

С.І. ДРАПАК,^{1,2} С.В. ГАВРИЛЮК,³ Ю.Б. ХАЛАВКА,² В.Д. ФОТІЙ,¹
П.М. ФОЧУК,² О.І. ФЕДІВ⁴

¹ Конструкторсько-технологічне бюро “Фотон-Кварц”

(Вул. Головна, 246, Чернівці 58032)

² Інститут біології, хімії та біоресурсів Чернівецького
національного університету ім. Юрія Федьковича
(Вул. Лесі Українки, 25, Чернівці 58012)

³ Інститут прикладної математики та фундаментальних наук
національного університету “Львівська політехніка”
(Вул. Степана Бандери, 12, Львів 79000)

⁴ Буковинський державний медичний університет
(Театральна Пл., 2, Чернівці 58000)

ХАРАКТЕРИСТИКА НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ВКЛЮЧЕНЬ In_6Se_7 В ШАРУВАТИХ КРИСТАЛАХ $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ АНАЛІТИЧНИМИ МЕТОДАМИ РЕНТГЕНІВСЬКОЇ ДИФРАКТОМЕТРІЇ

УДК 539.26, 539.3,
543.442, 548.4, 544.228,
548.73, 621.315, 592.9,
621.383

Методом Бріджмена із стехіометричного розплаву компонентів вирошено шаруваті кристали In_2Se_3 , які, по даним рентгеноструктурного аналізу, є неоднорідними: частина зразків, отриманих із одного і того ж зливу, містять у собі лише фазу гексагонального $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, а в іншій частині виявлено включення кристалічної фази In_6Se_7 . Вкраплення більш вузькозонного напівпровідника в матрицю $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ спричиняють струмову нестабільність із Z- і N-подібними вольт-амперними характеристиками, в той час як однофазні зразки характеризуються лінійними залежностями струму від прикладеної напруги. Низка аналітичних методів рентгенівської дифрактометрії, залучених для встановлення структури включень In_6Se_7 , засвідчує в них дію стискувальних напружень, через яку середні значення розміру кристалітів In_6Se_7 , визначені за допомогою модифікованого методу Шеррера, графічного розмірно-деформаційного методу і методу Холдера–Вагнера з точністю, кращою ніж 1%, співпадають і становлять 26,5 нм. Обговорюються причини неспівпадіння середнього розміру нанокристалітів In_6Se_7 , визначеного за методом Вільямсона–Холла (23,13 нм), із вищезазначеними розмірами. За допомогою дифракційно-адсорбційного методу знайдено середню масову частку фази In_6Se_7 в досліджуваних зразках $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ і, відповідно, розраховано середню концентрацію нанокристалітів In_6Se_7 із середнім розміром 26,5 нм у шаруватій $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. Вбачається перспективність використання композитних зразків $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{In}_6\text{Se}_7$ для роботи в оптичному телекомунікаційному діапазоні довжин хвиль.

Ключові слова: шаруваті кристали In_2Se_3 , мікроструктура, включення нанокристалітів, композити, аналітичні методи рентгенівської дифрактометрії.

1. Вступ

Бінарна неорганічна сполука індію та селену In_2Se_3 є напівпровідниковим матеріалом, перспективним для створення фотодетекторів [1–3], фотодіодів [4–6], сонячних елементів [7–9]. В [10, 11] селенід індію In_2Se_3 розглядається у якості като-

да для літєвих та літій-іонних джерел струму, а в [12, 13] як ефективний фотокаталізатор для розкладання води на кисень і водень. Зворотна зміна кристалічної структури під дією електричних імпульсів [14] або тиску [15] дозволяє прогнозувати використання цього напівпровідника для виготовлення пам'яті із зміною фазового стану (phase-change memory (PCM)). Виявлений в нанорозмірних об'єктах In_2Se_3 феромагнетизм при кімнатній

© С.І. ДРАПАК, С.В. ГАВРИЛЮК, Ю.Б. ХАЛАВКА,
В.Д. ФОТІЙ, П.М. ФОЧУК, О.І. ФЕДІВ, 2022

температурі [16, 17] свідчить про доцільність використання цієї сполуки у спінтроніці, а перспективність застосування In_2Se_3 у якості термоелементів обговорюється в [18, 19]. In_2Se_3 розглядається як власне-дефектний матеріал. Дефектність структури селеніду індію In_2Se_3 обумовлена тим, що тільки дві третини вузлів його катіонної підґратки є зайнятими атомами металу. Власна дефектність, можливі відхилення від стехіометрії, вміст сторонніх домішок і різноманітних порушень ідеальності структури ґратки, політипія – все це є причиною того, що результати дослідження фізичних властивостей кристалів, плівок чи нанорозмірних об'єктів In_2Se_3 погано узгоджуються між собою і залежать від технології отримання матеріалу та його післяростової обробки. Існують кілька структурних модифікацій In_2Se_3 [20, 21]: α -, β -, γ -, δ -, k -, які відрізняються кристалічною структурою, електричними, діелектричними, оптичними та ін. властивостями. В [22] предметом дослідження є тонкі плівки In_2Se_3 g -політипу, проте особливості кристалічної структури такої модифікації селеніду індію в літературі не уточнюються. Політипи α - і β - In_2Se_3 характеризуються шаруватою будовою і розглядаються як ван-дер-Ваальсові, або двовимірні напівпровідникові сполуки. Наявність кристалів α - In_2Se_3 із гексагональною (просторова група $R\bar{6}3mc$) і ромбоєдричною (тригональною) (просторова група $R\bar{3}m$) структурою, які різняться між собою геометрією з'єднання окремих шарів, призводить до необхідності розділення α -модифікації на, так звані, H і R (або $2H$ і $3R$) фази [20, 23]. Гексагональний α -політип In_2Se_3 із деформованими катіонними і аніонними підґратками всередині кожного шару (деформації Пайерлса) також виділяють в окрему орторомбічну α' -модифікацію [20, 24]. Кристали α - In_2Se_3 , в яких внаслідок довготривалого відпалу при температурах близьких до температури плавлення утворилася певна кількість гвинтових дислокацій, в [25] пропонується розглядати як окремий, так званий VOSF (vacancy ordered in screw form) політип. Нерідко отримані зразки In_2Se_3 являють собою суміш різних політипів [13, 24, 26]. Крім цього зразки In_2Se_3 можуть містити нанорозмірні включення інших сполук: Se [26, 27], InSe [27], In_6Se_7 [27, 28] та ін. Включення Se спостерігаються переважно в кристалах In_2Se_3 , легованих атомами або інтеркальованих іонами різних металів [29–31]. При цьому самі кристали

ідентифікуються як матеріал із структурою – фази, просторової групи $R\bar{3}m$, тригональної сингонії і можуть містити у собі додаткові включення сполук до складу яких входить легуюча або інтеркалююча компонента. Так, наприклад, при легуванні In_2Se_3 марганцем спостерігається утворення не тільки включень Se, але і MnIn_2Se_4 [29]. Проте дослідження структури таких кристалів здебільшого обмежується тільки констатацією включень інших фаз [29–31]. В [27] розглядається екситон-фононна взаємодія у нанорозмірних включеннях InSe в шаруватій матриці α - In_2Se_3 . При наявності нанорозмірних включень In_6Se_7 (ширина забороненої зони $E_{g(\text{dir})} = 0,64\text{--}0,86$ eV для прямих і $E_{g(\text{indir})} = 0,34$ eV для непрямих переходів при $T = 300$ K [32]) гексагональні кристали α - In_2Se_3 ($E_g = 1,3\text{--}1,36$ eV при $T = 300$ K [32]) набувають властивостей напівпровідникових структур із багаточисельними квантовими ямами (semiconductor multiple-quantum-well (MQW) structures) або надґраток, для яких є типовою струмова нестабільність із Z - і N -подібними вольт-амперними характеристиками [28]. Метою даного дослідження є характеристика нано-структурованих включень In_6Se_7 , наявність яких призводить до струмової нестабільності в α - In_2Se_3 шаруватих кристалах, із застосуванням низки аналітичних методів рентгівської дифрактометрії.

