Міністерство освіти і науки України Львівський національний університет імені Івана Франка Міністерство освіти і науки України

ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника»

Кваліфікаційна наукова

праця на правах рукопису

Соловйов Микола Володимирович

УДК 535.581, 537.311.322, 538.915, 621.315.592

ДИСЕРТАЦІЯ ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕНЕРГІЇ ЕЛЕКТРОННИХ, ЕКСИТОННИХ ТА ФОНОННИХ ЗБУДЖЕНЬ В КРИСТАЛАХ ГРУПИ А4ВХ6

01.04.18 – фізика і хімія поверхні

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей, результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело

М.В. Соловйов

(підпис)

Науковий керівник <u>Франів Андрій Васильович</u>, доктор фізико-математичних наук, професор

АНОТАЦІЯ

Соловйов М.В. Трансформація енергії електронних, екситонних та фононних збуджень в кристалах групи A₄BX₆. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.18 «Фізика і хімія поверхні». –

, , 2021. - ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», Міністерство освіти і науки України, Івано-Франківськ, 2021.

Робота присвячена систематичному експериментальному і теоретичному дослідженню електронних, фононних, оптичних та електричних властивостей Широкозонні кристалів групи A_4BX_6 . напівпровідникові кристали своїм широким практичним застосуванням привертають увагу В якості матеріалів детекторів рентгенівських у-променів, для та хімічній та біомедичній промисловості інших приладах. Створення сенсорів та радіаційного випромінювання, які будуть ефективні при кімнатній температурі, однією i3 проблем сучасного матеріалознавства. Серед € відомих матеріалів (CdTe, CdTe-CdZn, TlBr, MI_2 (M = Pb, Hg)) для детектування іонізаційного випромінювання вирізняються трикомпонентні сполуки Tl₄CdI₆ та Tl₄HgI₆, адже саме в ній реалізуються усі необхідні вимоги для детекторів радіаційного випромінювання. Кристали Tl₄CdI₆ та Tl₄HgI₆ характеризується великим значенням ширини забороненої зони (Е_д = 2.83 eB [5], E_g = 2.13 eB відповідно). Наявність Tl компоненти підвищує коефіцієнт поглинання матеріалу для рентгенівських та у-променів через високу щільність ($\rho_{Cd} = 6.87$ г/см³ та $\rho_{Hg} = 7.19$ г/см³) та Z (Tl = 81, Cd = 48, Hg = 80, I = 53).

Монокристали Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ вирощувались з використанням вертикального методу Бріджмена. Для цього попередньо бінарні сполуки TlI і HgI₂, брали в співвідношеннях, відповідних формулі хімічної сполуки та завантажували в кварцову ампулу з відтягнутим у формі конуса дном. На основі порошкової X- променевої дифракції встановлено основні структурні параметри елементарної комірки досліджуваних сполук. Одержані структурні параметри в подальшому використовуються для теоретичних розрахунків.

Приводяться результати першопринципних розрахунків електронноенергетичного спектру, фононно-енергетичного спектру та оптичних параметрів кристалів Tl₄CdI₆ та Tl₄HgI₆. На основі теоретичних розрахунків визначено ефективні маси електрона і дірки, виявлено локалізацію найменшої забороненої щілини, з'ясовано генезис зони провідності та валентної зони, ідентифіковано природу прямо-зонного переходу.

Представлено результати теоретичних розрахунків фононних спектрів кристалів групи A₄BX₆. При кімнатній температурі, досліджувані кристали відповідають центросиметричній тетрагональній просторовій групі симетрії P4/mnc.

Встановлений розподіл коливань вищезазначеного монокристала за класами симетрії, та визначені правила відбору для коливань інфрачервоних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання.

Встановлена симетрійна класифікація фононних мод, використовуючи теоретико-групового аналізу.

Для підтвердження теоретичних розрахунків подаються результати експериментальних досліджень спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоних спектрів поглинання кристалів Tl₄CdI₆ та Tl₄HgI₆. На основі теоретико-групового аналізу зроблено симетрійну класифікацію фононних мод. Тако ж, у досліджуваних кристалах встановлений розподіл коливань за класами симетрії. За спектрами комбінаційного розсіювання ідентифіковано положення смуг та зроблено припущення про їх походження. Також були визначені правила відбору коливань для інфрачервоних спектрів та спектрів комбінаційного розсіювання.

