vlokh R., Martynyuk-Lototska I., Roman I., Gomonnai O., Kryvyy T., Mys O. Acoustic and Elastic Anisotropies of Acoustooptic Tl_3PSe_4 Crystals // *Acta Acustica United with Acustica*. 2018. V. 104. № 6. P. 956-962.
70. Adamenko D., Adamiv V., Klymiv I., Vlokh R. Kerr and Faraday effects in borate glasses // *Ukr. J. Phys. Opt.* 2011. V. 12. №1. P. 1-9.
71. Adamenko D., Pogodin A., Vasylykiv Y., Martynyuk-Lototska I., Vlokh R. Manifestations of the polytype structure of β - $TlInS_2$ crystals in their optical anisotropy parameters // *Ukr. J. Phys. Opt.*, 2019. V. 20. №4. P. 151-158.
72. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // *Phys. Rev.* 1964. V. 136. P. B864– B871.
73. Kohn W.; Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // *Physical Review*. 1965. V. 140 (4A): A1133–A1138.
74. Perdew J.P., Zunger A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems // *Phys. Rev. B*. 1981. V. 23. P. 5048-5079.
75. Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple // *Phys. Rev. Lett.* 1996. V. 77. P. 3865-3868.

76. Anisimov V.I., Aryasetiawan F., Lichtenstein A.I. First-principles calculations of the electronic structure and spectra of strongly correlated systems: the LDA+U method // *J. Phys.: Condens. Matter*. 1997. V. 9. P. 767 – 808.
77. Morales-García Á., Valero F., Illas R. An empirical, yet practical way to predict the band gap in solids by using density functional band structure calculations // *J. Phys. Chem. C*. 2017. V. 121. № 43. P. 18862–18866.
78. Ishihara S., Egami T., Tachiki M. Enhancement of the electron-lattice interaction due to strong electron correlation // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 49. P. 8944-8954.
79. Ortman F., Bechstedt F., Schmidt W.G. Semiempirical van der Waals correction to the density functional description of solids and molecular structures // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 73. P. 205101.
80. Tkatchenko A., Scheffler M. Accurate molecular van der waals interactions from ground-state electron density and free-atom reference data // *Phys. Rev. Lett*. 2009. V. 102. № 073005 (4 p.).
81. Grimme S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction // *Journal of Computational Chemistry*. 2006. V. 27. №. 15. P. 1787-1799.
82. 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 characterisation of sulphur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ single crystals // *J. Crystal Growth*. 2013. V. 367. No. 1. P. 35-41.
83. Martynyuk-Lototska I., Mys O., Say A., Trach I., Adamenko D., Gomonnai O.O., Roman I., Vlokh R. Anisotropy of acoustic and thermal expansion properties of TlInSe_2 crystals // *Phase Transitions*. 2019. V. 92. №1. P. 23-35.
84. Say A., Adamenko D., Gomonnai O., Roman I., Martynyuk-Lototska I., Vlokh R. Anisotropy of thermal expansion of TlGaSe_2 crystals // *Phase Transitions*. 2019. V. 92. P. 824-830.

85. Vlokh R., Martynyuk-Lototska I., Roman I., Gomonnai O., Kryvyy T., Mys O. Acoustic and Elastic Anisotropies of Acoustooptic Tl_3PSe_4 Crystals // *Acta Acustica United with Acustica*. 2018. V. 104. № 6. P. 956-962.
86. Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Rubish V.M., Zahn D.R.T. Micro-Raman study of TlInS_2 nanocrystal formation in Tl-In-As-S glass under laser annealing // *Proc. Int. Conf. Nanomeeting 2017: Physics, Chemistry and Applications of nanostructures: Reviews and Short Notes* (Minsk, Belarus, 30 May – 2 June 2017), ed. by V.E. Borisenko, S.V. Gaponenko, V.S. Gurin, C.H. Kam. – P. 145–148.
87. Патент № 106518 С2 Україна: МПК Н 01 L 41/18. Сегнетоелектричний матеріал / Риган, М.Ю., Росул, Р.Р., Гуранич, О.Г., Гомоннай, О.В., Гомоннай, О.О., Рубіш, В.М., Штець, П.П., Соломон, А.М. Заявлено 07.09.2012. Опубліковано 10.09.2014 р. Бюл. № 17.
88. Rigan M.Yu., Solomon A.M., Gasinets S.M., Rosul R.R., Perevusnyk V.P., Gomonnai O.O., Pisak R.P., Yasinko T.I., Opachko I.I., Shpirko G.N. Glassforming and glasses cristallization in $\text{As}_2\text{S}_3 - \text{TlInS}_2$, $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{TlInSe}_2$, $\text{As}_2\text{Se}_3 - \text{TlGaSe}_2$ systems // *International Meeting. Clusters and Nanostructured materials (CNM – 3).*–Uzhgorod, Ukraine.– 14 – 17 October, 2012.–P.193
89. Azhniuk Y.M., Gomonnai A.V., Rubish V.M., Rigan M.Y., Solomon A.M., Gomonnai O.O., Guranich O.G. , Zahn D.R.T. In situ Raman observation of laser-induced formation of TlInSe_2 crystallites in Tl-In-As-Se glass // *J. Phys. Chem. Solids*. 2013. V. 74. P. 1452-1458.
90. Gomonnai A.V., Azhniuk Yu.M., Rubish V.M., Rigan M.Yu., Gomonnai O.O. , Guranich O.G. , Zahn D.R.T. *In situ* Raman study of TlInSe_2 nanocrystallites formed in Tl-In-As-Se glass under laser beam annealing // *2nd Int. Research and Practice Conf. "Nanotechnology and Nanomaterials"* (27–30 August 2014, Lviv, Ukraine). – P.159.

91. Azhniuk Yu.M., Villabona A., Gomonnai A.V., Rubish V.M., Marjan V.M., Gomonnai O.O., Zahn D.R.T. Raman and AFM studies of $(As_2S_3)_{0.45}(SbSI)_{0.55}$ thin films and bulk glass // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2014. V. 396–397. P. 36–40.
92. Rubish V.M., Maryan V.M., Gorina o.V., Lytvyn P.M., Gomonnai O.O., Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V. Termocrystalisation of $(As_2Se_3)_{45}(SbSI)_{55}$ amorphous films // Summer school and 2nd International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials", 27-30 August 2014, Lviv, Ukraine. – P.388.
93. Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V., Gomonnai O.O., Hasynets S.M., Kováč F., Lopushansky V.V., Petryshynets I., Rubish V.M., Zahn D.R.T. Annealing-induced formation of $Sn_2P_2S_6$ crystallites in As_2S_3 -based glass matrix // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2015. V. 18, N 3. P. 248-254.
94. Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Babuka T., Loya V.Y., Voynarovych I.M. Laser-induced transformations in thermally evaporated thin $TlInSe_2$ films studied by Raman spectroscopy // *Ukrainian Journal of Physics*. 2023. V. 68. No. 12. P. 816-821.
95. Azhniuk Y.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Babuka T., Loya V.Y., Voynarovych I.M. Raman study of thin $TlInS_2$ films prepared by thermal evaporation // *Materials XIX International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems (Ivano-Frankivsk, October 09-14, 2023)*. P. 102.
96. Kashida S., Kobayashi Y. X-ray study of the incommensurate phase of $TlInS_2$ // *Journal of Physics: Condensed Matter*. 1999. V. 11. № 4. P. 1027-1035.
97. Gololobov Y., Borovoy N., Isayenko G., Polovina A. Ferroelectric phases in the polytypes of $TlInS_2$ ternary compound // *Phys. Status Solidi C*. 2009. V. 6. P. 989-992.

98. Алекперов О.З., Наджафов А.И. Аномалии диэлектрической проницаемости в политапах моноклинной модификации TlInS_2 // Неорганические материалы. 2004. Т. 40. № 12. С. 1423-1426.
99. Bragg, W.H.; Bragg, W.L. The Reflexion of X-rays by Crystals // Proc. R. Soc. Lond. A. 1913. V. 88 (605). P. 428–438.
100. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Sznajder M., Zahn D.R.T. Electronic and optical properties of the TlInS_2 crystal: theoretical and experimental studies // Acta Physica Polonica A. 2019. V. 136. P. 640-644.
101. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Sznajder M. Electronic and optical properties of the TlInS_2 crystal: theoretical and experimental study // 48 th International school & conference on the physics of semiconductors. (8-14 June 2019, Szczyrk, Poland). ThB21
102. Halias M., Anagnostopoulos A., Kambas K., Spyridelis J. On the non-linear properties of TlInX_2 ($X = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$) ternary compounds // Physica B. 1989. V. 160. pp. 154-160.
103. Halias M., Anagnostopoulos A., Kambas K., Spyridelis J. Electrical and optical properties of as-grown TlInS_2 , TlGaSe_2 and TlGaS_2 single crystals// Mat. Res. Bull. 1992. V. 27. P. 25-38.
104. Gasanly N. Band gap and refractive index tenability in thallium based layered mixed crystals // Journal of Applied Physics. 2015. V. 118. P. 035701-1 - 035701-4.
105. Cococcioni M., de Gironcoli S. Linear response approach to the parameters in the LDA + U method // Phys. Rev B. 2005. V. 71. P. 35105-35120
106. Giannozzi P., Baroni St., Bonini N., Calandra M., Car R., Cavazzoni C., Ceresoli D., Chiarotti G.L., Cococcioni M., Dabo I. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials // J. Phys. Condens. Matter. 2009. V. 21. №39. № 395502 (36 p.).
107. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism // Phys. Rev. B. 1990. V. 41. P. 8412-8417.