2. Методика експерименту

Кристали In_2Se_3 вирощувалися методом Бріджмена із стехіометричного розплаву при температурному градієнті на фронті кристалізації 15 K/см, швидкості росту 1 мм/год і внутрішньому діаметрі кварцових ампул 15 мм. Отримані кристали характеризувалися n -типом провідності ($n = 4\text{--}6 \cdot 10^{17}$ см $^{-3}$, рухливість 400 см $^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) і яскраво вираженою шаруватою структурою по всій довжині зливку. Для вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) використовувалися зразки у вигляді плоскопаралельних пластин, отримані шляхом відшарування від масивного зливку. У якості струмовивідних контактів було використано індієві прижимні контакти. Зауважимо, що результати вимірювань практично не залежали від способу створення металевих контактів: прижимний контакт, вакуумне напилення або вплавлення In . Вимірювання ВАХ проводили на постійному

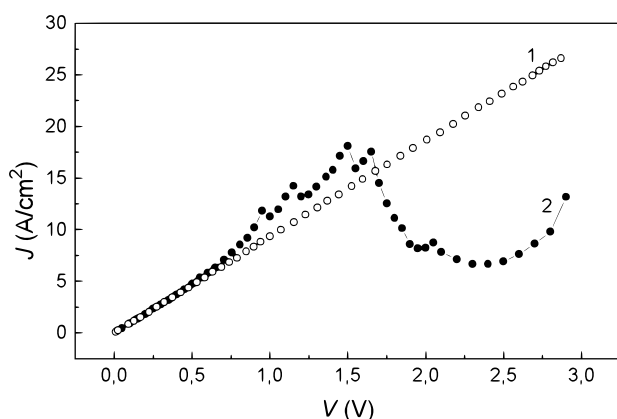


Рис. 1. Типові вольт-амперні характеристики зразків In_2Se_3 товщиною 600 мкм при $T = 289$ К: лінійна (крива 1), Z- і N- подібна (крива 2)

струмі (постійне електричне поле прикладалося у напрямку перпендикулярному шарам In_2Se_3) при температурах, близьких до кімнатної. Зразки сортувалися по типу ВАХ: лінійна або Z- і N- подібна (рис. 1), після чого подрібнювалися до порошкоподібного вигляду з розміром зерна ≤ 75 мкм. Кристалічна структура обох типів зразків In_2Se_3 досліджувалася методом рентгенівської дифрактометрії із застосуванням дифрактометра ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні ($\lambda = 1,5418$ Å) у діапазоні кутів Бреґа $8^\circ < 2\theta < 60^\circ$. Крок сканування становив $0,05^\circ$, а час експозиції у точці – 5 с. Для врахування інструментальних похибок ДРОН-3 досліджувався порошок монокристалічного Si та стандарту Al_2O_3 .

3. Експериментальні результати та їх обговорення

На рис. 2, а представлена рентгенівська дифрактограма порошку In_2Se_3 , отриманого з кристалічних зразків з лінійними ВАХ (див. рис. 1, крива 1). На цій рентгенограмі спостерігається набір дифракційних максимумів, положення яких відповідає α -політипу In_2Se_3 , що описується просторовою групою $P6_3/mmc$ (194) гексагональної сингонії (стандарт JCPDS Card No: 23-294 [33]). Виміряні параметри елементарної комірки $a = 4,025$ Å, $c = 19,235$ Å добре узгоджуються з наведеними в літературі даними [20, 34]. Будь-яких інших піків, які могли би вказувати на вміст у матеріалі сторонніх кристалічних фаз, включаючи вищезначені Se, InSe , In_6Se_7 та ін., не було виявлено. Тобто

кристалічні зразки з лінійними ВАХ є однофазними і містять у собі лише фазу гексагонального α - In_2Se_3 . Низка додаткових розширених рефлексів малої інтенсивності у діапазоні бреггівських кутів $2\theta \approx 8$ – 20° на рентгенограмі порошку (рис. 2, б), отриманого з кристалічних зразків з Z- і N- подібними ВАХ (див. рис. 1, крива 2), свідчить про наявність включень фази кристалічного In_6Se_7 моноклінної сингонії, просторової групи $P2_1$ (стандарт JCPDS Card No: 24-0070 [35]) в матриці гексагонального α - In_2Se_3 (стандарт JCPDS Card No: 23-294 [33]). Параметри кристалічної ґратки In_6Se_7 $a = 9,43$ Å, $b = 4,06$ Å, $c = 17,66$ Å і $\beta = 109^\circ$ добре узгоджуються з наведеними в [36–38]. У цьому випадку вихідні кристали можна розглядати як гетерогенну суміш двох кристалічних фаз або як двофазний композит.

При традиційному підході для визначення середнього розміру D_{hkl} областей когерентного розсіювання (ОКР), які в першому наближенні приймають за середній розмір різного роду нанорозмірних частинок (кристалітів, зерен, доменів, блоків або, власне, наночастинок), в кристалографічному напрямку $[hkl]$ із спектрів рентгенівської дифракції за звичай використовують формулу Шеррера [39]:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}}, \quad (1)$$

де K – постійна Шеррера (для частинок з найбільш термодинамічно вигідною округлою формою $K = 0,9$ [40]); λ – довжина хвилі рентгенівського випромінювання; h, k, l – індекси Міллера; $\theta_{(hkl)}$ – кут дифракції ($2\theta_{(hkl)}$ – положення рефлексу (hkl)); а лінійне розширення дифракційної лінії (hkl) $\beta_{(hkl)}$ задається виразом [41]:

$$(\beta_{(hkl)})^n = [(B_{(hkl)})^n - (b_{(\text{instr})})^n]^n, \quad (2)$$

В (2) $B_{(hkl)}$ – повна кутова ширина дифракційного максимуму (hkl) на половині висоти (the full width at half maximum (FWHM) of (hkl) profile), $b_{(\text{instr})}$ – поправка на інструментальне розширення рефлексу. В залежності від виду математичних функцій, вибраних для описання дифракційних ліній зразка і еталона, показник степеню n в формулі (2) може змінюватися від $n = 1$ (профілі рефлексів зразка і еталона описуються функціями Лоренца (Коші) до $n = 2$ (обидва профілі описуються функціями Гаусса).

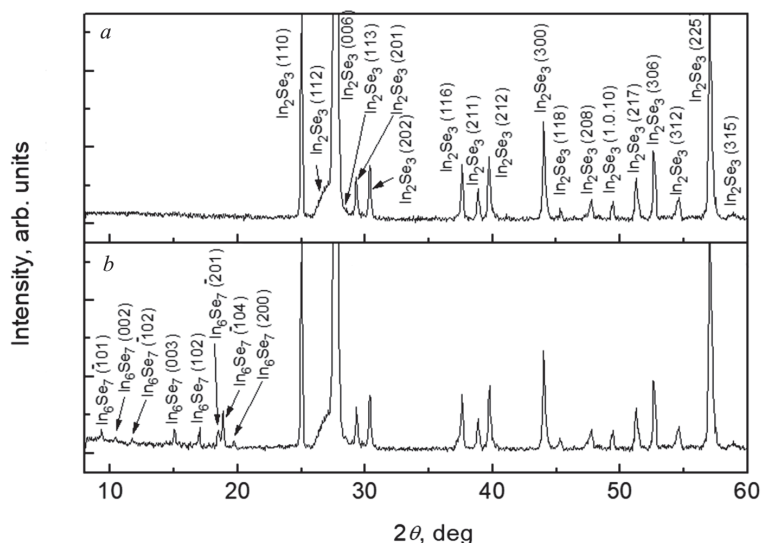


Рис. 2. Рентгенівські дифрактограми порошку In_2Se_3 , отриманого із кристалічних зразків з лінійними (а) (див. рис. 1, крива 1) та Z- і N- подібними (b) (див. рис. 1, крива 2) вольт-амперними характеристиками. Через велику різницю між інтенсивностями дифракційних максимумів (110), (006) і (225) In_2Se_3 та In_6Se_7 вісі ординат на обох дифрактограмах обмежені на рівні $\sim 1:20$ від інтенсивності піку (006) In_2Se_3