Результати температурної поведінки спектрів фотолюмінесценції кристалів Tl_4CdI_6 та Tl_4HgI_6 . Дослідження спектрів свічення проведено в температурному діапазоні 77 К та спектральному діапазоні 350-650 нм. Виявлено дві основні смуги свічення ~ 551 нм та ~ 523 нм (для кристалу Tl_4HgI_6), які відповідають

свіченням домішкових центрів HgI₂ та TII відповідно. Припускається, що низькотемпературна смуга свічення ~ 448 нм відповідає рекомбінації екситонної смуги. Прояв різких смуг в діапазоні 350-410 нм відносяться до фононних повторень. На основі досліджень спектрів ФЛ для кристалу Tl₄CdI₆ за низьких температур (4.5-300 K) було виявлено три основні смуги 379.3, 415.4 та 457.4 нм. Природа прикрайових смуг (415.4 і 457.4 нм) характеризується однаковими положенням смуг в спектрах збудження. Природа всіх смуг у спектрах збудження можна пояснити, використовуючи частину щільності станів талію, кадмію та індію. Виявлено, що смуги (3.71, 4.94 eB) спектрів збудження можуть формуватись s - p переходами в Tl компоненті. Припускається, що смуга 2.96 eB виникає за рахунок свічення в з'єднанні CdI₆, вона може відповідати s - p переходами. Отже, смуга ФЛ 457.4 нм та 415.4 нм викликана внутрішніми переходами 6s - 7p в Tl та в з'єднанні CdI₆.

Представлено результати експериментального дослідження температурної поведінки вольт-амперних характеристик кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 . Проведено аналіз температурної залежності опору та визначено питомий опір досліджуваних зразків за кімнатної температури. Визначено енергію активації та динаміку зміни температурного коефіцієнта опору кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 . Ідентифіковано присутність структурного перетворення в кристалі Tl_4HgI_6 та його відсутність в Tl_4CdI_6 (в інтервалі температур 293 – 490 К). Приведено аналіз можливого практичного застосування досліджуваних зразків.

Встановлено, що за кімнатної температури в кристалах Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 переважаюче місце в формуванні вольт-амперних характеристик мають режими слабкої інжекції та постійного поля між контактами. Врахувавши першу похідну від вольт-амперних характеристик та встановивши коефіцієнт $\alpha(U)$ було виявлено, що механізм подвійної інжекції не проявляється в досліджуваних зразках.

Визначено, що величина питомого опору для Tl_4HgI_6 ($\rho \approx 0.233$ MOм·см) суттево відрізняється від величина питомого опору для Tl_4CdI_6 ($\rho \approx 1.08$ MOм·см).

Залежність опору від температури для кристалу Tl₄HgI₆ дозволила виявити аномальну ділянку (423 – 465 K), що обумовлена проявом структурної перебудови в зразку. Для кристалу Tl₄CdI₆ аномальних ділянок не спостерігається.

Визначено енергію активації для кристалу $Tl_4HgI_6 \Delta W = 0.91 \text{ eB}$, а для $Tl_4CdI_6 \Delta W = 0.67 \text{ eB}$. Висунуто припущення, про можливість застосування досліджуваних зразків в якості датчиків температури.

Синтезовано нанокристали Tl_4HgI i Tl_4CdI_6 в порожнинах природніх матриць, зокрема таких як: природному цеоліті – морденіт, поруватий кремній, лужноборосилікатне скло та мінерал Al₂Be₃[Si₆O₁₈].H₂O (берил). Таким чином нанокристалів, було отримано синтезованих різноманітних зразки v діелектричних матрицях, з необхідним набором співвідношень *а_і/а_{екс},, які могли* бути використані експериментальної перевірки ефектів розмірного для квантування екситонних станів у кристалах Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6

Ключові слова: розрахунки зонної структури, зона провідності, фононний спектр, екситон, ефективна маса, релаксація, показник заломлення, фотолюмінесценція, енергія активації, вольт-амперні характеристики, фазові переходи, інжекція, нановключення, квантова точка, квантово-розмірнй ефект.

ABSTRACT

Solovyov M.V. Transformation of the energy of electron, exciton and phonon excitations in A₄BX₆ group crystals. –Manuscript copyright.

Thesis for the Candidate of Physics and Mathematics Sciences Degree, specialty 01.04.18 – physics and chemistry of the surface. – Ivan Franko natinal university of Lviv, Ministry of Education and Science of Ukraine, Lviv, 2021. - Vasyl Stefanyk Precarpathian National University, Ministry of Education and Science of Ukraine, Ivano-Frankivsk, 2021.

The work is devoted to the systematic experimental and first principles investigation of electronic, phonon, optical and electrical properties of A_4BX_6 group crystals.