108. Kharkhalis L.Yu., Glukhov K.E., Babuka T., Liakh M.V Band structures and optical properties related to substitutional impurities in TlGaSe₂ layered crystals: first-principles study // *Phase Transitions*, 2019. Vol. 92. № 5. P. 451-460.
109. Read A.J., Needs R.J. Calculation of optical matrix elements with nonlocal pseudopotentials // *Phys. Rev. B*. 1991. V. 44. № 23. P. 13071-13073.
110. Palik E.D. *Handbook of Optical Constants of Solids*. 1985. Academic Press, Orlando. – 985 p.
111. Gasanly N. Refractive index and oscillator parameters in TlGaS₂, TlGaSe₂ and TlInS₂ layered crystals // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. 2011.V. 13. Iss. 1. P. 49-52.
112. El-Nahass M. M., Sallam M. M., Abd Al-Wahaba A. H. S. Optical and Photoelectric Properties of TlInS₂ Layered Single Crystals // *Curr. Appl. Phys.* 2009. V. 9. № 2. P. 311–316.
113. Kalomiros J.A., Anagnostopoulos A., Excitonic and other interband transitions in TlInS₂ single crystals // *Phys. Rev. B*. 1994. V. 50. №11. P. 7488–7494.
114. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Makowska-Janusik M. Theoretical and experimental studies of electronic and optical properties of layered TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂ ferroelectric crystal // *Integrated Ferroelectrics*. 2021. V. 220. P.18-29.
115. Babuka T., Makowska-Janusik M., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai O.O., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Comparative study of structural and vibrational stability of layered TlInS₂ and TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂ ferroelectric crystals // *XXII International seminar on physics and chemistry of solids (ISPCS'20)*. (17-19 June 2020, Lviv, Ukraine). P. 79.
116. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T., Makowska-Janusik M. Effect of Se-content doping on electronic, dynamical and mechanical properties of TlInS₂ layered crystal // *Int. Conf.*

- "Clusters and nanostructured materials (CNM'6)". (5-9 October 2020, Uzhgorod-Vodograj, Ukraine). P. 184-185.
117. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T., Makowska-Janusik M. Electronic and vibrational properties of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystal: theoretical and experimental study // International conference "Functional materials and nanotechnologies". (23-26 November 2020, Vilnius, Lithuania). P. 177.
118. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // *Phys. Rev. B*. 1977. V. 13. № 12. P. 5188–5192.
119. Глосарій термінів з хімії // Й.Опейда, О.Швайка. Ін-т фізико-органічної хімії та вуглехімії ім. Л.М.Литвиненка НАН України, Донецький національний університет — Донецьк: «Вебер», 2008. — 758 с.
120. Pankove J.I. *Optical Processes in Semiconductors* // New Jersey: Prentice-Hall, 1971.— 422 p.
121. Gomonnai O., Gordan O., Guranich P., Huranich P., Slivka A., Gomonnai A., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies and temperature behaviour of the dielectric function of TlInS_2 single crystal // *Journal of Nano- and Electronic Physics*. 2017. V. 9. No 5. No 05025 (6 p.).
122. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Slivka A.G., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Temperature-dependent dielectric functions and interband critical points of sulfur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ layered solid solution crystals // *Applied Surface Science*. 2017. V. 424. P. 383-388.
123. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranich P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies and temperature behaviour of dielectric function spectra in quasitwodimensional TlInS_2 single crystal // *Abstr. Int. conf. on semiconductor nanostructures for optoelectronics and biosensing*. (22-25 May 2016, Rzeszow, Poland). P. 78.
124. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions at

- different temperatures // 18th Int. conf. on solid films and surfaces (ICSFS-18). (28 August-2 September 2016, Chemnitz, Germany). P. 286.
125. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranich P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$ layered crystal at different temperatures // VII Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (30 травня - 03 червня 2016, м.Одеса). P. 136.
126. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranich P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies and interband optical transitions of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ ferroelectric at different temperatures // IX International conference topical problems of semiconductor physics. (16-20 May 2016, Truskavets, Ukraine). P. 180.
127. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Dielectric function spectra and interband optical transitions in $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystal at different temperatures // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. (26-30 вересня 2016, м. Дніпро). P. 111-112.
128. Mamedov N., Shim Y., Yamamoto N. Polarized transmission intensity studies of off-zone-center incommensurate semiconductors-ferroelectrics TlMeX_2 // Jpn. J. Appl. Phys. 2002. V. 41. P.7254–7259.
129. Say A., Martynyuk-Lototska I., Mys O., Adamenko D., Kostyrko M., Gomonnai O., Vlokh R. Temperature dependences of optical indicatrix and thermal expansion parameters of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions ($x = 0, 0.02$ and 0.06) // Ukr. J. Phys. Opt. 2020. V. 21. P. 57-64.
130. Shim Y., Okada W., Wakita K., Mamedov N. Refractive indices of layered semiconductor ferroelectrics TlInS_2 , TlGaS_2 , and TlGaSe_2 from ellipsometric measurements limited to only layer-plane surfaces// J. Appl. Phys. 2007. V. 102. P. 083537-1–083537-4.

131. Savitzky A., Golay M.J.E. Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures // *Anal. Chem.* 1964. V. 36. № 8. P. 1627–1639.
132. Adamenko D., Krupych O., Kostyrko M., Gomonnai O., Gomonnai A., Vlokh R. Faraday effect in $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions ($x = 0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15$ and 0.25) // *Ukr. J. Phys. Opt.* 2020. V. 21. № 4. P. 178-183.
133. Adamenko D, Vasylykiv Y, Pogodin A, Kokhan O and Vlokh R, 2017. Faraday effect in TlInS_2 crystals // *Ukr. J. Phys. Opt.* 2017. V.18. P. 197–200.
134. Babuka T., Gomonnai O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Makowska-Janusik M. The first principle study of substitutional impurities' effect on elastic properties of TlInS_2 layered crystal // *Low Temperature Physics.* 2022. Vol. 48. No. 1. P. 57-63
135. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D. R. T. Theoretical and experimental studies of vibrational properties of layered TlInS_2 ferroelectric crystals. VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems, Uzhhorod, 29-30 October, 2019, p. Abstr. P. 59
136. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Ludemann M., Zahn D.R.T. Physical properties of solid solution of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ crystals: theoretical and experimental study // XXIV Galyna Puchkovska International School-Seminar „Spectroscopy of Molecules and Crystals”. Odessa, Ukraine 25–30 August 2019 p. Abstr. P. 65.
137. Babuka T., Makowska-Janusik M., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai O.O., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Comparative study of structural and vibrational stability of layered TlInS_2 and $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ ferroelectric crystals // XXII International seminar on physics and chemistry of solids (ISPCS'20). (17-19 June 2020, Lviv, Ukraine). P. 79
138. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Roman I.Yu., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Low-temperature Raman studies of sulfur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ single crystals // *Vibrational Spectroscopy.* 2018. V. 97. P. 114-118.

139. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Roman I.Yu., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Temperature dependence of Raman-active modes of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ single crystals // Ukrainian Journal of Physics. 2019. V. 64. P. 173-178.
140. Gomonnai O., Ludemann M., Gomonnai A., Roman I., Slivka A., Zahn D.R.T. Temperature-dependent Raman studies of layered $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) single crystals // Materials of International scientific and technical conference "Laser technologies. Lasers and their application LTLA-2019. (11- 13 June 2019, Truskavets, Ukraine). P. 19-21.
141. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Guranich P.P., Roman I.Yu., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Low-temperature Raman studies of sulfur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ single crystals. VIII Ukrainian scientific conference on physics of semiconductors (USCPS-8). (2-4 October 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 166.
142. Gasanly N.M. Effect of temperature and isomorphic atom substitution on the optical absorption edge of $\text{TlInS}_{2x}\text{Se}_{2(1-x)}$ mixed crystals ($0.25 \leq x \leq 1$) // Crystal Research and Technology. 2010. V. 45. № 5. P. 525-528.
143. Gasanly N.M., Goncharov A.F., Dzhavadov B.M., Melnik N.N., Tagirov V.I., Vinogradov E.A. Optical phonons in layer TlInSe_2 single crystals Phys. Status Solidi B. 1979. V. 92. K139-K142.
144. Поплавко Ю.М. Фізика твердого тіла: підручник. В 2-х томах // Київ: КПІ ім. Ігоря Сікорського, Вид-во «Політехніка», 2017. – Том 1: Структура, квазічастинки, метали, магнетики. – 415 с.
145. Adamenko D., Pogodin A., Gomonnai O.O., Say A., Mys O., Vasylyuk Yu, Martynyuk-Lototska I., Vlokh R. Anisotropy of acoustic, thermal expansion and optical properties of $\beta\text{-TlInS}_2$, TlInSe_2 and TlGaSe_2 crystals. VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems, Uzhhorod, 29-30 October, 2019, p. Abstr. P. 24
146. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Vasylyuk Y., Kryvyi T., Say A., Gomonnai O., Kokhan O., Vlokh R. Critical behavior and acoustic, elastic and dilatometric