Часто середній розмір різного роду частинок оцінюють за допомогою формули Шеррера по розширенню одного, як правило найбільш інтенсивного, дифракційного максимуму [42–44]. Однак, на практиці розміри частинок, визначені по різним рефлексам, різняться між собою. Для визначення середнього розміру кристалітів In_6Se_7 D_{aver} у матриці шаруватого $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ по всіх ідентифікованих дифракційних максимумах, інтенсивність яких у 2,5–3 рази перевищує рівень шуму, було використано метод графічного рішення модифікованого рівняння Шеррера [45, 46]:

$$\ln \beta_{(hkl)} = \ln \frac{K\lambda}{D_{(hkl)}} + \ln \frac{1}{\cos \theta_{(hkl)}}, \quad (3)$$

а для врахування поправки на апаратну функцію дифрактометра і геометрію рентгенозйомки (інструментальної поправки) при визначенні значень $\beta_{(hkl)}$ по формулі (2) була використана гауссова поправка. Перетин лінії $Y = AX + B$, яка апроксимує експериментальні дані в координатах $\ln \beta_{(hkl)} - \ln(1/\cos \theta_{(hkl)})$, із віссю ординат при $\ln(1/\cos \theta_{(hkl)}) = 0$ дає значення $\ln(K\lambda/D_{\text{aver}})$ (рис. 3, а) і дозволяє визначити середній розмір In_6Se_7 кристалітів (ОКР) $D_{\text{aver}} = 26,53$ нм (таблиця).

Визначені із застосуванням формули Шеррера, значення середнього розміру різного роду наночастинок D_{aver} розглядаються як оціночні і відповідають реальним, з точністю до апроксимуючої функції, у тому випадку, коли розширення дифракційних ліній на рентгенограмі обумовлено тільки дисперсністю ОКР. Крім інструментального і розмірного ефектів, внесок в ширину дифракційних рефлексів можуть привносити і мікронапруженості, які виникають при наявності в матеріалі різного типу дефектів: дислокацій, помилок упаковки, двійникування, меж зерен, субграниць, скупчень точкових дефектів та ін. [47]. Для розділення внеску від розміру ОКР і пружної деформації в ширину дифракційних піків (hkl) розвинено низку підходів: методи Уоррена–Авербаха, Ен-

Параметри нанокристалітів In_6Se_7 у матриці шаруватого $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, визначені за допомогою різних методів рентгенівської дифрактометрії

Метод	D_{aver} , нм	$\varepsilon \cdot 10^{-3}$
Модифікований Шеррера	26,53	–
Вільямсона–Холла	23,13	–3,43
Розмірно-деформаційний	31,54	–4,4
Холдера–Вагнера	26,47	–3,5

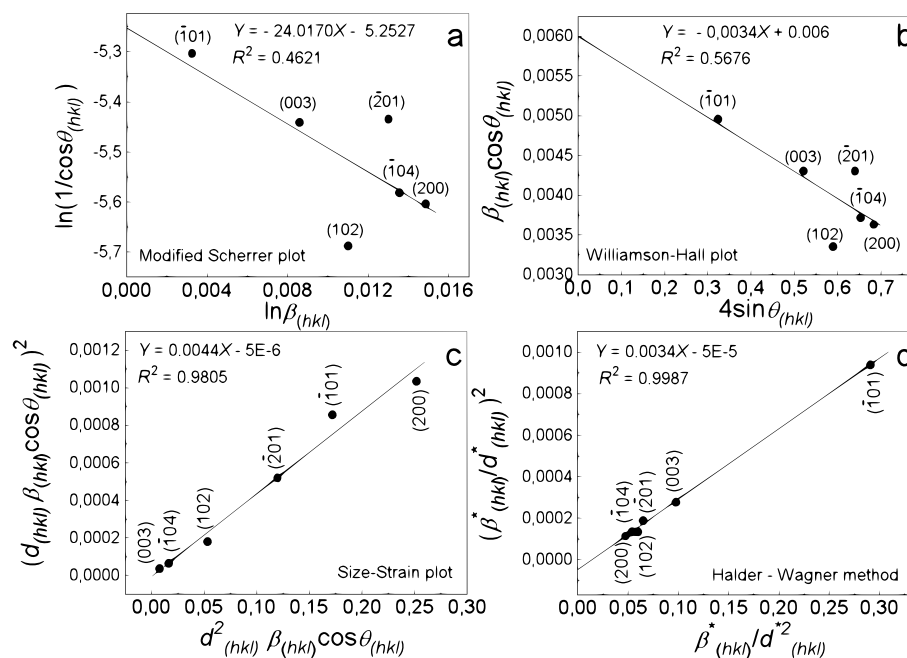


Рис. 3. Модифікована залежність Шеррера (а), а також залежності Вільямсона–Холла (b), розмірно-деформаційна (SSP) (c) і Холдера–Вагнера (d), побудовані для характеристики нанокристалітів In_6Se_6 у матриці шаруватого $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. R^2 – величина достовірності апроксимації експериментальних даних (точки) відповідною залежністю (лінії)

зо, Балзара, Вільямсона–Холла та ін. [48]. При використанні методів Уоррена–Авербаха, Балзара і Ензо профілі набору дифракційних максимумів розглядаються як згортка профілів фізичного і інструментального розширення. В свою чергу, функція фізичного розширення зразка – як згортка функцій, обумовлених розмірністю ОКР і мікродеформаціями. Операція деконволюції (розгортки) для виділення компонентів профілю здійснюється з використанням перетворення Фур'є із застосуванням функції Фойгта (метод Балзара) або псевдо-Фойгта (метод Ензо). У тому випадку, коли на рентгенограмі відсутні дифракційні максимуми різного порядку відбиття рентгенівського випромінювання від одного сімейства площин, або коли їх форма не є сприятливою для розкладу в ряд Фур'є (в тому числі, і тоді, коли дифракційні рефлекси є слабкими і можуть рівноцінно бути апроксимованими як функцією Гаусса, так і функцією Лоренца) для розділення внеску розмірного $\beta_{(hkl)Size}$ і розширення спричиненого мікродеформаціями $\beta_{(hkl)Strain}$ в ширину дифракційних ліній найчастіше використовують метод

Вільямсона–Холла [39, 46, 49, 50]:

$$\beta_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{D_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)}} + 4\varepsilon \tan \theta_{(hkl)} \quad (4)$$

або

$$\beta_{(hkl)} \cos \theta_{(hkl)} = \frac{K\lambda}{D_{(hkl)}} + 4\varepsilon \sin \theta_{(hkl)}, \quad (5)$$

де ε – відносне значення величини деформації. В формулі (4) перший доданок являє собою формулу Шеррера, а другий – відоме рівняння Стокса–Вільсона [51, 52] для визначення мікронапруженості в кристалічних матеріалах. Залежність Вільямсона–Холла для нанорозмірних кристалітів In_6Se_7 представлено на рис. 3, b). Для її побудови не використовували дифракційні максимуми (002) і $(\bar{1}02)$, інтенсивність яких не перевищує у 2,5 рази рівень фону (рис. 2, b). Середній розмір нанокристалітів $D_{aver} = 23,13$ нм (таблиця) отримували екстраполяцією залежності інтегральної ширини від величини вектора розсіювання на значення останнього, рівного нулю (рис. 3, b). Величина мікродеформацій $\varepsilon = -3,4 \cdot 10^{-3}$ (табли-