Wide-gap semiconductor crystals have been used extensively in X- and γ -ray detectors, the chemical industry, and biomedicine. Designing room temperature radiation detectors is an urgent problem of materials science. Among the available materials (CdTe, CdTe–CdZn, TlBr, and MI₂ (M = Pb, Hg)) used to detect ionizing radiation, the Tl₄CdI₆ and Tl₄HgI₆ compounds holds a special place, since it meets all the requirements for radiation detectors [1]. The Tl₄CdI₆ and Tl₄HgI₆ crystals has a wide band gap (E_g = 2.83 eV [5], E_g = 2.13 eV respectively). The presence of thallium enhances the X- and γ -ray absorption coefficient of the material due to the high density ($\rho_{Cd} = 6.87 \text{ r/cm}^3$ ta $\rho_{Hg} = 7.19 \text{ r/cm}^3$ sx) and large atomic number Z (Tl = 81, Cd = 48, Hg = 80, I = 53).

The synthesis of the investigated compound is performed by the vertical Bridgman technique. The high-frequency binary compounds TII and HgI_2 are used as the input agents. The initial components were taken according to equi-molar ratios. Preliminary purification of the salts was performed using reiterated recrystallisation from the melt in quartz ampoules, and a vacuum sublimation. The structure data, atomic coordinates and interatomic distances calculation are based on experimental X-ray diffraction data.

The energy band structure of Tl_4CdI_6 and Tl_4HgI_6 is calculated from the first principles within the generalized gradient approximation (GGA). The band structure and density of states were calculated using a pseudopotential method in the framework of density functional theory. The effective mass of an electron and a hole have been determined using the first-principle calculations of band energy structure. The experimental and theoretical results are in good agreement.

Structure data and atomic coordinates have been obtained by Rietveld method. The compounds of Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 are isomorphous with each other and crystallize in a tetragonal lattice with the space group of *P4/mnc*. Present the results of theoretical calculations of phonon spectra of A_4BX_6 group crystals. Based on grouptheory analysis the symmetry classification of phonon modes carried out. Moreover the distribution of vibrations for symmetry classes of single crystals and the selection rules for vibrations in the IR- and Raman spectra are obtained.

The results of the infrared and Raman spectra of Tl₄HgI₆ and Tl₄CdI₆ crystals are present. On the basis of a factor group analysis and phonon frequencies calculated for Tl₄HgI₆ and Tl₄CdI₆, the relations between the vibrational spectra and the crystal structures have been determined. Moreover, the distribution of vibrations for symmetry classes of single crystals and the selection rules for vibrations in the infrared absorption and Raman spectra are obtained. Phonon modes frequencies and their origin determination are based on Raman scattering data.

The Tl₄HgI₆ photoluminescence spectra temperature behavior is researched. Two main emission bands ~ 551 nm and ~ 448 nm are detected. The bands correspond to the emissions of the admixture centers HgI₂ and TlI, respectively. This assumption is confirmed by comparison of low-temperature excitation spectra with the partial density of states. It is assumed that the low-temperature emission band ~ 520 nm corresponds to the recombination of the exciton band with characteristic times $\tau_1 = 0.67\pm0.01$ ns and $\tau_2 = 2.66\pm0.07$ ns. The appearance of sharp bands within the range 350-410 nm can be related to lattice vibrations.

The low-temperature (90 K) investigations of the photoluminescence spectra of the Tl₄CdI₆ crystal are pressent. Three luminescence bands, $\lambda = 379.3$ (3.26 eV), 415.4 (2.98 eV), and 457.4 (2.71 eV) nm, were observed. The excitation spectra of the edge bands (415.4 (2.98 eV) and 457.4 (2.71 eV) nm) are positioned analogously and explained using part of the density of thallium, cadmium, and iodine states. It was established that the bands at 3.71 and 4.94 eV in the excitation spectra are mainly

The results of experimental study of the temperature behavior of the voltage-tocurrent characteristics of Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 crystals are presented. The temperature dependence of resistance has been analyzed and the resistivity of the studied samples at room temperature has been determined. The activation energy and the dynamics of change in the temperature coefficient of resistance of Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 crystals have been determined. The presence of the structural transformation in Tl_4HgI_6 crystal and its absence in Tl_4CdI_6 (in the temperature range 293 - 490 K) has been identified. An analysis of the possible practical applications of the studied samples has been done.

Thus, we have found that at room temperature the weak injection and the constant field between the contacts are the predominant modes in Tl₄HgI₆ and Tl₄CdI₆ crystals and the mechanism of double injection is rather weak. At higher temperatures, all these three modes might be active in equal extents. However, taking into account the temperature stimulated increase of the first derivative of voltage-to-current characteristics ($\alpha = dI/dU$) from the magnitude $\alpha_{293K} = 0.01$ to the value of $\alpha_{458K} = 0.25$, it was found that the double injection mode does not appear in Tl₄HgI₆ and Tl₄CdI₆ samples. Thus, the behavior of voltage-to-current characteristics in Tl₄HgI₆ and Tl₄CdI₆ remains to be of the weak injection and the constant field between contacts.