- anisotropy of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ crystals // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 74.
147. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Kokhan O., Gomonnai O., Kryvyi T., Vlokh R. Anisotropy of acoustic, piezo-, elasto- and acousto-optic properties of Tl_3AsS_4 and Ta_3PSe_4 crystals. V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 31.
 148. Suleymanov R., Seyidov M., Salayev F. Elastic properties of layered crystals TlInS_2 and TlGaSe_2 // *Fizika Tverdogo Tela*. 1991. V. 33. P. 1797-1800 .
 149. Allahverdiev K., Hashimzade F., Huseinova D., Nizametdinova M., Orudzhev G., Ulubey A., Kir M. Lattice dynamics of ferroelectric TlInS_2 crystal // *Can. J. Phys.* 2012. V. 90. P. 407-412.
 150. Chandrasekar S., Santhanam S. A calculation of the bulk modulus of polycrystalline materials // *J. Mater. Sci.* 1989. V. 24. № 12. P. 4265–4267
 151. Pugh S. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals // *Philos. Mag.* 1954. V. 45. № 367. P. 823–843.
 152. Voigt W. *Lehrbuch der kristallphysik: mit ausschluss der kristalloptik*. Teubner Verlag, 1928. Leipzig. – 978 p.
 153. Fritz I.J., Isaacs T.J., Gottlieb M., Morosin B. Structure and soft mode behavior of two chalcogenide crystals // *Solid State Commun.* 1978. V. 27. P. 535–539.
 154. Gottlieb M., Isaacs T.J., Feichtner J.D., Roland G.W. Acoustooptic properties of some chalcogenide crystals // *J. Appl. Phys.* 1974. V. 45. P. 5145–5151
 155. Роман И.Ю. Получение и исследование физико-химических свойств тройных халькогенидов таллия типа $\text{Tl}_3\text{B}^{\text{VI}}\text{C}^{\text{VI}}_4$, где B–P, As; C^{VI} –S, Se. Автореферат дисс. канд. хим. наук, Москва, 1983. – С. 19.
 156. Головей М.И., Роман И.Ю., Некрасова И.М., Мудрый В.В., Личинда П.И. Способ получения халькогенидов сложного состава. А.С. СССР №1090032 от 26 мая 1983 г.

157. Alkire R.W., Larson A.C., Vergamini P.J., Morosin, B. The structures of trithallium tetraselenophosphate and trithallium tetrathioarsenate at 65 K. *Acta Cryst. C*. 1985 V. 41. №12. P. 1709–1714.
158. Singh N.B., Hopkins R. H., Mazelsky R., Gottlieb M. Growth and characterization of Tl_3PSe_4 single crystals // *Materials for infrared detectors and sources*. Proceedings of the Symposium, Boston, MA, Dec. 1-5, 1986 (A88-35701 14-76). Pittsburgh, PA, Materials Research Society. 1987. P. 119-126.
159. Martynyuk-Lototska I., Kushnirevych M., Zapeka B., Krupych O., Kokhan O., Pogodin A., Peresh E., Mys O., Vlokh R. Acoustic anisotropy of acoustooptic Tl_3AsS_4 crystals // *Appl. Opt.* 2015. V. 54. P. 1302–1308.
160. Isaacs T.J., Gottlieb M., Feichtner J.D. Optoacoustic properties of thallium phosphorous selenide, Tl_3PSe_4 // *Appl. Phys. Lett.* 1974. V. 24. P. 107–109.
161. Ohmachi Y., Uchida N., Niizeki N. Acoustic wave propagation in TeO_2 single crystals // *J. Acoust. Soc. Amer.* 1972. V. 51. P. 164–168.
162. Gomonnai O.O., Ludemann M., Roman I.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Temperature-dependent Raman studies of layered $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ ($0 \leq x \leq 0.25$) single crystals // VIII International seminar "Properties of ferroelectric and superionic systems". Programme and abstracts. (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine). P. 30-31.
163. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Roman I. Yu., Guranich P.P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Temperature dependence of Raman-active modes of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ single crystal // *Clusters and nanostructured materials (CNM'5)*. (22-26 October 2018, Uzhgorod, Ukraine). P. 132.
164. Abay B., Güder H.S., Efeoğlu H., Yoğurtçu Y.K. Influence of temperature and phase transitions on the Urbach's tails of absorption spectra for TlInS_2 single crystals // *J. Appl. Phys.* 1998. V. 84. No 7. P.3872-3879.
165. Gasanly N.M., Mavrin B.N., Sterin K.E., Tagirov V.I., Khalafov Z.D. Raman study of layer TlGaS_2 , $\beta\text{-TlInS}_2$ and TlGaSe_2 single crystals // *Phys. Status Solidi B*. 1978. V.86. K49–K53.

166. Henkel W., Hochheimer H.D., Carlone C., Werner A., Ves S., Schnering H.V. High-pressure Raman study of the ternary chalcogenides TlGaS_2 , TlGaSe_2 , TlInS_2 , and TlInSe_2 // *Phys.Rev. B*. 1982. V. 26. P. 3211-3221.
167. Isik M., Gasanly N.M., Korkmaz F. Multiphonon absorption processes in layered structured TlGaS_2 , TlInS_2 and TlGaSe_2 single crystals // *Phys. B: Cond. Matter*. 2013. V. 421. P. 50-52.
168. Paucar R., Harada K., Matsumoto R., Wakita K., Shim Y.G., Alekperov O., Mamedov N. Phase transition and Raman-active modes in TlInS_2 // *Phys. Status Solidi C*. 2013. V. 10. P. 1132–1135.
169. Paucar R., Shim Y.G., Wakita K., Alekperov O., Mamedov N. Temperature dependence of low-frequency optical phonons in TlInS_2 // *Phys. Status Solidi C*. 2015. V. 12. P. 826–829.
170. Paucar R., Shim Y.G., Wakita K., Alekperov O., Mamedov N. Temperature dependence of low-frequency polarized Raman scattering spectra in TlInS_2 // *Phys. Status Solidi C*. 2017. V.14. № 1600214-4 p.
171. Gasanly N.M., Özkan H., Aydinli A., Yilmaz I. Temperature dependence of the Raman active phonon frequencies in indium sulfide // *Sol. State Commun*. 1999. V.110. P. 231-236.
172. 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 $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystal in the compositional range $0 \leq x \leq 0.15$ // *Phase Transitions*. 2019. V. 92. P. 508-516.
173. Adamenko D., Say A., Martynyuk-Lototska I., Mys O., Kostyrko M., Gomonnai O.O., Gomonnai A.V., Vlokh R. (x, T) -phase diagram of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 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*. 2020. V. 93, P. 935-944.
174. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Rigan M.Yu., Rubish V.M., Guranich O.G., Gomonnai A.V. Dielectric properties of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$

- polycrystals near phase transitions // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. 2012. V.15, No. 1. P. 35-37.
175. Гуранич П.П., Росул Р.Р., Гомоннай О.О., Сливка О.Г., Гомоннай О.В., Роман І.Ю. Піроелектричні властивості кристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$ при високих тисках // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2014. № 35. С. 57-60.
176. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Сливка О.Г., Хмара О.М., Гомоннай О.В., Роман І.Ю. Температурна та барична поведінка краю фундаментального поглинання монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$ // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2012. № 31. С. 23-28.
177. Гомоннай О.О., Гуранич П.П., Росул Р.Р., Сливка О.Г., Роман І.Ю., Риган М.Ю. Оптичні властивості сегнетоелектриків TlInS_2 в околі фазових переходів // *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*. 2010. Т. 1 (7). № 3. P.61-64.
178. Suleimanov R.A., Seidov M.Yu., Salaev M. F., Mikailov F.A. Model of sequential structural phase transitions in TlInS_2 layered crystal // *Fiz. Tverd. Tela*. 1993. № 35. P. 348–354.
179. Salaev F.M., Allakhverdiev K.R., Mikailov F.A. Dielectric properties and metastable states in ferroelectric TlInS_2 crystals // *Ferroelectrics*. 1992. V.131. P.163-167 .
180. Mikailov F.A., Basaran E., Mammadov T.G, Seyidov M.Y., Senturk E., Currat R. Dielectric susceptibility behaviour in the incommensurate phase of TlInS_2 // *Physica B*. 2003. V. 334. P. 13–20.
181. Mikailov F.A., Basaran E. and Senturk E. Improper and proper ferroelectric phase transitions in TlInS_2 layered crystal with incommensurate structure // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2001. V. 13. P. 727–733
182. Panich A.M., Mogilyansky D., Sardarly R.M. Phase transitions and incommensurability in the layered semiconductor TlInS_2 —an NMR study // *J. Phys.: Condens. Matter*. 2012. V. 24. №13. №135901 (5 p.)