ця) визначалася з нахилу даного графіку. Як видно з рис. 3, *b*, залежність Вільямсона–Холла для кристалітів In_6Se_7 характеризується від'ємним кутовим коефіцієнтом, що свідчить про дію у них стискувальних напружень [50, 53]. Згідно [54, 55], стискувальні мікронапруження виникають при наявності в зразках таких планарних дефектів, як дефекти упакування. Дія стискувальних мікронапружень у кристалітах In_6Se_7 призводить до того, що розраховані параметри ґратки (*c* і кут β) є дещо меншими, ніж наведені в стандарті JCPDS Card No: 24-0070 [35], але практично повністю співпадають з такими для кристалів [36] і тонких плівок [37, 38] цієї сполуки. Причини зменшення параметра *c* і кута кристалічної ґратки In_6Se_7 в [36–38] не інтерпретуються. Звертає на себе увагу і той факт, що середній розмір кристалітів In_6Se_7 , визначений методом Вільямсона–Холла, є меншим ніж такий, визначений модифікованим методом Шеррера (таблиця). При визначенні D_{aver} за методом Вільямсона–Холла вважалося, що дія мікронапружень у нанокристалітах In_6Se_7 є ізотропною. Більш точним методом визначення D_{aver} і ε , який враховує кристалічну структуру різного роду нанорозмірних об'єктів, є, так званий, графічний розмірно-деформаційний метод [46]. При використанні цього методу приймається, що розширення рефлексів за рахунок розмірності ОКР описується функцією Лоренца, а за рахунок мікродеформацій кристалічної ґратки – функцією Гаусса. Таке припущення дозволяє використовувати для розрахунку наступне рівняння [56]:

$$(d_{(hkl)}\beta_{(hkl)}\cos\theta_{(hkl)})^2 = \frac{K\lambda}{D_{(hkl)}} \left(d_{(hkl)}^2\beta_{(hkl)}\cos\theta_{(hkl)} \right) + \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)^2, \quad (6)$$

де $d_{(hkl)}$ – міжплощинні віддалі, які для кристалів моноклінної сингонії знаходяться із співвідношення [57]:

$$\frac{1}{d_{(hkl)}^2} = \frac{h^2}{a^2\sin\beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2\sin^2\beta} - \frac{2hl\cos\beta}{ac\sin^2\beta}. \quad (7)$$

В (7) *a*, *b*, *c* і β – параметри елементарної комірки. Середній розмір кристалітів In_6Se_7 $D_{\text{aver}} = 31,54$ нм (таблиця) визначали із нахилу лінії $Y = AX + B$, апроксимуючої експериментальні дані в координатах $(d_{(hkl)}^2\beta_{(hkl)}\cos\theta_{(hkl)})$ –

$-(d_{(hkl)}\beta_{(hkl)}\cos\theta_{(hkl)})^2$ (рис. 3, *c*), а величину мікронапруженості знаходили із відсічки на вісі ординат при $\cos\theta_{(hkl)} = 0$. Як видно із цього рисунку, точка перетину залежності (6) і вісі ординат знаходиться на від'ємній частині останньої, що свідчить про дію в кристалітах In_6Se_7 стискувальних напружень. Тому значення напруженості визначали з абсолютних значень відсічки $\varepsilon = 0,5\sqrt{|B|} = -4,4 \cdot 10^{-3}$ при врахуванні напрямку дії напружень (рис. 3, *c*, таблиця). Відмітимо, що SSP метод також базується на припущенні про ізотропну дію напружень в різного роду наночастинках. Однак використання розрахованих параметрів кристалічної ґратки In_6Se_7 , які внаслідок дії стискувальних напружень зазнали змін тільки у певному кристалографічному напрямку (формули (6) і (7)), приводить до того, що метод автоматично враховує анізотропну дію мікронапруженостей в нанокристалітах In_6Se_7 .

Як свідчать численні дослідження, профілі дифракційних максимумів на рентгенограмах різного роду нанорозмірних частинок найбільш коректно апроксимуються симетричною функцією Фойгта, яка являє собою лінійну комбінацію функцій Гаусса і Лоренца [49, 58]. Якщо експериментальний профіль $B_{(hkl)}$ і апаратна функція $b_{(\text{instr})}$ дифракційного максимуму (hkl) описуються функцією Фойгта, фізична ширина рефлекса $\beta_{(hkl)}$, за методом Холдера–Вагнера, визначається як [59]:

$$\beta_{(hkl)} = \sqrt{(B_{(hkl)})^2 - B_{(hkl)}b_{(\text{instr})}}, \quad (8)$$

а значення D_{aver} і ε розраховуються із співвідношення [58, 59]:

$$\left(\frac{\beta_{(hkl)}^*}{d_{(hkl)}^*} \right) = \frac{K}{D_{hkl}} \frac{\beta_{(hkl)}^*}{d_{(hkl)}^{*2}} + \left(\frac{\varepsilon}{2} \right)^2. \quad (9)$$

де $\beta_{(hkl)}^* = \beta_{(hkl)}\cos\theta_{(hkl)}/\lambda$ і $d_{(hkl)}^* = 2\sin\theta_{(hkl)}/\lambda$.

Нахил лінії $Y = AX + B$, апроксимуючої експериментальні дані в координатах $\beta_{(hkl)}^*/d_{(hkl)}^{*2} - (\beta_{(hkl)}^*/d_{(hkl)}^*)^2$, рівний значенню $K\lambda/D_{\text{aver}}$, а її перетин із віссю ординат при $\beta_{(hkl)}^*/d_{(hkl)}^{*2} = 0$ дозволяє визначити значення мікронапруженості ε (рис. 3, *d*). Як видно з цього рисунку точка перетину залежності (9) і вісі ординат, як і в попередньому випадку, знаходиться на від'ємній частині останньої, що свідчить про дію в кристалітах

In_6Se_7 стискувальних напружень. Визначені за методом Холдера–Вагнера значення $D_{\text{aver}} = 26,47$ нм і $\varepsilon = -3,5 \cdot 10^{-3}$ занесено в таблицю. Метод Холдера–Вагнера дає найкраще співпадання визначених і реальних значень D_{aver} , у порівнянні з іншими методами, якщо для розрахунків використовуються дифракційні рефлекси, які знаходяться у діапазоні малих кутів 2θ [58], що, власне, і має місце у нашому випадку (рис. 2, б).

Як видно з таблиці, максимальні значення середнього розміру кристалітів In_6Se_7 в матриці шаруватого $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ отримано при застосуванні графічного розмірно-деформаційного методу (SSP методу). Проте, при використанні цього методу для визначення середнього розміру різного роду сферичних наночастинок замість безрозмірного коефіцієнта форми частинок $K = 0,9$ використовують значення $K = 3/4$, наприклад [60, 61]. Це обумовлено тією обставиною, що при використанні модифікованого методу Шеррера а також методів Вільямсона–Холла і Холдера–Вагнера визначені значення D_{aver} є усередненими по об'єму частинки. При використанні SSP методу перехід до усереднення по об'єму відбувається через усереднення по площі поверхні частинок. При використанні $K = 3/4$ замість $K = 0,9$ середній розмір нанокристалітів In_6Se_7 , визначений за допомогою SSP методу, становитиме не 31,54, а 26,28 нм, що практично співпадає із значеннями D_{aver} , визначеними модифікованим методом Шеррера і методом Холдера–Вагнера (різниця не перевершує 2,5 Å). Мінімальне значення середнього розміру нанокристалітів In_6Se_7 в матриці $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ $D_{\text{aver}} = 23,13$ нм отримано при застосуванні методу Вільямсона–Холла (таблиця). Визначення D_{aver} кристалітів In_6Se_7 цим методом проводилося у припущенні, що профілі рефлексів на рентгенограмі описуються функціями Лоренца (формули (2), (4), (5), рис. 3, б). У цьому припущенні залежність Вільямсона–Холла дозволяє визначити верхню межу значень D_{aver} і нижню межу значень ε [62], а в протилежному припущенні – про гауссову форму дифракційних ліній – нижню межу значень D_{aver} і верхню межу значень. Тобто отримано максимально можливі значення середнього розміру нанокристалітів In_6Se_7 . Проте визначення значень D_{aver} і ε методом Вільямсона–Холла проводилося із застосуванням, так званої, універсальної моделі деформації [60, 61], яка не врахо-

ує ні кристалічну структуру, ні пружні властивості In_6Se_7 . Відсутність у літературі даних стосовно компонентів тензора пружності для In_6Se_7 унеможливорює корекцію значень D_{aver} і ε із застосуванням інших моделей (“універсальної моделі деформації всебічної напруженості” або “універсальної моделі густини енергії всебічної деформації”) у рамках методу Вільямсона–Холла. Звертає на себе увагу і факт зростання величини достовірності апроксимації експериментальних даних R^2 у лінійці вибраних для характеристики нанокристалітів In_6Se_7 залежностей: модифікована залежність Шеррера – залежність Вільямсона–Холла – графічна розмірно-деформаційна залежність – залежність Холдера–Вагнера (рис. 3). Якщо достовірність апроксимації експериментальних точок при використанні модифікованого методу Шеррера становить приблизно 46,2 % (рис. 3, а), то при використанні методу Холдера–Вагнера – практично 100% (рис. 3, д).