The values of the specific resistances $\rho(Tl_4HgI_6) \approx 0.233 \text{ MOhm} \cdot \text{cm}$ and $\rho(Tl_4CdI_6) \approx 1.08 \text{ MOhm} \cdot \text{cm}$ are quite high.

The quasi linear behaviors of the dependences $lnR(10^3 \text{ T}^{-1})$ are observed. An anomaly of the dependence $ln_R(10^3 \text{ T}^{-1})$ is observed for Tl_4HgI_6 in the temperature range 423 - 465 K. This anomaly takes place as a result of the crystal structure rebuilding stimulated by temperature, which was confirmed by a number of studies. No temperature stimulated anomalies have been observed in Tl_4CdI_6 crystal.

The mean activation energies have been calculated for the crystals studied, $\Delta W(Tl_4HgI_6) = 0.91 \text{ eV}$ and $\Delta W(Tl_4CdI_6) = 0.67 \text{ eV}$. **Keywords:** band structure calculations, conduction band, phonon spectrum, exciton, effective mass, relaxation, refractive index, photoluminescence, activation energy, voltage-to-current characteristics, phase transitions, injection, nano-inclusion.

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. **Solovyov M.** Kashuba A., Franiv V., Franiv A., Futey O. X-ray luminescence of Tl₄CdI₆ crystals. *Proceedings of IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF) Lviv.* 2017. P. 195-198.

2. Kashuba A.I., **Solovyov M.V.**, Maliy T.S., Franiv I.A., Gomonnai O.O., Bovgyra O.V., Futey O.V., Franiv A.V., Stakhura V.B.. Lattice vibration spectra of A₄BX₆ group crystals. *Journal of Physical Studies*. 2018. Vol. 22, No. 2. P. (2701-1)-(2701-4).

3. Kashuba A.I. Malyi T.S., **Solovyov M.V.**, Stakhura V.B., Chylii M.O., Shchepanskyi P., Franiv V.A. Optical and energetic properties of the Tl_4CdI_6 crystal. *Optics and Spectroscopy*. 2018. Vol. 125, No. 6. P. 853-857.

4. Kashuba A., **Solovyov M.,** Malyi T., Semkiv I., Franiv A. Birefringence of Tl₄HgI₆ crystal. *Proceedings of XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT)*, Lviv. Ukraine, 16-18 September 2019. P. 272–276.

5. Kashuba A.I. **Solovyov M.V.**, Franiv A.V., Andriyevsky B., Malyi T.S., Tsyumra V.B., Zhydachevskyy Ya.A., Ilchuk H.A., Fedula M.V. Photoluminescence of Tl₄HgI₆ single crystals. *Fizika Nizkikh Temperatur*. 2020. Vol. 46, No. 10. P. 1227–1231.

6. Кашуба А.І., Попель О.М., Бовгира О.В., Франів А.В., **Соловйов М.В.** Теоретико-груповий аналіз фононних спектрів кристалу Tl₄.HgI₆. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2015. Вип. 38. С. 64-69.

7. Франів А., Соловйов М., Футей О., Гомоннай О., Кашуба А. Спектри комбінаційного розсіювання кристалів групи A₄BX₆. *Вісник Львівського університету. Серія фізична.* 2016. Вип. 51. С. 62-67.

8. **Solovyov M.,** O. Futey, V. Franiv, V. Solovyov, V. Stakhura, A. Franiv, A. Kashuba X-ray luminescence of Tl₄CdI₆ crystals. *Electronics and information technologies*. 2018. Issue 9. P. 164–171.

9. Соловйов М. Синтез та фотолюмінесценція нанокристалів Tl₄CdI₆, Tl₄HgI₆, вбудованих в природні порожнини. *Вісник Львівського університету. Серія фізична.* 2018. Вип. 55. С. 71-77.

10. Кашуба А.І. Петрусь Р.Ю., Андрієвський Б.В., Соловйов М.В., Семків І.В., Малий Т.С., Чилій М.О., Стахура В.Б., Щепанський П.А., Франів А.В. Температурна залежність електрофізичних властивостей кристалів групи A_4BX_6 . *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2019. Вип. 55, № 4. С. 130-135. (Kashuba A.I., Petrus R.Yu., Andrievskyi B.V., **Solov'ev M.V.**, Semkiv I.V., Malyi T.S., Chylii M.O., Stakhura V.B., Shchepanskyi P.A., Franiv A.V. Temperature dependence of the electrophysical properties of crystals of the A_4BX_6 group. *Materials Science*. 2020.Vol. 55, No. 4. P. 602-608.)

11. Кашуба А., Попель О., **Соловйов М.,** Франів А. Теоретико-груповий аналіз фононних модкристалу Tl₄HgI₆. Матеріали Міжнародної конференції молодих вчених та аспірантів (IEФ'2015). Ужгород, 2015. С. 135.