183. Kurik M.V. Urbach rule (Review) // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1971.V.8. №1. P.9-30.
184. Say A., Martynyuk-Lototska I., Adamenko D., Pogodin A., Kokhan O., Vlokh R. Thermal expansion anisotropy of β -TlInS₂ crystals in the course of phase transitions // *Phase Transitions*. 2018. V. 91. P. 1-8
185. Guranich P.P., Rosul R.R., O.O. Gomonnai, Slivka A.G. Roman I.Yu., Gomonnai A.V. Ferroelasticity of TlInS₂ crystal // *Solid State Communications*. 2014. V. 106. No. 1. P. 21–24.
186. Guranich P.P., Rosul R.R., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Gomonnai A.V. Roman I.Yu. Domain structure of crystals TlInS₂ at high pressure // *Uzhhorod University Scientific Herald. Series Physics*. 2014. Issue 36. P. 77-80
187. Gomonnai O.O. Dielectric Properties and phase transformations of quasitwo-dimensional TlInS₂ crystals under pressure // *Kick-off Conference on pressure effects on materials*. (22-28 August 2010, Santa Barbara, California, USA). C. 28.
188. Harrison RJ, Redfern SAT, Street J.. The effect of transformation twins on the seismic-frequency mechanical properties of polycrystalline Ca_{1-x}Sr_xTiO₃ perovskite // *American Mineralogist*. 2003.V. 88.P.574–582.
189. Ishikawa M., Nakayama T., Wakita K., Shim Y.G., Mamedov N. First-principles study of giant thermoelectric power in incommensurate TlInSe₂ // *J. Appl. Phys.* 2018. V. 123. №161575.
190. Alekperov O.Z.O., Aljanov M.A.O., Kerimova E.M.A.G. Low-temperature phase transition in TlInSe₂ crystals // *Tr. J. Phys.* 1998. V. 22. P. 1053–1058.
191. Sapriel J. Domain-wall orientations in ferroelastics // *Phys Rev B*. 1975. V. 12. P. 5128–5140.
192. Товт В.О., Барчій І.Є., Федорчук А.О., П'ясецькі М., Кітик І.В., Соломон А.М., Погодін А.І. Взаємодія в системі TlInSe₂–Tl₄P₂Se₆. Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. Хімія. 2017. № 1 (37) С. 55–58.
193. Mimura K., Nogami T., Abe K., Wakita K., Arita M., Mamedov N., Orudzhev G., Namatame H., Taniguchi M., Taguchi Y. Temperature-dependent angle-

- resolved photoemission spectra of TlInSe_2 : manifestations of incommensurate and commensurate phases // *Japanese Journal of Applied Physics*. 2008. V. 47. № 10S. P. 8188-8192.
194. Hosokawa Sh., Kamimura K., Ikemoto H., Happo N., Mimura K., Hayashi K., Takahashi K., Wakita K., Mamedov N. Structural studies on TlInSe_2 thermoelectric material by X-ray fluorescence holography, XAFS, and X-ray diffraction // *Phys. Status Solidi B*. 2015. V. 252. No. 6. P. 1225–1229
195. Muller D., Hahn H. Zur structur des TlGaSe_2 // *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1978. B. 438. P. 258–272.
196. Range K. J., Maheberd G., Obenland S. Hochdruckphasen von TlAlSe_2 und TlGaSe_2 mit TlSe -Struktur // *Z. Naturf. B*. 1977. V.32. P. 1354-1355.
197. Borovoi N., Gololobov Y., Isaenko G., Stepanishchev N. Influence of polytypism on structural phase transformations in TlGaSe_2 crystals // *Phys. Solid State*. 2009. V. 51. P. 2367-2370.
198. Sheleg A., Shautsova V., Hurtavy V., Mustafaeva S., Kerimova E. Low-temperature X-ray studies of TlInS_2 , TlGaS_2 , and TlGaSe_2 single crystals // *J. Surf. Investig.* 2013. V. 7. P. 1052-1055,.
199. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Makowska-Janusik M. Comparative investigation of bulk and nanolayered properties of perspective TlInS_2 ferroelectric // 9th International Conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2021): Abstr. Book 9th International Conference. (Lviv, 25 – 27 August 2021). Kyiv: Inst. Phys. NASU, 2021. P. 180.
200. Алекперов Э.Ш., Назаров А.М. Формирование сверхструктуры в эпитаксиальных пленках $\text{TlIn}_{1-x}\text{Sn}_x\text{S}_2$ // *Journal of Radiation Researches*. 2018. V.5. No.2. P. 67-70.
201. Kolar J., Strizik L., Kohoutek T., Wagner T., Voyiatzis G.A., Chrissanthopoulos A., Yannopoulos S.N. Influence of thermal history on the

- photostructural changes in glassy $\text{As}_{15}\text{S}_{85}$ studied by Raman scattering and ab initio calculations // *J. Appl. Phys.* 2013. V. 114. № 203502.
202. Azhniuk Y.M., Lopushansky V.V., Loya V.Yu., Kryshenik V.M., Dzhagan V.M., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Raman study of laser-induced formation of II–VI nanocrystals in zinc-doped As–S(Se) films, *Appl. Nanosci.* 2020. V.10. P. 4831–4837.
203. Azhniuk Y.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Babuka T., Loya V.Y., Voynarovych I.M. Laser-induced transformations in thermally evaporated thin TlInSe_2 films studied by Raman spectroscopy // 9th International conference «Physics of disordered systems». (LVIV, UKRAINE, September 19-20, 2023). P. 47.
204. Azhniuk Yu., Solonenko D., Kryshenik V., Loya V., Lopushansky V., Mukherjee A., Gomonnai A., Zahn D.R.T. Flexoelectric and local heating effects on CdSe nanocrystals in amorphous As_2Se_3 films // *Materials Research Express.* 2019. V. 6. № 9. № 095913 (9 p.)
205. Landolt-Börnstein Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, Group III, Vol. 17 Semiconductors, Ed. by O. Madelung (Berlin: Springer, 1982). 642 p.
206. Mimura K., Wakita K., Arita M., Mamedov N., Orudzhev G., Taguchi Y., Ichikawa K, Namatame H., Taniguchi M. Angle-resolved photoemission study of quasi one-dimensional TlInSe_2 // *J. Electron Spectrosc. Related Phenom.* 2007. V. 156–158. P. 379–382.
207. Azhniuk Y.M., Gomonnai A.V., Solonenko D., Lopushansky V.V., Loya V. Y., Voynarovych I. M., Roman I. Y., Zahn D.R.T. Characterization of Ag–In–S films prepared by thermal evaporation // *Mater. Today Proc.* 2022. V. 62. Pt. 9. P. 5745–5748.
208. Azhniuk Y.M., Gomonnai A.V., Solonenko D., Loya V.Y., Voynarovych I.M., Lopushanska B.V., Roman I.Y., Lopushansky V.V., Zahn D.R.T. Raman and

- X-ray diffraction study of Ag–In–S polycrystals, films, and nanoparticles // *J. Mater. Res.* 2023. V. 38, No. 8. P. 2239–2250.
209. Guler I., Isik M., Gasanly N. Structural and optical properties of $(\text{TlInS}_2)_{0.75}(\text{TlInSe}_2)_{0.25}$ thin films deposited by thermal evaporation // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2023. V. 34. P. 177.
210. Kalkan N., Celik S., Bas H., Ozel A.E. Conduction mechanisms, molecular modelling and micro-Raman studies of TlInSe_2 chalcogenide crystal // *J. Optoelectron. Adv. Mater.* 2017. V. 19. P. 234–245.
211. Zirke J., Frahm G., Tausend A., Wobig D. Infrared and Raman studies of TlSe // *Phys. Status Solidi B.* 1976. V. 75. P. K149–K152.
212. Ozel A.E., Deger D., Celik S., Yakut S., Karabak B., Akyüz S., Ulutas K. Dielectric and Raman spectroscopy of TlSe thin films // *Physica B.* 2017. V. 527. P. 72–77.
213. Weszka J., Daniel Ph., Burian A., Burian A.M., Nguyen A.T. Raman scattering in In_2Se_3 and InSe_2 amorphous films // *J. Non-Cryst. Solids.* 2000. V. 265. P. 98–104.
214. Gasanly N. M., Goncharov A.F., Dzhavadov B.M., Melnik N.N., Tagirov V.J., Vinogradov E.A. Vibrational spectra of TlGaTe_2 , TlInTe_2 , and TlInSe_2 layer single crystals // *Phys. Status Solidi B.* 1980. V. 97. P. 367–377.
215. Lewandowska R., Bacewicz R., Filipowicz J., Paszkowicz W. Raman scattering in $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ crystals // *Mater. Res. Bull.* 2001. V. 36. P. 2577–2583.
216. Trunov M.L., Dub S.N., Nagy P.M., Kokenyesi S. Photoplasticity of As_2Se_3 films investigated with combined nanoindentation and AFM methods // *J. Phys. Chem. Solids.* 2007. V. 68, No. 5–6. P. 1062–1068.
217. Yannopoulos S.N., Trunov M.L. Photoplastic effects in chalcogenide glasses: A review // *Phys. Status Solidi B.* 2009. V. 246, No. 8. P. 1773–1785.
218. Trunov M.L., Lytvyn P.M., Nagy P.M., Dyachyns'ka O.M. Real-time atomic force microscopy imaging of photoinduced surface deformation in $\text{As}_x\text{Se}_{100-x}$ chalcogenide films // *Appl. Phys. Lett.* 2010. V. 96, No. 11. P. 111908.