У тому випадку, якщо включення In_6Se_7 в матриці шаруватого $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ являють собою тісне скупчення нанокристалітів (зерно) In_6Se_7 , середня густина дислокацій δ_{out} визначається їх середнім розміром [36]:

$$\delta_{\text{out}} = \frac{1}{D_{\text{aver}}^2}, \quad (10)$$

а середню густину дислокацій в окремих кристалітах моноклінної сингонії δ_{in} в [63] пропонується оцінювати за допомогою наступного співвідношення:

$$\delta_{in} = \frac{\beta_{\text{aver}}^2}{9(\mathbf{b})^2}. \quad (11)$$

В (11) $\mathbf{b}$ – вектор Бюргерса, а β_{aver} – усереднене значення фізичних ширин усіх ідентифікованих дифракційних максимумів $\beta_{(hkl)}$. Приймаючи, що $D_{\text{aver}} \approx 26,5$ нм отримаємо $\delta_{\text{out}} \approx 1,42 \times 10^{11} \text{ см}^{-2}$. При розрахунку середньої густини дислокацій $\delta_{in} = 2,42 \cdot 10^9 \text{ см}^{-2}$ в нанокристалітах In_6Se_7 усереднювали значення $\beta_{(hkl)}$, визначені по формулі (8), для всіх дифракційних піків з інтенсивністю у 2,5–3 рази більшою ніж рівень фону. За вектор Бюргерса приймали мінімальний трансляційний вектор, тобто параметр $b = 4,06$ Å кристалічної ґратки моноклінного In_6Se_7 .

Як видно з рис. 1, початкові ділянки ВАХ (при напругах $V < 0,5$ В) кристалічних пластин $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ однакової товщини без (крива 1) і

з включеннями фази In_6Se_7 (крива 2) співпадають. Значення питомого опору, визначене на цих ділянках ВАХ, є одним і тим же для обох типів зразків. Як свідчать результати експериментальних досліджень [64], введення напівпровідникових частинок в широкозонний матеріал не призводить до зміни питомого опору останнього, якщо об'ємна частка наповнювача x_V є меншою, ніж $x_V < 0,15$. При $x_V \geq 0,15$ починає відбуватися перехід від властивості матриці-господара до властивостей напівпровідника-наповнювача, що супроводжується зміною питомого опору широкозонної матриці. Згідно теорії перколяції [65], при $x_V \geq 0,15$ стає ймовірним формування первинного ланцюжка (неперервного кластера), який замикає металеві електроди на протилежних поверхнях зразка неупорядкованої макросистеми “широкозонна матриця – напівпровідникові частинки (наповнювач)”. Вищезазначене дозволяє констатувати той факт, що в зразках $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{In}_6\text{Se}_7$, для яких спостерігається струмова нестабільність із Z - і N -подібними ВАХ (рис. 1, крива 2), об'ємна частка фази більш вузькозонного компонента In_6Se_7 не перевищує 15%. Для точного визначення співвідношення між фазами In_2Se_3 і In_6Se_7 в досліджуваних композитних зразках було використано дифракційно-адсорбційний метод [66]. В рамках цього методу концентрація фази 1 в двокомпонентній суміші розраховується за допомогою рівняння Клуґа:

$$x_{M(1)} = \left(\frac{I_{(hkl)(1)}}{I_{(hkl)(1)}^0} \right) \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{(1)} \times \left\{ \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{(1)} - \left(\frac{I_{(hkl)(1)}}{I_{(hkl)(1)}^0} \right) \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{(1)} - \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_{(2)} \right] \right\}^{-1}, \quad (12)$$

де $x_{M(1)}$ – масова частка фази 1 в суміші; $I_{(hkl)(1)}$ і $I_{(hkl)(1)}^0$ – інтенсивності обраного для розрахунку дифракційного максимуму (hkl) для фази 1 в суміші і у чистому вигляді, відповідно; $(\mu/\rho)_{(1)}$ і $(\mu/\rho)_{(2)}$ – масові коефіцієнти поглинання для фаз 1 і 2, відповідно, для довжини хвилі.

Як свідчать розрахунки по формулі (12) із використанням рентгенівських дифрактограм In_2Se_3 і $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{In}_6\text{Se}_7$ (рис. 2) для брегівських відбиттів (110) , (006) і (225) In_2Se_3 , масова частка цієї сполуки у композиті становить 0,9902. Відповідно масова частка In_6Se_7 у суміші – 0,00098 (тобто

близько 1% по масі). При розрахунках масові коефіцієнти поглинання In_2Se_3 ($158,85 \text{ см}^2/\text{г}$) і In_6Se_7 ($168,72 \text{ см}^2/\text{г}$) для енергій, що відповідають $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванню, визначалися як середньозважені значення масових коефіцієнтів поглинання окремих елементів In і Se по методиці [67]. Масові коефіцієнти поглинання окремих елементів для широкого діапазону енергій наведено у довідковій літературі, наприклад в [68]. По визначенню, об'ємна концентрація однієї із фаз двокомпонентної суміші (у нашому випадку $x_{V(\text{In}_6\text{Se}_7)}$) це відношення об'єму цієї фази $V_{(\text{In}_6\text{Se}_7)}$ до об'єму всього композиту:

$$x_{V(\text{In}_6\text{Se}_7)} = V_{(\text{In}_6\text{Se}_7)} / (V_{(\text{In}_6\text{Se}_7)} + V_{(\text{In}_2\text{Se}_3)}), \quad (13)$$

або через масу і густину:

$$x_{V(\text{In}_6\text{Se}_7)} = m_{(\text{In}_6\text{Se}_7)} / \rho_{(\text{In}_6\text{Se}_7)} \times \{ m_{(\text{In}_6\text{Se}_7)} / \rho_{(\text{In}_6\text{Se}_7)} + m_{(\text{In}_2\text{Se}_3)} / \rho_{(\text{In}_2\text{Se}_3)} \}^{-1}. \quad (14)$$

При густині $5,80$ і $5,86 \text{ г/см}^3$ для In_2Se_3 і In_6Se_7 , відповідно [32], об'ємна частка In_6Se_7 в досліджуваних зразках $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{In}_6\text{Se}_7$ становить $x_{V(\text{In}_6\text{Se}_7)} = 0,00969$, що відповідає середній концентрації нанокристалів In_6Se_7 з середнім розміром $D_{\text{aver}} \approx 26,5 \text{ нм}$ $n_{\text{In}_6\text{Se}_7} \approx 3,12 \cdot 10^{15}$ в одному см^3 шаруватої матриці $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ (більш точно – в одному см^3 композиту $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{In}_6\text{Se}_7$).

Застосовані для характеристики нанокристалів In_6Se_7 феноменологічні методи рентгенівської дифрактометрії не дають прямої відповіді на питання, що собою являють включення In_6Se_7 в кристалах In_2Se_3 : це окремі кристаліти чи їх скупчення (зерна)? Згідно [69], струмова нестабільність із Z - і N -подібними ВАХ в надгратках (в тому числі і в неупорядкованих) або в напівпровідникових MQW структурах пов'язана з резонансним тунелюванням носіїв заряду між сусідніми потенційними ямами, а також між металевими електродами і найближчими потенційними ямами. Такий механізм струмопереносу накладає обмеження не на розміри включень вузькозонної фази (у нашому випадку включень In_6Se_7), а на товщину прошарків широкозонної фази (In_2Se_3) між сусідніми включеннями, яка має бути “тунельно-прозорою”. З іншого боку, згідно [70], ВАХ такого типу в напівпровідникових MQW структурах обумовлені польовою електронною емісією і