12. **Solovyov M.** Kashuba A., Bovgyra O., Franiv A. Lattice vibrations of crystals A₄BX₆: Raman spectra. *Тези доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів (MEICS-2015)*. 2015. С. 201–203.

13. **Solovyov M.,** Franiv V., Kashuba A. Temperature dependence luminescence of A₄BX₆ crystal. *Proceedings of IX International conference "Topical problem of semiconductor physics"*. Ukraine, Truskavets, 2016. P. 70.

14. Соловйов М.В., Франів В.А., Футей О.В., Бовгира О.В., Кашуба А.І. Динаміка гратки кристалу Tl₄CdI₆. *Тези Науково-технічної конференції «Фізика,* електроніка, електротехніка». Суми, 2016. С. 59.

15. Франів В., Соловйов М., Кашуба А. Катодолюмінесценція кристалів групи А₄ВХ₆. *Тези Міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика»*. Львів, 2017. С. В9.

16. Соловйов М., Франів В., Футей О., Кашуба А. Дисперсійні залежності подвійного заломлення кристалів Tl₄HgI₆ і Tl₄CdI₆. *Тези Міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика»*. Львів, 2017. С. В10.

17. Кашуба А.І., **Соловйов М.В.**, Франів А.В. Вольт-амперні характеристики кристалів групи А₄ВХ₆. *Тези Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика»*. Львів, 2018. С. А17.

18. **Solovyov M.V.**, Kashuba A.I., Franiv V.A. Temperature dependences of voltage-to-current characteristics of Tl₄HgI₆ and Tl₄CdI₆ crystals. *Proceedings of X International conference "Topical problem of semiconductor physics"*. Ukraine, Truskavets, 2018. P. 171-174.

19. Пат. 117411 Україна, МПК СЗОВ 9/04 (2006.01), СЗОВ 9/06 (2006.01), G02B 1/08 (2006.01), СЗОВ 11/06 (2006.01), G02B 5/30 (2006.01). Спосіб отримання кристалів подвійного променезаломлення / Франів А.В., Франів В.А., Морозов Л.М., Футей О.В., Соловйов В.В., Соловйов М.В.; заявник і власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. - № а 201701393; заявл. 14.02.2017; опубл. 25.07.2018, Бюл. № 14.

3MICT

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	16
ВСТУП	17
РОЗДІЛ 1. СТРУКТУРА ТА ОПТИКО-ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИ	BOCTI
КРИСТАЛІВ ГРУПИ А4ВХ6 (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	22
1.1. Особливості кристалічна структури кристалів групи A ₄ BX ₆	22
1.2. Електронний-енергетичний спектр кристалів групи А ₄ ВХ ₆	30
1.3. Коливні спектри кристалів групи А4ВХ6	34
1.4. Оптико-спектральні властивості кристалів групи А ₄ ВХ ₆	40
1.4.1. Оптичні властивості	40
1.4.2. Спектральні властивості	45
1.5. Механічні властивості	48
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	52
2.1. Синтез і вирощування кристалів Tl ₄ HgI ₆ та Tl ₄ CdI ₆	52
2.2. Морфологія поверхні	54
2.3. Методика Х- променевої дифракції	55
2.4. Методика першопринципних розрахунків	56
2.5. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоного	
пропускання	60
2.6. Методика дослідження фотолюмінесценції та рентген люмінесценції	62
2.7. Вольт-амперні характеристики	64

2.8. Дослідження спектральної поведінки показника заломлення	65
РОЗДІЛ З. ДИНАМІКА ЕЛЕКТРОННОГО ТА ФОНОННОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРУ КРИСТАЛІВ ТІ4HgI6 і Tl4CdI6	69
3.1. Результати Х-променевої дифракції кристалів Tl ₄ HgI ₆ і Tl ₄ CdI ₆	69
3.2. Зонно-енергетична структура Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6	71
3.2.1. Електронний-енергетичний спектр	71
3.2.2. Густина електронних станів	76
3.3. Фононний спектр кристалів Tl ₄ HgI ₆ і Tl ₄ CdI ₆	78
3.4. Спектри комбінаційного розсіювання	82
3.5. Спектри інфрачервоного пропускання	84
РОЗДІЛ 4. ТЕМПЕРАТУРНА ПОВЕДІНКА ОПТИКО-ЕЛЕКТРИЧНИ	X
ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ Tl4HgI6 TA Tl4CdI6	86
4. Електричні властивості кристалів групи А ₄ ВХ ₆	86
4.1. Вольт-амперні характеристики	86
4.2. Температурна поведінка опору кристалів групи A ₄ BX ₆	89
4.3.Спектральна поведінка показників заломлення кристалів групи A ₄ BX ₆	93
4.4 Фотолюмінесценція моно кристалів Tl ₄ CdI ₆	97
4.5.Фолюмінесценція моно кристалів Tl ₄ HgI _{:6}	104
4.6.1. Кристали А ₄ ВХ ₆ в структурній формі типу «квантова точка»	107
4.6.2. Синтез і вирощування нанокристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 в	
природніх порожнинах	110