219. Georgiev D.G., Boolchand P., Jackson K. A. Intrinsic nanoscale phase separation of bulk As_2S_3 glass // *Phil. Mag.* 2003. V. 83, No. 25. P. 2941–2953.
220. Tikhomirov V.K., Barj M., Turrell S., Kobelke J., Idrissi N., Bouazaoui M., Capoen B., Seddon A.B. Non-linear Raman effects and photodarkening in chalcogenide glass As_2S_3 // *Europhys. Lett.* 2006. V. 76. No. 2. P. 312–317.
221. Yannopoulos S. N., Andrikopoulos K. S., Kastrissios D. Th., Papatheodorou G. N. Origin of photoinduced defects in glassy As_2S_3 under band gap illumination studied by Raman scattering: A revisory approach // *Phys. Status Solidi B.* 2012. V. 249. No. 10. P. 2005–2012.
222. Allakhverdiev K.R., Safarov N.Yu., Nizametdinova M.A., Vinogradov E.A., Melnik N.N., Goncharov A.F., Subbotin S.I. The influence of hydrostatic pressure on Raman spectra of TIS and TlInSe_2 // *Sol. State Commun.* 1982. V. 42. No. 7. P. 485–488.
223. Nizametdinova M.A. Raman Spectrum of InTe and TlSe Single Crystals // *Phys. Status Solidi B.* 1980. V. 97. No. 1. P. K9–K12.
224. Milekhin A., Toropov A., Zahn D.R.T. Phonons in InAs quantum dot structures // *Phys. Status Solidi C.* 2009. V. 6. No. 9. P. 2033–2038.
225. Ikari T., Shigetomi S., Hashimoto K. Crystal Structure and Raman Spectra of InSe // *Phys. Status Solidi B.* 1982. V. 111. No. 2. P. 477–481.
226. Ashokan S., Jain K.P., Balkanski M., Julien C. Resonant Raman scattering in quasi-two-dimensional InSe near the M_0 and M_1 critical points // *Phys. Rev. B.* 1991. V. 44, No. 20. P. 11133–11142.
227. Kambas K., Julien C., Jouanne M., Likforman K., Guittard M. Raman Spectra of α - and γ - In_2Se_3 // *Phys. Status Solidi B.* 1984. V. 124. No. 2. P. K105–K108.
228. Kovanda V., Vlček Mir., Jain H. Structure of As–Se and As–P–Se glasses studied by Raman spectroscopy // *J. Non-Cryst. Solids.* 2003. V. 326–327. P. 88–92.

229. Yoshikawa Y., Shigeto Sh. A simple calibration method of anti-stokes–stokes Raman intensity ratios using the water spectrum for intracellular temperature measurements // *Applied Spectroscopy*. 2020. V. 74. № 10. P. 1295–1300.
230. Anderson A., Sanders A., Smith W. Raman spectra of selenium dioxide at low temperatures // *J. Raman Spectrosc.* 2000. V. 31. No. 5. P. 403–406.
231. Weszka J., Daniel Ph., Burian A., Burian A.M., Nguyen A.T. Raman scattering in In_2Se_3 and InSe_2 amorphous films // *J. Non-Crystal. Solids*. 2000. V. 265. No. 1–2. P. 98–104.
232. Yannopoulos S.N., Andrikopoulos K.S. Raman scattering study on structural and dynamical features of noncrystalline selenium // *J. Chem. Phys.* 2004. V. 121. No. 10. P. 4747–4758.
233. Renninger A.L., Averbach B.L. Crystalline structures of As_2Se_3 and As_4Se_4 // *Acta Cryst.* 1973. B 29. P. 1583–1589.
234. Smail E.J., Sheldrick G.M. Tetra-arsenic tetraselenide // *Acta Cryst.* 1973. B. 29. P. 2014–2016.
235. Goldstein P., Paton A. The crystal and molecular structure of tetrameric arsenic selenide, As_4Se_4 // *Acta Cryst.* 1974. V. 30. No. 4. P. 915–920.
236. Kolobov A.V., Tominaga J. *Metastability and Phase Change Phenomena*. – Berlin: Springer, 2012. – 284 p.
237. Ding L., Zhao D., Jain H., Xu Y., Wang S., Chen G. Structure of GeS_2 – SbSI glasses by Raman spectroscopy // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. No. 10. P. 2932–2934.
238. Ding L., Ren J., Jain H., Zhao D., Yang G., Chen G. Self-Reversible Photodarkening of the Mixed GeS_2 – SbSI Glasses // *J. Amer. Ceram. Soc.* 2011. V. 94. No. 6. P. 1657–1660.
239. Gupta P., Stone A., Woodward N., Dierolf V., Jain H. Laser fabrication of semiconducting ferroelectric single crystal SbSI features on chalcogenide glass // *Opt. Mater. Express*. 2011. V. 1. No. 4. P. 652–657.

240. Barj M., Mykaylo O.A., Kaynts D.I., Gorina O.V., Guranich O.G., Rubish V.M. Formation and structure of crystalline inclusions in As_2S_3 -SbSI and As_2Se_3 -SbSI systems glass matrices // *J. Non-Cryst. Solids*. 2011. V. 357, No. 11–13. P. 2232–2234.
241. Rubish V.M., Kozusenok O.V., Shtets P.P., Marjan V.M., Gera E.V., Tarnaj A.A. Crystallization study of $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ amorphous films by the optical method // *Semicond. Physics, Quantum Electron. & Optoelectron*. 2012. V. 15. No. 3. P. 294–297.
242. Nowak M., Mroczek P., Duka P., Kidawa A., Szperlich P., Grabowski A., Szala J., Moskal G. Using of textured polycrystalline SbSI in actuators // *Sensors and Actuators A*. 2009. V. 150. No. 2. P. 251–256.
243. Agrawal D.K., Perry C.H. The Raman spectrum of ferroelectric SbSI // *Solid State Commun*. 1970. V. 8. No. 4. P. 225–230.
244. Frumarová B., Bílková M., Frumar M., Repka M., Jedelský J. Thin films of Sb_2S_3 doped by Sm^{3+} ions // *J. Non-Cryst. Solids*. 2003. V. 326–327. P. 348–352.
245. Артамонов В.В., Бережинский Л.И., Валах М.Я., Круликовский Б.К., Лисица М.П. Колебательные спектры кристаллов SbI_3 и BiI_3 // *Физ. тверд. тела*. 1975. Т. 17. № 12. С. 3621–3624.
246. Туряница И.Д., Водопьянов Л.К., Рубиш В.М., Кенгерлинский Л.И., Добош М.В. Спектры комбинационного рассеяния и диэлектрические свойства стекол системы Sb-S-I // *Журн. прикладной спектроскопии*. 1985. Т. 44, № 5. С. 798–802.
247. Rubish V.M. Thermostimulated relaxation of SbSI glass structure // *J. Optoelectron. Adv. Mater*. 2001. V. 3. No. 4. P. 941–944.
248. Rubish V.M., Gasynets S.M, Gorina O.V., Guranich P.P., Makar L.I., Pisak R.P., Solomon A.M., Yasinko T.I. Thermoinduced formation of SbSI crystallites in As_2S_3 - Sb_2S_3 - SbI_3 glass matrix // *V Ukrainian-Polish-Lithuanian*

- Meeting on Physics of Ferroelectrics (UPLMF-V). Program & Abstracts (Uzhhorod, Ukraine, 18–20 September 2018) – P. 86.
249. Gasinets S.M., Gorina O.V., Horvat Yu.A., Rizak I.M., Solomon A.M., Shpyrko G.M., Bandurin Yu.A. Influence of low temperature annealing on crystallization processes in $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ glasses // Clusters and nanostructured materials (CNM'5), (Uzhgorod, Ukraine, 22-26 October 2018), Program and materials. – P. 130.
250. Toroń B., Nowak M., Kępińska M., Grabowski A., Szala J., Szperlich P., Malka I., Rzychoń T. A new heterostructures fabrication technique and properties of produced SbSI/Sb₂S₃ heterostructures // Optics and Lasers in Engineering. 2014. V. 55. P. 232–236.
251. Cho Y.W., Choi S.K., Vysochanskii Yu. M. Photovoltaic effect of Sn₂P₂S₆ crystal and ceramics // J. Mater. Res. 2001. V. 16. No. 11. P. 3317–3322.
252. Bourdon X., Prouzet E., Cajipe V.B. Room-temperature synthesis of Sn₂P₂S₆ // J. Solid State Chem. 1997. V. 129. No. 1. P. 157–159.
253. Bourdon X., Cajipe V.B. Soft-chemistry forms of Sn₂P₂S₆ and CuInP₂S₆ // J. Solid State Chem. 1998. V. 141. No. 1. P. 290–293.
254. Gomonnai A.V., Azhniuk Yu.M., Vysochanskii Yu.M., Kikineshi A.A., Kis-Varga M., Daroczy L., Prits I.P., Voynarovych I.M. Raman and x-ray diffraction studies of nanometric Sn₂P₂S₆ crystals // J. Phys.: Condens. Matter. 2003. V. 15. No. 37. P. 6381–6393.
255. Gasgnier M., Szwarc H., Petit A. Synthesis of ditin hexathiophosphate Sn₂P₂S₆ by low-energy ball-milling and monomode microwave // Mater. Res. Bull. 2003. V. 38. No. 13. P. 1681–1694.
256. Vysochanskii Yu.M., Janssen T., Currat R., Folk R., Banys J., Grigas J., Samulionis V. Phase transitions in ferroelectric phosphorous chalcogenide crystals. Vilnius University Publishing House, 2006, 453 p
- 257 Georgiev D.G., Boolchand P., Jackson K. A. Intrinsic nanoscale phase separation of bulk As₂S₃ glass // Phil. Mag. 2003. V. 83, No. 25. P. 2941–2953.