резонансним тунелюванням електронів із квантових точок на рівні в широкозонній матриці, що стає можливим в результаті квантування енергії носіїв заряду в квантових точках. В цьому випадку на розміри нанооб'єктів накладається обмеження, оскільки квантування енергії носіїв заряду в квантових точках спричиняється проникненням в них електричного поля, що напряму пов'язане з малістю радіуса заокруглення частинки [70]. Реалізація таких механізмів струмопереносу в зразках $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{In}_6\text{Se}_7$ передбачає наявність включень In_6Se_7 в матриці In_2Se_3 у вигляді окремих нанокристалітів (спричиняють струмову нестабільність із Z - і N -подібними ВАХ в слабких полях) хоча і не виключає існування включень більшого розміру, які представляють собою скупчення кристалітів In_6Se_7 (не призводять до струмової нестабільності в слабких полях). Насамкінець зауважимо, що при освітленні світлом повного спектру кристалічні зразки $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ при наявності в них включень In_2Se_3 демонструють інтегральну негативну, у напрямку перпендикулярному шарам, і позитивну, у напрямку вздовж шарів, фоточутливість (результати дослідження фотопровідності зразків $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{In}_6\text{Se}_7$ готуються до публікації). Причому максимум полоси, яка визначає як від'ємну, так і додатну інтегральну фотопровідність, припадає на енергію $h\nu \approx 0,8\text{--}0,81\text{ eV}$, а її інтенсивність більш ніж на порядок перевищує інтенсивність полоси, пов'язаної із міжзонними переходами в In_2Se_3 . При цьому, час наростання після включення і час релаксації фотоструму до рівноважних темнових значень після виключення світла, як мінімум, на 2–3 порядки менші, ніж такі для низки полікристалічних плівок, наприклад [71, 72], або нанокмполітиків, наприклад [73, 74], які позиціонуються як матеріали для фотоелектроніки. Це свідчить про перспективність використання зразків $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{In}_6\text{Se}_7$ для роботи в оптичному телекомунікаційному діапазоні (in the spectral range of $\lambda = 1,3\text{--}1,6\text{ мкм}$ for communication applications [75]), тим більше, що положення максимуму полоси, що обумовлює інтегральну фоточутливість (як негативну, так і позитивну) таких зразків, співпадає з одним із трьох вікон прозорості (Telecom windows) стандартного ступеневого оптичного волокна (Single-mode optical fiber (SMF)), яке (у порівнянні з іншими вікнами прозорості) характеризується найменшою величиною затухання сигналу

($\sim 0,22\text{ дБ/км}$) і тому використовується для організації зв'язку на великі віддалі [76].

4. Висновки

1. Вирощені методом Бріджмена із стехіометричного розплаву компонентів шаруваті кристали In_2Se_3 є неоднорідними: частина зразків отриманих із одного і того ж зливку є однофазними і містять у собі лише фазу гексагонального $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, в іншій частині виявлено включення фази кристалічного In_6Se_7 .

2. Однофазні зразки $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ у вигляді плоскопаралельних пластин володіють лінійними, а за наявності включень In_6Se_7 – Z - і N -подібними вольт-амперними характеристиками.

3. Низка феноменологічних методів рентгенівської дифрактометрії, залучених для характеристики мікоструктури включень In_6Se_7 в матриці шаруватого $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$, засвідчують дію стискувальних напружень в кристалітах In_6Se_7 .

4. Наявність стискувальних мікронапруженостей в кристалітах In_6Se_7 приводить до того, що значення їх середнього розміру, визначені із розширення дифракційних максимумів модифікованим методом Шеррера, графічним розмірно-деформаційним методом, а також методом Холдера–Вагнера, практично співпадають (різниця не перевищує 1%) і становлять $D_{\text{aver}} \approx 26,5\text{ нм}$. Різниця між значеннями D_{aver} , визначеними за допомогою вищезначених методів, і визначеним за допомогою методу Вільямсона–Холла ($\sim 12\%$), пов'язується з особливостями використаної для аналізу дифракційних ліній In_6Se_7 моделі рівномірної деформації, яка не враховує ні кристалічну структуру, ні пружні властивості кристалітів. Відсутність у літературі даних стосовно компонентів тензора напружень для In_6Se_7 унеможливорює корекцію значень D_{maver} із застосуванням інших моделей у рамках методу Вільямсона–Холла.

5. Розраховано середня густина дислокацій, коли включення In_6Se_7 в матриці шаруватого $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ являють собою тісне скупчення нанокристалітів In_6Se_7 , а також середню густину дислокацій в окремих кристалітах.

6. Дифракційно-адсорбційним методом із застосуванням рівняння Круга визначено середню масову частку (і, відповідно, середню об'ємну частку) фази In_6Se_7 в досліджуваних зразках $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$.

Розраховано середню концентрацію нанокристалітів In_6Se_7 з середнім розміром $D_{\text{aver}} \approx 26.5$ нм в одному cm^3 шаруватої матриці $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$.

7. У якості анонса подальших досліджень відмічено перспективність використання кристалів $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ з нанорозмірно структурованими включеннями In_6Se_7 для роботи в оптичному телекомунікаційному діапазоні.

Дослідження виконане в рамках наукового напрямку Природничі та математичні науки та частково підтримані НДР МОНУ № 0121U112421 та № 0119U100728.

- Q. Li, Y. Li, J. Gao, S. Wang, X. Sun. High performance single In_2Se_3 nanowire photodetector. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 243105 (2011).
- G. Almeida, S. Dogan, G. Bertoni, C. Giannini, R. Gaspari, S. Perissinotto, R. Krahne, S. Ghosh, L. Manna. Colloidal monolayer $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ nanosheets with high photoresponsivity. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 3005 (2017).
- Z. Zhang, J. Yang, F. Mei, G. Shen. Longitudinal twinning $\text{-In}_2\text{Se}_3$ nanowires for UV-visible-NIR photodetectors with high sensitivity. *Front. Optoelectron.* **11**, 45 (2018).
- S.I. Drapak, V.V. Netyaga, Z.D. Kovalyuk. The electrical and photoelectrical properties of $n\text{-In}_2\text{Se}_3\text{-p-InSe}$ heterostructures. *Tech. Phys. Lett.* **28**, 711 (2002).
- N. Balakrishnan, C.R. Staddon, E.F. Smith, J. Stec. Quantum confinement in $\beta\text{-In}_2\text{Se}_3$ layers grown by physical vapour transport for high responsivity photodetectors. *2D Mater.* **3**, 025030 (2016).
- S. Chen, X. Liu, X. Qiao, X. Wan, K. Shehzad, X. Zhang, Y. Xu, X. Fan. Facile synthesis of $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ nanoflowers toward high performance self-powered broadband $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3/\text{Si}$ heterojunction photodiode. *Small.* **13**, 1604033 (2017).
- S.H. Kwon, B.T. Ahn, S.K. Kim, F.O. Adurodiya, K.H. Kang, K.H. Yoon, J. Song. Characterization of CuInSe_2 and In_xSe_y thin films by coevaporation method. *J. Korean Phys. Soc.* **31**, 796 (1997).
- S. Kwon, B. Ahn, S. Kim, K. Yoon, J. Song. Growth of CuIn_3Se_5 layer on CuInSe_2 films and its effect on the photovoltaic properties of $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{CuInSe}_2$ solar cells. *Thin Solid Films.* **323**, 265 (1998).
- Y. Ohtake, S. Chaisitsak, A. Yamada, M. Konagai. Characterization of ZnIn_xSe_y thin films as a buffer layer for high efficiency Cu(InGa)Se_2 thin-film solar cells. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 3220 (1998).
- C. Julien, E. Hatzikraniotis, A. Chevy, K. Kambas. Electrical behavior of lithium intercalated layered In-Se compounds. *Mater. Res. Bull.* **20**, 287 (1985).
- H. Peng, X.F. Zhang, R.D. Twisten, Y. Cui. Vacancy ordering and lithium insertion in III_2VI_3 nanowires. *Nano Res.* **2**, 327 (2009).
- S. Yang, C.-Y. Xu, L. Yang, S.-P. Huabc, L. Zhen. Solution-phase synthesis of $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ nanoparticles for highly efficient photocatalytic hydrogen generation under simulated sunlight irradiation. *RSC Adv.* **6**, 106671 (2016).
- R. Wanga, J. Wana, J. Jia, W. Xue, X. Hu, E. Liu, J. Fan. Synthesis of In_2Se_3 homojunction photocatalyst with and phases for efficient photocatalytic performance. *Materials & Design.* **151**, 74 (2018).
- H. Lee, D.-H. Kang, L. Tran. Indium selenide (In_2Se_3) thin film for phase-change memory. *Mater. Sci. Eng. B.* **119**, 196 (2005).
- A.M. Rasmussen, S.T. Teklemichael, E. Mafi, Y. Gu, M.D. McCluskey. Pressure-induced phase transformation of In_2Se_3 . *Appl. Phys. Lett.* **102**, 062105 (2013).
- W. Ding, J. Zhu, Z. Wang, Y. Gao, D. Xiao, Y. Gu, Z. Zhang, W. Zhu. Prediction of intrinsic two-dimensional ferroelectrics in In_2Se_3 and other $\text{III}_2\text{-VI}_3$ van der Waals materials. *Nat. Commun.* **8**, 14956 (2017).
- C. Cui, W.-J. Hu, X. Yan, C. Addiego, W. Gao, Y. Wang, Z. Wang, L. Li, Y. Cheng, P. Li, X. Zhang, H.N. Alshareef, T. Wu, W. Zhu, X. Pan, L.-J. Li. Intercorrelated in-plane and out-of-plane ferroelectricity in ultrathin two-dimensional layered semiconductor In_2Se_3 . *Nano Lett.* **18**, 1253 (2018).
- G. Han, Z.-G. Chen, J. Drennan, J. Zou, Indium selenides: structural characteristics, synthesis and their thermoelectric performances. *Small.* **10**, 2747 (2014).
- L. Yang, Z.-G. Chen, M.S. Dargusch, J. Zou. High performance thermoelectric materials: progress and their applications. *Adv. Energy Mater.* **8**, 1701797, (2018).
- S. Popovic, A. Tonejc, B. Grzeta-Plenkovic, B. Celustka, R. Trojko. Revised and new crystal data for indium selenides. *J. Appl. Cryst.* **12**, 416 (1979).
- C. Amory, J.C. Bernede, S. Marsillac. Study of a growth instability of $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$. *J. Appl. Phys.* **94**, 6945 (2003).
- S.B. Syamala, K. Bindu, K.P. Vijayakumar, C. Sudha Kartha. Photoconductivity measurements on $g\text{-In}_2\text{Se}_3$ thin films. *Abstracts of the 13-th annual general meeting of materials research society of India.* (Hyderabad, 2002), p. 267.
- M. Kupers, P.M. Konze, A. Meledin, J. Mayer, U. Englert, M. Wuttig, R. Dronskowski. Controlled crystal growth of indium selenide, In_2Se_3 , and the crystal structures of $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$. *Inorg. Chem.* **57**, 11775 (2018).
- J. van Landuyt, G. van Tendeloo, S. Amelinck. Phase transitions in In_2Se_3 as studied by electron microscopy and electron diffraction. *Phys. Stat. Sol. (a)* **30**, 299 (1975).
- J. Ye, S. Soeda, Y. Nakamura, O. Nittono. Crystal structures and phase transformation in In_2Se_3 compound semiconductor. *Jpn. J. Appl. Phys.* **37**, 4264 (1998).
- A. Chaiken, K. Nauka, G.A. Gibson, H. Lee, C.C. Yang. Structural and electronic properties of amorphous and polycrystalline In_2Se_3 films. *J. Appl. Phys.* **94**, 2390 (2003).
- Yu.I. Zhirko, V.M. Grekhov, Z.D. Kovalyuk. Characterization, optical properties and electron (exciton)-phonon