4.6.3. Спектри фотолюмінесценції нанокристалів Tl ₄ HgI ₆ та Tl ₄ CdI ₆	
інкорпорованих в діелектричні матриці	113
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	120
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	123
ДОДАТКИ.	133

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ПЗ показник заломлення
- ІЧ інфрачервоний
- ФЛ фотолюмінесценція
- ФЕП фотоелектронний помножувач
- DFT теорія функціонала електронної густини
- GGA наближення узагальненого градієнта
- LDA наближення локальної густини
- СКР спектри комбінаційного розсіювання
- ФП фазовий перехід
- ДПЗ подвійне променезаломлення

ВСТУП

Актуальність теми. Напівпровідникові сполуки групи A₄BX₆ (зокрема таких як Tl₄CdI₆, Tl₄HgI₆) привертають увагу дослідників вирішення за їх напівпровідникової допомогою широкого кола задач електроніки, оптоелектроніки і сьогодні продовжують залишатись об'єктами зосередження значних інтелектуальних дослідницьких зусиль [1-4, 10, 11]. Досліджувані сполуки оптимально підходять джля широкого практичного застосування в якості матеріалів для детекторів рентгенівських та у-промененів, хімічній та біомедичній промисловості та інших галузях приладобудування [1-4]. Проте, сучасний стан нагального вирішення проблем дослідження потребує синтезу якісних монокристалів, розвитку їх теоретичних моделей з використанням комп'ютерного моделювання, проведення на основі висунутих теоретичних передбачень ростових експериментів та технічних параметрів сполук.

Прогнозується наявність сильної анізотропії структури, що пов'язана із збереження відносно високої компоненти йонного зв'язку. Дана особливість розширяє ряд перспектив досліджуваних сполук, зокрема в якості робочих елементів поляризаційних призм [9]. Використання кристалів подвійного променезаломлення Tl₄HgI₆ для виготовлення поляризаційних призм підвищує їх ефективність, оскільки ці кристали володіють аномально високим показником подвійного променезаломлення В червоній області спектра 630-740 нм. Аномально велике значення показника подвійного променезаломлення кристалів Tl₄HgI₆ зумовлюють структурно-чутливі властивості квазішаруватої структури кристалів та великої щільності кристалічної ґратки.

Провівши аналіз різних сфер можливого використання кристалів групи A₄BX₆, актуальним як у прикладному, так і у фундаментальному розумінні є синтез та дослідження фундаментальних фізичних властивостей.

У зв'язку з викладеною вище аргументацією, дисертаційна робота присвячена синтезу та дослідженню структурних, оптичних та електричних особливостей кристалів групи A₄BX₆.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка, в рамках проектів :

 «Механізми трансформації оптичної індикатриси в кристалічних фероїках та напівпровідникових кристалах типу А₄ВХ₆». Номер держреєстрації – № 0112U001273. Термін виконання – 1.01.2012 – 31.12.2013.

 «Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп А₄BX₆ та А₂BX₄» Номер держреєстрації – № 0117U001231. Термін виконання – 1.01.2017 – 31.12.2019.

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи – з'ясування закономірностей впливу кристалічної структури кристалів Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ енергетичних діаграм, оптичних та електричних властивостостей, на трансформацію їх електронних, фононних та екситонних збуджень.

Для досягнення поставленої мети було розв'язано такі завдання:

- оптимізація технології синтезу та вирощування якісних монокристалів Tl₄HgI₆
 i Tl₄CdI₆, а також нанокристалів в природних матрицях;
- теоретичні розрахунки зонної структури, густини станів, фононного спектру та співставлення їх із СКР та спектрами збудження ФЛ;
- вивчення взаємозв'язку анізотропії кристалічної структури сполук Tl₄HgI₆ і Tl₄CdI₆ у ПЗ; дослідження електро-термічних властивостей для виявлення структурних перебудов;
- з'ясуванню природи рекомбінаційних переходів у моно кристалах і наноструктурах синтезованих в природних матрицях;
- розгляд можливих практичних застосувань досліджених монокристалів Tl₄HgI₆ i Tl₄CdI₆.

Об'єктом досліджень є вплив структури кристалів Tl₄HgI₆ і Tl₄CdI₆ на їх оптичні, електричні та енергетичні властивості при різних температурах.