258. Chen P., Holbrook Ch., Boolchand P., Georgiev D. G., Jackson K. A., Micoulaut M. Intermediate phase, network demixing, boson and floppy modes, and compositional trends in glass transition temperatures of binary $\text{As}_x\text{S}_{1-x}$ system // *Phys. Rev. B.* – 2008. – V.78, No. 22. – P. 224208 (15 p).
259. Holomb R., Mitsa V., Petrachenkov O., Veres M., Stronski A., Vlček M. Comparison of structural transformations in bulk and as-evaporated optical media under action of polychromatic or photon-energy dependent monochromatic illumination // *Phys. Status Solidi C.* 2011. V. 8. No. 9. P. 2705–2708.
260. Koudelka L., Pisárčik M., Blinov L.N., Gutenev M.S., Vibrational spectra and structure of As–P–S glasses // *J. Non-Cryst. Solids* 1991. V. 134, No. 1–2. P. 86–93.

ДОДАТОК А**СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ****Статті в журналах першого квартиля (Q1) за класифікацією SCImago:**

1. Gomonnai, O.O., Gordan, O., Guranich, P.P., Slivka, A.G., Gomonnai, A.V., Zahn, D.R.T. (2017). Temperature-dependent dielectric functions and interband critical points of sulfur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ layered solid solution crystals. *Applied Surface Science*, 424 (3), 383-388. doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.01.228. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка експериментальних результатів, теоретичний аналіз та інтерпретація отриманих даних, написання статті).

2. Guranich, P.P., Rosul, R.R., Gomonnai, O.O., Slivka, A.G. Roman, I.Yu., Gomonnai, A.V. (2014). Ferroelasticity of TlInS_2 crystal. *Solid State Communication*, 184, 21–24. doi.org/10.1016/j.ssc.2013.12.034. (Особистий внесок: участь у обговоренні результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

3. Azhniuk, Yu.M., Villabona, A., Gomonnai, A.V., Rubish, V.M., Marjan, V.M., Gomonnai, O.O., Zahn, D.R.T. (2014). Raman and AFM studies of $(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.45}(\text{SbSI})_{0.55}$ thin films and bulk glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 396-397, 36-40. doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2014.04.015. (Особистий внесок: проведення досліджень раманівської спектроскопії та обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні експериментальних результатів, участь у написанні статті).

4. 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. (2013). Growth and characterisation of sulphur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 367 (1), P. 35-41. doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2013.01.008. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, обробка й аналіз та пояснення експериментальних результатів, участь у написанні статті).

Статті в журналах другого квартиля (Q2) за класифікацією SCImago:

5. Martynyuk-Lototska, I., Roman, I., Gomonnai, O., Kryvyu, T., Mys, O.,

Vlokh, R. (2018). Acoustic and elastic anisotropies of acoustooptic Tl_3PSe_4 crystals. *Acta Acustica united with Acustica*, 104 (6), 956-962. doi.org/10.3813/AAA.919261. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, участь у проведенні аналізу експериментальних результатів, участь у написанні статті).

6. Azhniuk, Yu.M., Gomonnai, A.V., Rubish, V.M., Rigan, M.Yu., Solomon, A.M., Gomonnai, O.O., Guranich, O.G., Petryshynets, I., Zahn, D.R.T. (2013). *In situ* Raman observation of laser-induced formation of TlInSe_2 crystallites in Tl-In-As-Se glass. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 74 (10). 1452-1458. doi.org/10.1016/j.jpics.2013.05.005). (Особистий внесок: проведення досліджень раманівської спектроскопії та обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні експериментальних результатів, участь у написанні статті).

Статті в журналах третього квартиля (Q3) за класифікацією SCImago:

7. Azhniuk, Yu.M., Gomonnai, A.V., Lopushansky, V.V., Gomonnai, O.O., Babuka, T., Loya, V.Y., Voynarovych, I.M. (2023). Laser-induced transformations in thermally evaporated thin TlInSe_2 films studied by Raman spectroscopy. *Ukrainian Journal of Physics*, 68 (12), 816-821. doi.org/10.15407/ujpe68.12.816. (Особистий внесок: проведення досліджень раманівської спектроскопії та обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні експериментальних результатів, участь у написанні статті).

8. Babuka, T., Gomonnai, O., Glukhov, K.E., Kharkhalis, L.Yu., Gomonnai, A.V., Makowska-Janusik, M. (2022). The first principle study of substitutional impurities' effect on elastic properties of TlInS_2 layered crystal. *Low Temperature Physics*, 48 (1), 57-63. doi.org/10.1063/10.0008965 (Особистий внесок: участь у проведенні теоретичних розрахунків, обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні результатів, участь у написанні статті).

9. Babuka, T., Gomonnai, O.O., Glukhov, K.E., Kharkhalis, L.Yu., Gomonnai, A.V., Makowska-Janusik, M. (2021). Theoretical and experimental studies of electronic and optical properties of layered $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ ferroelectric crystal. *Integrated Ferroelectrics*, 220, 18-29. doi.org/10.1080/10584587.2021.1921531 (Особистий

внесок: участь у проведенні теоретичних розрахунків, обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні результатів, участь у написанні статті).

10. Adamenko, D., Say, A., Martynyuk-Lototska, I., Mys, O., Kostyrko, M., Gomonnai, O.O., Gomonnai, A.V., Vlokh, R. (2020). (x, T) -phase diagram of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ 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*, 93 (9), 935-944. doi.org/10.1080/01411594.2020.1813292. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень та аналізу експериментальних результатів, участь у написанні статті).

11. Say, A., Martynyuk-Lototska, I., Mys, O., Adamenko, D., Kostyrko, M., Gomonnai, O., Vlokh, R. (2020). Temperature dependences of optical indicatrix and thermal expansion parameters of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions ($x = 0, 0.02$ and 0.06). *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 21 (2), 57-64. doi: 10.3116/16091833/21/2/57/2020. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, участь у проведенні експериментальних досліджень та аналізі експериментальних результатів, участь у написанні статті).

12. Adamenko, D., Krupych, O., Kostyrko, M., Gomonnai, O., Gomonnai, A., Vlokh, R. (2020). Faraday effect in $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions ($x = 0, 0.02, 0.06, 0.10, 0.15$ and 0.25). *Ukrainian Journal of Physical Optics*, 21 (4), 178-183. doi: 10.3116/16091833/21/4/178/2020. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, участь у аналізі експериментальних результатів, участь у написанні статті).

13. Babuka, T., Gomonnai, O.O., Glukhov, K.E., Kharkhalis, L.Yu., Sznajder, M., Zahn, D.R.T. (2019). Electronic and optical properties of the TlInS_2 crystal: theoretical and experimental studies. *Acta Physica Polonica A*, 136 (4), 640-644. doi: 10.12693/APhysPolA.136.640 (Особистий внесок: участь у проведенні теоретичних розрахунків, обробка результатів; участь у проведенні аналізу та поясненні результатів, участь у написанні статті).

14. Say, A., Adamenko, D., Gomonnai, O., Roman, I., Martynyuk-Lototska, I., Vlokh, R. (2019). Anisotropy of thermal expansion of TlGaSe_2 crystals. *Phase*

Transitions, 92 (9), 824-830. doi.org/10.1080/01411594.2019.1642475. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, проведення досліджень методами СЕМ та рентгеноструктурного аналізу, обробка результатів; участь у аналізі експериментальних результатів, участь у написанні статті).

15. Guranich, P.P., Rosul, R.R., Gomonnai, O.O., Rubish, V.M., Gomonnai, A.V., Slivka, A.G., Huranych, P. (2019). Phase (x, T) and (p, T) diagrams of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystal in the compositional range $0 \leq x \leq 0.15$. *Phase Transitions*, 92 (5), 508-516. doi.org/10.1080/01411594.2019.1597097. (Особистий внесок: проведення досліджень методами СЕМ і рентгеноструктурного аналізу, раманівської спектроскопії та обробка результатів; аналіз та пояснення експериментальних результатів, написання статті).

16. Martynyuk-Lototska, I., Mys, O., Say, A., Trach, I., Adamenko, D., Gomonnai, O.O., Roman, I., Vlokh, R. (2019). Anisotropy of acoustic and thermal expansion properties of TlInSe_2 crystals. *Phase Transitions*, 92 (1), 23-35. doi.org/10.1080/01411594.2018.1545227. (Особистий внесок: підготовка об'єктів для досліджень, проведення досліджень методами СЕМ та рентгеноструктурного аналізу, обробка результатів; участь у аналізі експериментальних результатів, участь у написанні статті).

17. Gomonnai, O.O., Ludemann, M., Gomonnai, A.V., Roman, I.Yu., Slivka, A.G., Zahn, D.R.T. (2018). Low-temperature Raman studies of sulfur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ single crystals. *Vibrational Spectroscopy*, 97, 114-118 doi.org/10.1016/j.vibspec.2018.05.0. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, написання статті).

18. Gomonnai, O., Gordan, O., Guranich, P., Huranych, P., Slivka, A., Gomonnai, A., Zahn, D.R.T. (2017). Spectroscopic ellipsometry studies and temperature behaviour of the dielectric function of TlInS_2 single crystal. *Journal of Nano- and Electronic Physics*, 9 (5), No 05025 (6 pages). doi:10.21272/jnep.9(5).05025. (Особистий внесок: проведення спектроскопічних досліджень; обробка результатів експериментальних досліджень, проведення теоретичного аналізу та

інтерпретації отриманих даних, написання статті).