- interaction in bulk In_2Se_3 crystals and InSe nanocrystals in In_2Se_3 confinement. *J. Nanomed. Nanosci.* **3**, JNAN-148 (2018).
28. S.I. Drapak, S.V. Gavriluk, Z.D. Kovalyuk. Current instability with Z- and N-shaped current-voltage characteristics in inhomogeneous In_2Se_3 crystals. *Tech. Phys. Lett.* **35**, 569 (2009).
29. V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk, A.V. Zaslonkin, V.I. Ivanov. Structure and electrical properties of In_2Se_3 Mn layered crystals. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* **12**, 290 (2009).
30. Z.D. Kovalyuk, V.B. Boledzyuk, Z.R. Kudrynskyi, A.D. Shevchenko. Ferromagnetism in Co-intercalated In_2Se_3 layered crystals. *Phys. Chem. Solid State.* **14**, 730 (2013).
31. V.M. Kaminskii, Z.D. Kovalyuk V.I. Ivanov. Structure and physical properties of $\text{In}_2\text{Se}_3(\text{Mn})$, $\text{InSe}(\text{Mn})$ and $\text{InSe}(\text{Fe})$ layered crystals. *Phys. Chem. Solid State.* **16**, 44 (2015).
32. O. Madelung. *Semiconductors: Data Handbook. 3rd Edition* (Springer, 2004) [ISBN: 978-3-540-40488-0].
33. Powder diffraction file, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), JCPDS Card No: 23-294.
34. Ya-Chu Hsu, Yu-Chen Hung, Chiu-Yen Wang. Controlling growth high uniformity indium selenide (In_2Se_3) nanowires via the rapid thermal annealing process at low temperature. *Nanoscale Res. Lett.* **12**, 532 (2017).
35. Powder diffraction file, Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), JCPDS Card No: 24-0070.
36. R. Walther, H.J. Deiseroth. Redetermination of the crystal structure of hexaindium heptaselenide, In_6Se_7 . *Zeitschrift für Kristallographie.* **210**, 359 (1995).
37. A.F. El-Deeb, H.S. Hetwally, H.A. Shebata. Structural and electrical properties of In_6Se_7 thin films. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 125305 (2008).
38. R. Anuroop, B. Pradeep. Structural, optical, ac conductivity and dielectric relaxation studies of reactively evaporated In_6Se_7 thin films. *JALCOM (Journal of Alloys and Compounds)* **702**, 432 (2017).
39. A.I. Gusev. *Nanomaterials, Nanostructures and Nanotechnologies* (Fizmatlit, 2005).
40. B.D. Culity, S.R. Stock. *Elements of X-ray diffraction. 3rd Edition* (Hentice-Hall Inc., 2001) [ISBN-10: 9789332535169].
41. E.H. Kisi, C.J. Howard. *Applications of Neutron Powder Diffraction* (Oxford University Press, 2008) [ISBN: 0199657424].
42. D. Chiche, M. Digne, R. Revel, C. Chaneac, J.-P. Jolivet. D. Chiche, M. Digne, R. Revel, C. Chaneac, J.-P. Jolivet. Accurate determination of oxide nanoparticle size and shape based on X-ray powder pattern simulation: application to boehmite AlOOH . Accurate determination of oxide nanoparticle size and shape based on X-ray powder pattern simulation: application to boehmite AlOOH . *J. Phys. Chem. C* **112**, 8524 (2008).
43. S. Zeinali, M. Abdollahi, S. Sabbaghi. Carboxymethyl-beta-cyclodextrin modified magnetic nanoparticles for effective removal of arsenic from drinking water: synthesis and adsorption studies. *J. Water Environ. Nanotechnol.* **1**, 104 (2016).
44. S.M. Londono-Restrepo, R. Jeronimo-Cruz, B.M. Millan-Malo, E.M. Rivera-Munoz, M.E. Rodriguez-Garcia. Effect of the nano crystal size on the X-ray diffraction patterns of biogenic hydroxyapatite from human, bovine, and porcine bones. *Sci. Rep.* **9**, 5915 (2019).
45. A. Monshi, M.R. Foroughi, M.R. Monshi. Modified Scherrer equation to estimate more accurately nanocrystallite size using XRD. *WJNSE (World J. Nano Sci. Engineering)*. **2**, 154 (2012).
46. N. Rani, S. Chahal, A.S. Chauhan, P. Kumar, R. Shukla, S.K. Singh. X-ray analysis of MgO nanoparticles by modified Scherrer's, Williamson-Hall and Size-Strain method. *Materials Today: Proc.* **12**, 543 (2019).
47. R.L. Snyder, J. Fiala, H.J. Bunge. *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction* (Oxford University Press, 1999) [ISBN: 0-19-850189-7].
48. B. Marinkovic, R.R. de Avillez, A. Saavedra, F.C.R. Assuncao. A comparison between the Warren-Averbach method and alternate methods for X-ray diffraction microstructure analysis of polycrystalline specimens. *Mat. Res.* **4**, 71 (2001).
49. D. Balzar. X-ray diffraction line broadening: modeling and applications to high-Tc superconductors. *J. Res. Natl. Inst. Standart. Technol.* **98**, 321 (1993).
50. N.T. Tayade, S. Dhawakankar, P.R. Arjuwadkar. Perspective of distortion and vulnerability in structure by using the CdS-ZnS composite approach in Rietveld refinement. *J. Phys. Sci.* **22**, 137 (2017).
51. R.A. Young. *The Rietveld Method* (Oxford University Press, 1996) [ISBN: 9780198559122].
52. D. Balzar, N. Audebrand, M.R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J.I. Langford, A. Le Bail, D. Louer, O. Masson, C.N. McCowan, N.C. Popa, P.W. Stephens, B.H. Toby. Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. *J. Appl. Cryst.* **37**, 911 (2004).
53. P.C. de Sousa Filho, T. Gacoin, J.-P. Boilot, R.I. Walton, O.A. Serra. Synthesis and luminescent properties of $\text{REVO}_4\text{-REPO}_4$ ($\text{RE} = \text{Y, Eu, Gd, Er, Tm, or Yb}$) heteronanostructures: A promising class of phosphors for excitation from NIR to VUV. *J. Phys. Chem. C.* **119**, 24062 (2015).
54. B.E. Warren. X-ray studies of deformed metals. *Progr. Met. Phys.* **8**, 147 (1959).
55. K.R. Beyerlein, R.L. Snyder, M. Li, P. Scardi. Application of the Debye function to systems of crystallites. *Philos. Mag.* **90**, 3891 (2010).
56. J.F. Nye. *Physical Properties of Crystals – Their Representation by Tensors and Matrixes* (Clarendon Press–Oxford University Press, 1985) [ISBN-13: 978-0198511656].
57. L.M. Kovba, V.K. Trunov. *X-Ray Phase Analysis* (Moscow Univ. Press, 1976).
58. L. Motevalizadeh, Z. Heidary, M.E. Abrishami. Facile template-free hydrothermal synthesis and microstrain