Предмет досліджень – структура, оптичні, енергетичні та електричні властивості та трансформація енергії електронних, екситонних та фононних збуджень в кристалах групи A₄BX₆.

У роботі використано такі методи дослідження: модифікований метод монокристалів Бріджмена та метод вакуумної сублімації, вирощування порошкової Х-променевої дифракції, спектроскопію комбінаційного розсіювання, електрофізичні вимірювання, оптичну спектроскопію пропускання та інтерференційно-поляризаційні першопринципні методи, розрахунки електронного та фононного спектру, спектроскопію ФЛ.

Наукова новизна одержаних результатів визначається тим, що в дисертаційній роботі вперше:

- Проведено теоретико-груповий аналіз для кристалів групи А₄ВХ₆ та досліджено спектри комбінаційного розсіювання і ІЧ- поглинання. Виявлено, основні смуги коливних спектрів та ідентифіковано їх природу.
- Розраховано електронні-, фононні-енергетичні діаграми та з'ясовано спектральну поведінку показника заломлення і подвійне променезаломлення.
 З'ясовано генезис валентної зони та зони провідності.
- 3. Вперше вивчено низькотемпературні спектри фотолюмінесценції та ідентифіковано вплив структурних особливостей на їх поведінку.
- 4. Виявлено структурні перетворення в кристалі Tl₄HgI₆ та їх відсутність в Tl₄CdI₆ які викликанні впливом температури та не залежать від прикладеного електричного поля.
- Досліджено ефект розмірного квантування екситонних станів в процесі пониження мірності кристалу при переході від трьохмірного до квазінульмірного кристалу;
- 6. Виявлено, що анізотропію показника заломлення і подвійне променезаломлення в кристалі Tl₄HgI₆ на порядок ніж в Tl₄CdI₆. Запропоновано використання сполуки Tl₄HgI₆ в якості матеріалу для поляризаційної призми.

Практичне значення одержаних результатів стосується найперше оптоелектроніки та напівпровідникового матеріалознавства. Вони пропонують нові можливості для створення пристроїв електроніки та оптоелектроніки. Зокрема,

- модифікований метод Бріджмена та метод вакуумної сублімації вирощування кристалів Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ дав змогу одержати монокристали задовільної оптичної якості;
- поєднання оптичної прозорості у широкій ІЧ області з великими показником подвійне променезаломлення зумовлює перспективи застосування Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ в якості активних компонент оптичних систем та приладів. Зокрема, запропоновано використання кристалу Tl₄HgI₆ в якості компонент для поляризаційних призм, які активно використовуються в оптичних, космічних та інших галузях приладобудування. За результатами проведених досліджень одержано патент України на винахід;
- на основі поведінки низькотемпературних спектрів фотолюмінесценції встановлено можливість структурних нано- та/або мікровключень Tll та Hgl₂ в досліджуваних сполуках, що може посприяти створенню ефективних детекторів високоенергетичного випромінювання та сцинтиляторів;
- дослідження температурної поведінки вольт-амперних характеристик дозволяє висунути припущення можливого практичного використання сполук в якості датчика температури;

Особистий внесок здобувача. Автор виконав підбір, систематизацію та аналіз літературних джерел, що стосуються дисертаційного дослідження. Експериментальні результати та теоретичні розрахунки, наведені в дисертаційній роботі, виконані автором особисто, або за його безпосередньої участі на всіх етапах роботи. Зокрема, авторові належить формулювання тих основних висновків статей, опублікованих у співавторстві, на яких ґрунтуються висновки дисертаційної роботи.

У працях, опублікованих дисертантом у співавторстві, внесок дисертанта переважаючий, або еквівалентний до часток інших співавторів. Зокрема, автор

безпосередньо проводив вирощування кристалів проводив монтаж і вдосконалення обладнання і окремих вузлів установок [7, 9, 17-18, 100], готував експерименти [13-15, 20-21, 25, 101], проводив дослідження електрофізичних і оптичних властивостей кристалів і обробляв результати відповідних вимірювань [13-15, 17-18, 20-21, 25, 100, 101], а також виконував розрахунки [8, 24-25]. Автор також брав активну участь в інтерпретації одержаних результатів, формулюванні наукових положень і написанні всіх опублікованих статей.

Напрям дослідження, постановка мети та основних завдання дисертаційної роботи, а також проведення аналізу і обговорення одержаних результатів, було проведено спільно з науковим керівником проф. Франівим А.В.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційних досліджень доповідалися та обговорювалися на таких міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях: Міжнародна конференція молодих вчених та аспірантів "IEФ'2015" [23] (м. Ужгород, Україна, 2015); Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених і студентів «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS-2015 [20] (м. Дніпропетровськ, Україна, 2015); IX International conference «Topical problem of semiconductor physics» (Truskavets, Ukraine, 2016б 2018) [15]; Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» [101] (м. Суми, Україна, 2016, 2017); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика" [13-14] (м. Львів, Україна, 2017, 2018);

Публікації. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано в 19 працях, у тому числі 5 робіт з них належать до наукометричної бази даних Scopus та/або Web of Science [2-6], 5 статтях у міжнародних та вітчизняних реферованих журналах [7-11], 8 тезах доповідей на наукових конференціях [12-19] та 1 патенті України на винахід [1].