19. Gomonnai, O.O., Rosul, R.R., Guranich, P.P., Slivka, A.G., Roman, I.Yu., Rigan, M.Yu. (2012). Optical properties of TlInS₂ layered crystal under pressure. *High Pressure Research*, 32 (1), 39-42. doi.org/10.1080/08957959.2011.635144. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка й аналіз результатів експериментальних досліджень; написання статті).

Статті в журналах четвертого квартіля (Q4) за класифікацією SCImago:

20. Gomonnai, O.O., Ludemann, M., Gomonnai, A.V., Roman, I.Yu., Slivka, A.G., Zahn, D.R.T. (2019). Temperature dependence of Raman-active modes of TlIn(S_{0.95}Se_{0.05})₂ single crystals. *Ukrainian Journal of Physics*, 64 (2), 173-178. doi.org/10.15407/ujpe64.2.173. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, написання статті).

Публікації у наукових виданнях з Переліку наукових фахових видань України:

21. Azhniuk, Yu.M., Gomonnai, A.V., Gomonnai, O.O., Hasynets, S.M., Kováč, F., Lopushansky, V.V., Petryshynets, I., Rubish, V.M., Zahn, D.R.T. (2015). Annealing-induced formation of Sn₂P₂S₆ crystallites in As₂S₃-based glass matrix. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*, 18 (3), 248-254. doi: 10.15407/spqeo.18.03.248). (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень; участь у обробці результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

22. Гуранич, П.П., Росул, Р.Р., Гомоннай, О.О., Сливка, О.Г., Гомоннай, О.В., Роман, І.Ю. (2014). Піроелектричні властивості кристалів TlIn(S_{0.99}Se_{0.01})₂ при високих тисках. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 35, 57-60. doi.org/10.24144/2415-8038.2014.35.57-60. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень при атмосферному тиску; участь у обробці результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

23. Гуранич, П.П., Росул, Р.Р., Гомоннай, О.О., Сливка, О.Г., Гомоннай, О.В., Роман, І.Ю. (2014). Доменна структура в кристалах TlInS₂ при високих тисках.

Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика, 36, 77-80. doi.org/10.24144/2415-8038.2014.36.77-80. (Особистий внесок: участь у обговоренні результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

24. Rosul, R.R., Guranich, P.P., Gomonnai, O.O., Slivka, A.G., Rigan, M.Yu., Rubish, V.M., Guranich, O.G., Gomonnai, A.V. Dielectric properties of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals near phase transitions. (2012). *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*, 15 (1), 35-37. doi.org/10.15407/spqeo15.01. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень при атмосферному тиску; участь у обробці результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті)

25. Росул, Р.Р., Гуранич, П.П., Гомоннай, О.О., Сливка, О.Г., Хмара, О.М., Гомоннай, О.В., Роман, І.Ю. (2012). Температурна та барична поведінка краю фундаментального поглинання монокристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.98}\text{Se}_{0.02})_2$. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 31, 23-28. doi.org/10.24144/2415-8038.2012.31.23-28). (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень при атмосферному тиску; участь у обговоренні результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

26. Гомоннай, О.О., Гуранич, П.П., Росул, Р.Р., Сливка, О.Г., Роман, І.Ю., Риган, М.Ю. (2010). Оптичні властивості сегнетоелектриків TlInS_2 в околі фазових переходів. *Сенсорна електроніка і мікросистемні технології*, 7 (3). 61-64. doi.org/10.18524/1815-7459.2010.3.114440. (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень, аналіз результатів експериментальних досліджень, написання статті).

27. Росул, Р.Р., Гуранич, П.П., Гомоннай, О.О., Риган, М.Ю., Рубіш, В.М., Сливка, О.Г. (2010). Діелектричні властивості полікристалів $\text{TlIn}(\text{S}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_2$ при високих гідростатичних тисках. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*, 28, 41-46. (Особистий внесок: участь у проведенні експериментальних досліджень при атмосферному тиску; участь у обробці результатів експериментальних досліджень; участь у написанні статті).

Патент:

28. Патент № 106518 С2 Україна: МПК Н 01 L 41/18. Сегнетоелектричний матеріал / Риган, М.Ю., Росул, Р.Р., Гуранич, О.Г., Гомоннай, О.В., Гомоннай, О.О., Рубіш, В.М., Штець, П.П., Соломон, А.М. Заявлено 07.09.2012. Опубліковано 10.09.2014 р. Бюл. № 17 (Особистий внесок: аналіз і обробка результатів досліджень; підготовка до подання патента).

Публікації у матеріалах конференцій:

29. Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Rubish V.M., Zahn D.R.T. Micro-Raman study of TlInS₂ nanocrystal formation in Tl–In–As–S glass under laser annealing // In book: Physics, chemistry and application of nanostructures: reviews and short notes to Nanomeeting-2017. P.145-148. Edited By: V.E. Borisenko, S.V., V.S. Gurin, and C H Kam: World Scientific Publishing Company 2017. (ISBN-10: 9813224525, ISBN-13: 978-9813224520) (doi.org/10.1142/10560). (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, участь у написанні статті).

30. Gomonnai O., Ludemann M., Gomonnai A., Roman I., Slivka A., Zahn D.R.T. Temperature-dependent Raman studies of layered TlIn(S_{1-x}Se_x)₂ (0 ≤ x ≤ 0.25) single crystals // Materials of International scientific and technical conference "Laser Technologies. Lasers and their Application LTLA-2019. (11- 13 June 2019, Truskavets, Ukraine). P. 19-21 (ISBN 978-966-384-345-2). (Особистий внесок: проведення експериментальних досліджень; обробка та інтерпретація результатів експериментальних досліджень, написання статті).

Наукові праці, які засвідчують апробацію матеріалів дисертації.

Матеріали та тези конференцій:

1. Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Babuka T., Loya V.Y., Voynarovych I.M. Raman study of thin TlInS₂ films prepared by thermal evaporation // Materials XIX International Freik conference on physics and technology of thin films and nanosystems (October 09-14, Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2023). P. 102.

2. Azhniuk Y.M., Gomonnai A.V., Lopushansky V.V., Gomonnai O.O., Babuka T., Loya V.Y., Voynarovych I.M. Laser-induced transformations in thermally evaporated thin TlInSe₂ films studied by Raman spectroscopy // 9th International conference "Physics of Disordered Systems". (September 19-20, Lviv, Ukraine, 2023). P. 47.
3. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Makowska-Janusik M. Comparative investigation of bulk and nanolayered properties of perspective TlInS₂ ferroelectric // 9th International conference "Nanotechnologies and Nanomaterials" (NANO-2021): Abstr. Book 9th International conference. (25 – 27 August, Lviv, Ukraine, 2021). Kyiv: Inst. Phys. NASU, 2021. P. 180.
4. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T., Makowska-Janusik M. Electronic and vibrational properties of TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂ crystal: theoretical and experimental study // International conference "Functional Materials and Nanotechnologies". (23-26 November 2020, Vilnius, Lithuania). P. 177.
5. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T., Makowska-Janusik M. Effect of Se-content doping on electronic, dynamical and mechanical properties of TlInS₂ layered crystal // International conference "Clusters and Nanostructured Materials (CNM'6)". (5-9 October 2020, Uzhgorod-Vodograj, Ukraine). P. 184-185.
6. Babuka T., Makowska-Janusik M., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai O.O., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Comparative study of structural and vibrational stability of layered TlInS₂ and TlIn(S_{0.75}Se_{0.25})₂ ferroelectric crystals // XXII International seminar on physics and chemistry of solids (ISPCS'20). (17-19 June 2020, Lviv, Ukraine). P. 79.
7. Gomonnai O.O., Ludemann M., Roman I.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Temperature-dependent Raman studies of layered TlIn(S_{1-x}Se_x)₂ (0 ≤ x ≤ 0.25) single crystals // VIII International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine). P. 30-31.
8. Adamenko D., Pogodin A., Gomonnai O. O., Say A., Mys O., Vasylykiv Yu, Martynyuk-Lototska I. and Vlokh R. Anisotropy of acoustic, thermal expansion and

optical properties of β -TlInS₂, TlInSe₂ and TlGaSe₂ crystals // VIII International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine). P. 24.

9. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Gomonnai A.V., Zahn D.R.T. Theoretical and experimental studies of vibrational properties of layered TlInS₂ ferroelectric crystals // VIII International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (29-30 October 2019, Uzhhorod, Ukraine). P. 59-60.

10. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Ludemann M., Zahn D.R.T. Physical properties of solid solution of TlIn(S_{1-x}Se_x)₂ crystals: theoretical and experimental study // XXIV Galyna Puchkovska International school-seminar "Spectroscopy of Molecules and Crystals". (25-30 August 2019, Odessa, Ukraine). P. 65.

11. Babuka T., Gomonnai O.O., Glukhov K.E., Kharkhalis L.Yu., Sznajder M. Electronic and optical properties of the TlInS₂ crystal: theoretical and experimental study // 48 th International school & conference on the physics of semiconductors. (8-14 June 2019, Szczyrk, Poland). ThB21.

12. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Roman I.Yu., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Temperature dependence of Raman-active modes of TlIn(S_{1-x}Se_x)₂ single crystals // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 81.

13. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Kokhan O., Gomonnai O., Kryvyy T., Vlokh R. Anisotropy of acoustic, piezo-, elasto- and acousto-optic properties of Tl₃AsS₄ and Tl₃PSe₄ crystals // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 31.