- measurement of ZnO nanorods. *Bull. Mater. Sci.* **37**, 397 (2014).
59. N.C. Halder, C.N.J. Wagner. Separation of particle size and lattice strain in integral breadth measurements. *Acta Crystallogr.* **20**, 312 (1966).
 60. R. Rai, T. Triloki, B.K. Singh. X-ray diffraction line profile analysis of KBr thin films. *Appl. Phys. A.* **122**, 774 (2016).
 61. K. Manikandan, S. Dhanuskodi, A.R. Thomas, N. Maheswari, G. Muralidharan, D. Sastikumar. Size-Strain distribution analysis of SnO_2 nanoparticles and it's multifunctional applications of fiber optic gas sensor, supercapacitor and optical limiter. *RSC Adv.* **6**, 90559 (2016).
 62. S.S. Pushkarev, M.M. Grekhov, N.V. Zenchenko. X-ray diffraction analysis of features of the crystal structure of $\text{GaN}/\text{Al}_{0.32}\text{Ga}_{0.68}\text{N}$ HEMT-heterostructures by the Williamson–Hall method. *Semiconductors.* **52**, 734 (2018).
 63. R. Yazici, D. Kalyon. Microstrain and defect analysis of CL-20 crystals by novel X-ray methods. *J. Energ. Mat.* **23**, 43 (2005).
 64. V.A. Sotskov. Experimental study of the concentration dependence of resistivity in disordered macrosystems of the insulator-semiconductor type. *Tech. Phys. Lett.* **30**, 461 (2004).
 65. J.M. Ziman. Models of disorder. *The Theoretical Physics of Homogeneously Disordered Systems* (Cambridge University Press, 1985) [ISBN-13: 978-0521292801].
 66. S. Popovic. Quantitative phase analysis by X-ray diffraction-doping methods and applications. *Crystals.* **10**, 27 (2020).
 67. B.D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction. 2nd Edition* (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, 1978) [ISBN: 9780201011746].
 68. J.H. Hubbell, S.M. Seltzer. X-ray mass attenuation coefficients. NIST Standard Reference Database 126 (Tables of X-ray mass attenuation coefficients and mass energy-absorption coefficients from 1 keV to 20 MeV for elements $Z = 1$ to 92 and 48 additional substances of dosimetric interest). Last update to data content: July 2004.
 69. O.V. Pupyshcheva, A.V. Dmitriev, A.A. Ferajian, H. Mizuseki, Y. Kowazoe. Transition between N- and Z-sharped current-voltage characteristics in semiconductor multiple-quantum-well structures. *J. Appl. Phys.* **100**, 033718 (2006).
 70. A.A. Dadykin, Yu.N. Kozyrev, A.G. Naumovets. Field electron emission from Ge-Si nanostructures with quantum dots. *JETP Lett.* **76**, 472 (2002).
 71. M.A. Jafarov, E.F. Nasirov, S.A. Mamedova. Negative photoconductivity of alloys of II–VI compounds. *Semiconductors.* **48**, 570 (2014).
 72. A.K. Akimov, A.E. Klimov, S.V. Morozov, S.P. Suprun, Y.S. Epov, A.V. Ikonnikov, M.A. Fadeev, V.V. Rumyantsev. Giant negative photoconductivity of $\text{PbTe}:\text{In}$ films with cut off wavelength near 30 m. *Semiconductors.* **50**, 1684 (2016).
 73. S. Panigrahi, D. Basak. Morphology driven ultraviolet photosensitivity in $\text{ZnO}-\text{CdS}$ composite. *J. Colloid Interf. Sci.* **364**, 10 (2011).
 74. P. Maity, S.V. Singh, S. Biring, B.N. Pal, A.K. Ghosh. Selective near infrared (NIR) sensitive photodetector fabricated with colloidal $\text{CdS}:\text{Co}$ quantum dots. *J. Mater. Chem. C* **7**, 7725 (2019).
 75. N.B. Nahet. *Photodetectors. Materials, Devices and Applications* (Elsevier Science–Woodhead Publishing, 2016) [ISBN: 9780081027950].
 76. N. Massa. *Fiber Optic Telecommunication* (SPIE, 2000).

Одержано 29.11.21

S.I. Drapak, S.V. Gavrylyuk,
Y.B. Khalavka, V.D. Fotiy, P.M. Fochuk, O.I. Fediv

CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED In_6Se_7 INCLUSIONS IN LAYERED $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ CRYSTALS USING ANALYTICAL X-RAY DIFFRACTOMETRY METHODS

As follows from the X-ray structural analysis, In_2Se_3 crystals grown from the stoichiometric melt using the Bridgman method turned out inhomogeneous: some of the samples obtained from the same ingot contained only the hexagonal $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ phase, whereas inclusions of the In_6Se_7 crystalline phase were found in the others. The presence of narrower-band-gap semiconductor inclusions in the $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ matrix gives rise to the current instability with Z- and N-shaped current-voltage characteristics (CVCs) of the samples; at the same time, single-phase samples demonstrate linear CVCs. Several analytical methods of X-ray diffraction (XRD) analysis, which were applied to characterize the structure of In_6Se_7 inclusions, testified to the presence of compressive strains in them. It is shown that, owing to the action of compressive strains, the average sizes of In_6Se_7 crystallites determined using the modified Scherrer, Size-Strain Plot, and Halder–Wagner methods coincide with an accuracy higher than 1% and equal about 26.5 nm. A discrepancy between this value and the average size of In_6Se_7 nanocrystallites determined using the Williamson–Hall method (23.13 nm) has been discussed. With the help of the X-ray diffraction-absorption method, the average mass fraction of the In_6Se_7 phase in the investigated samples is determined, and the average concentration of In_6Se_7 nanocrystallites with an average size of about 26.5 nm over the volume of the layered $\alpha\text{-In}_2\text{Se}_3$ matrix is calculated. A perspective character of the application of $\text{In}_2\text{Se}_3/\text{In}_6\text{Se}_7$ composite samples for operating in the optical telecommunication wavelength interval is discussed.

Keywords: layered In_2Se_3 crystals, microstructure, nanocrystallite inclusions, composites, analytical X-ray diffractometry methods.