14. Mys O., Martynyuk-Lototska I., Vasylkiv Y., Kryvyy T., Say A., Gomonnai O., Kokhan O., Vlokh R. Critical behavior and acoustic, elastic and dilatometric anisotropy of TlIn(S_{1-x}Se_x)₂ crystals // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 74.

15. Huranych P., Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rubish V.M., Gomonnai A.V., Slivka A.G. Phase (x , T) diagram of TlIn(S_{1-x}Se_x)₂ polycrystal in the

compositional range $0 \leq x \leq 0.15$ // V Ukrainian-Polish-Lithuanian meeting on physics of ferroelectrics (UPLMF-V). (18-20 September 2018, Uzhhorod, Ukraine). P. 88.

16. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Guranich P.P., Roman I.Yu., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Low-temperature Raman studies of sulfur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ single crystals // VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників s (USCPS-8). (2-4 жовтня 2018, м. Ужгород). С. 166.

17. Gomonnai O.O., Ludemann M., Gomonnai A.V., Roman I. Yu., Guranich P.P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Temperature dependence of Raman active modes of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ single crystal // International conference "Clusters and Nanostructured Materials" (CNM'5). (22-26 October 2018, Uzhgorod, Ukraine). P. 132.

18. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Temperature-dependent dielectric functions and interband critical points of sulfur-rich $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions // 11th International conference on physics of advanced materials. (8-13 September 2016, Cluj-Napoca, Romania,). P. 91-93.

19. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranich P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies and temperature behaviour of dielectric function spectra in quasitwodimensional TlInS_2 single crystal // Abstract of International conference on semiconductor nanostructures for optoelectronics and biosensing. (22-25 May 2016, Rzeszow, Poland). P. 78.

20. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ solid solutions at different temperatures // 18th International conference on solid films and surfaces (ICSFS-18). (28 August - 2 September 2016, Chemnitz, Germany). P. 286.

21. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranich P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.92}\text{Se}_{0.08})_2$ layered crystal at different temperatures // VII Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології" (30 травня - 03 червня 2016, м.Одеса). С. 136.

22. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Huranich P., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Spectroscopic ellipsometry studies and interband optical transitions of $\text{TlIn}(\text{S}_{0.95}\text{Se}_{0.05})_2$ ferroelectric at different temperatures // IX International

conference topical problems of semiconductor physics. (16-20 May 2016, Truskavets, Ukraine). P. 180.

23. Gomonnai O.O., Gordan O., Guranich P.P., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Zahn D.R.T. Dielectric function spectra and interband optical transitions in $\text{TlIn}(\text{S}_{0.75}\text{Se}_{0.25})_2$ crystal at different temperatures // VII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. (26-30 вересня 2016, м. Дніпро). С. 111-112.

24. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rigan M.Yu., Rubish V.M., Gomonnai A.V., Slivka A.G., Huranich P.P. Investigation of phase transitions in $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ // IV International conference "Clusters and Nanostructured Materials". (12-15 October 2015, Uzhgorod, Ukraine). P. 118.

25. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman S.Yu., Gomonnai A.V., Huranich P.P. High-pressure ferroelastic phase of TlInS_2 crystal / V International seminar "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (26-27 October 2015, Uzhgorod, Ukraine). P. 24.

26. Gomonnai A.V., Azhniuk Yu.M., Rubish V.M., Rigan M.Yu., Gomonnai O.O., Guranich O.G., Zahn D.R.T. *In situ* Raman study of TlInSe_2 nanocrystallites formed in Tl-In-As-Se glass under laser beam annealing // 2nd International research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials". (27-30 August 2014, Lviv, Ukraine). P. 159.

27. Rubish V.M., Maryan V.M., Gorina O.V., Lytvyn P.M., Gomonnai O.O., Azhniuk Yu.M., Gomonnai A.V. Termocrystalisation of $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{45}(\text{SbSI})_{55}$ amorphous films // 2nd international research and practice conference "Nanotechnology and Nanomaterials". (27-30 August 2014, Lviv, Ukraine). P. 388.

28. Guranich P.P., Rosul R.R., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Gomonnai A.V. Optical properties of TlInS_2 crystal at high pressure // VI Українська наукова конференція з фізики напівпровідників. (30 вересня-4 жовтня 2013, м. Чернівці). P. 481-482.

29. Gomonnai O.O., Gomonnai A.V., Rosul R.R., Guranich P.P., Slivka A.G., Rigan M.Yu. Detailed studies of polycritical region of TlInS_2 crystals in the pressure

range $580 \leq p < 660$ MPa // International conference High Pressure – 2012 "Fundamental and Applied Aspects". (23-27 September 2012, Sudak, Ukraine). P1-55.

30. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Гомоннай О.В., Сливка О.Г., Турок І.І., Роман І.Ю. Поведінка краю фундаментального поглинання в кристалах $\text{TlIn}(\text{S}_{0.96}\text{Se}_{0.04})_2$ в околі фазових переходів при дії високих гідростатичних тисків // V Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології". (4-8 червня 2012 р., м. Одеса). С. 47.

31. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Сливка О.Г., Роман І.Ю., Риган М.Ю., Гомоннай О.В. Вплив ізоморфного заміщення S – Se на діелектричні властивості сегнетоелектричних кристалів TlInS_2 // V Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікросистемні технології". (4-8 червня 2012 р., м. Одеса). С. 51.

32. Rigan M.Yu., Solomon A.M., Gasynets S.M., Rosul R.R., Perevusnyk V.P., Gomonnai O.O., Pisak R.P., Yasinko T.I., Opachko I.I., Shpyrko G.N. Glassforming and glasses crystalization in $\text{As}_2\text{S}_3\text{-TlInS}_2$, $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-TlInSe}_2$, $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-TlGaSe}_2$ // III International conference "Clusters and Nanostructured Materials". (14-17 October 2012, Uzhgorod, Ukraine). P. 193.

33. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rigan M.Yu., Slivka A.G., Rubish V.M. and Gomonnai A.V. Dielectric properties of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals at elevated pressures // 12th European meeting on ferroelectricity. (26 June-1 July 2011, Bordeaux, France). P. 23.

34. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Rigan M.Yu., Slivka A.G., Rubish V.M. and Gomonnai A.V. p - T - x phase diagram of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals up to 660 MPa // 49th European high pressure research group conference. (29 August-3 September 2011, Budapest, Hungary). P. 260.

35. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Rigan M.Yu. Birefringence of TlInS_2 ferroelectric under pressure // 49th European high pressure research group international conference. (29 August-3 September 2011, Budapest, Hungary). P. 259.

36. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Сливка О.Г., Роман І.Ю.,

Риган М.Ю., Гомоннай О.В. Фазові переходи низьковимірних сегнетоелектриків $\text{TlIn}(\text{S}_{0.99}\text{Se}_{0.01})_2$ // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-5). Програма і тези доповідей. (9-15 жовтня 2011 р., м. Ужгород). С. 395-396.

37. Росул Р.Р., Гуранич П.П., Гомоннай О.О., Сливка О.Г., Роман І.Ю., Риган М.Ю., Гомоннай О.В. Барична поведінка діелектричних властивостей сегнетоелектриків-напівпровідників $\text{TlIn}(\text{S}_{0.97}\text{Se}_{0.03})_2$ // V Українська наукова конференція з фізики напівпровідників (УНКФН-5). Програма і тези доповідей. (9-15 жовтня 2011 р., м. Ужгород). С. 412.

38. Gomonnai O.O., Rosul R.R., Guranich P.P., Rigan M.Yu., Slivka A.G., Rubish V.M., Gomonnai A.V. Dielectric properties and phase transitions of $\text{TlIn}(\text{S}_{1-x}\text{Se}_x)_2$ polycrystals under pressure // 17th APS topical conference on shock compression of condensed matter. (26 June-1 July 2011, Chicago, Illinois, USA). Abstr. F1 178. P. 65.

39. Rosul R.R., Guranich P.P., Gomonnai O.O., Slivka A.G., Roman I.Yu., Rigan M.Yu. Birefringence of TlInS_2 quasi-two-dimensional ferroelectric under pressure // Mediterranean-East-Europe meeting "Multifunctional Materials". (12-14 May 2011, Uzhgorod, Ukraine). P. 111-112.

40. Gomonnai O.O., Guranich P.P., Slivka A.G., Rosul R.R., Rigan M.Yu. Optical and dielectric properties of TlInS_2 crystals // International Seminar: "Properties of Ferroelectric and Superionic Systems". Programme and abstracts. (26-27 November 2010, Uzhhorod, Ukraine). P. 30.

41. Gomonnai O.O. Dielectric properties and phase transformations of quasitwodimensional TlInS_2 crystals under pressure // Kick-off conference on pressure effects on materials. (22-28 August 2010, Santa Barbara, California, USA). P. 28.

42. Gomonnai O.O., Guranich P.P., Slivka A.G., Rosul R.R., Rigan M.Yu. Optical, dielectric properties and (p, T) phase diagram of TlInS_2 crystals // 48th EHPRG International conference. (25-29 July 2010, Uppsala, Sweden). P.160.

43. Гомоннай О.О., Гуранич П.П., Росул З.З., Сливка О.Г., Роман І.Ю. Оптичні властивості сегнетоелектриків TlInS_2 в околі фазових переходів // IV Міжнародна науково-практична конференція "Сенсорна електроніка та мікро-системні технології". (28 червня-2 липня 2010 р., м. Одеса). С. 212.