Структура та обсяг дисертації. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та переліку літературних джерел. Загальний обсяг

дисертаційної роботи становить 136 сторінок, включаючи 62 рисунки, 10 таблиць та 101 бібліографічні посилання.

РОЗДІЛ 1

СТРУКТУРА ТА ОПТИКО-ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ГРУПИ А4ВХ6 (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

Одними з цікавих напівпровідникових сполук, що характеризуються особливими фізичними властивостями є група кристалів A_4BX_6 (A = Tl, In, B = Hg, Pb, Zn, Mg, Cd, Ge i X = Cl, Br, I).

Ці напівпровідникові сполуки, що володіють широкою забороненою зоною є цікавими для науковців через можливості їх застосування як матеріалів для нелінійних [10, 26-28]. оптичних пристроїв детекторів іонізуючого випромінювання (рентгенівські та у-променеві), [3, 5], датчиків температури [11], іоноселективних електродів [29, 30]. Галогеніди А₄ВХ₆ характеризуються дуже високою анізотропією оптичних властивостей, що робить їх надійним матеріалом для оптичних поляризованих фільтрів, формування оптичних тригерів, тощо. Використання у нелінійних оптичних пристроях спричинене широкими вікнами прозорості від видимої до далекої інфрачервоної області, а також одночасною присутністю в кристалічній решітці двох важких катіонів, що усуває небажане високоенергетичне фононне збудження. Крім цього наявність важких елементів сприятиме стабілізації незворотних змін під час лазерної обробки матеріалів, що стримує їх застосування для лазерних променів високої потужності.

Таким чином поглиблення знань про особливості фізичних характеристик матеріалів може дати передумови для розширення областей застосування та покращення A₄BX₆ параметрів уже існуючих пристроїв на їх основі.

1.1. Особливості кристалічної структури кристалів групи А4ВХ6

Дослідження кристалічної структури матеріалу є одним із перших та важливим кроком після синтезу сполуки. Отримані результати дозволяють зрозуміти природу формування матеріалу, зокрема через відомості розташування атомів у елементарних комірках. Крім цього, рентгеноструктурний аналіз, який при цьому використовується, дозволяє перевірити чистоту синтезу сполуки.

Що ж стосується досліджень кристалічної структури напівпровідникових сполук групи A_4BX_6 , то вони представлені досить широко. Початок вивчення таких матеріалів розпочався ще в 60-і роки минулого століття. Зупинимося більш детально на талій вмісних кристалах Tl_4BX_6 (B = Hg, Cd; X = I, Br).

Вивчення Tl₄HgI₆ розпочалося з роботи [31] та пізніше продовжилося у [32]. Згідно роботи [31] сполука кристалізується у нецентросиметричній структурі з просторовою групою $P4_2bc$. А у [32] зазначається, що сполука кристалізується у тетрагональній структурі з просторовою групою P4/mnc з параметрами кристалічної гратки a = 9.446 Å та c = 9.260 Å. Елементарна комірка складається з двох формульних одиниць, а густина матеріалу складає 7.11 г/см³ [32]. Атоми Tl в структурі Tl₄HgI₆ займають центральне положення в спотвореній тригональній призмі, утвореної атомами I(2) і обмеженими на своїх бічних гранях атомами I(1). Атоми Hg координуються атомами I(1). Крім того, кожен атом Hg, як найближчих сусідів, має чотири атоми I(2) [32].

Пізніші дослідження представлені у роботах [4, 33]. Цікавим є те, що автори [4] отримали кристали різного кольору (жовтого, червоного та чорного) з близькими параметрами кристалічної гратки та однакової просторової групи *Р*4*nc*.

Автори [34] також отримали кристал Tl₄HgI₆ червоного кольору, що кристалізується у просторовій групі *P*4*nc* з параметрами кристалічної гратки a = 9.4436(2) Å та c = 9.2562(7) Å, об'ємом елементарної комірки 825.5(2) Å³. Отримані параметри добре узгоджуються з наведеними у [32]. Отримана дифрактограма Tl₄HgI₆ представлена на рис. 1.1.

На основі отриманих кристалографічних даних можна змоделювати структуру Tl_4HgI_6 як показано на рис. 1.2. У структурі можна спостерігати два шари, в одному з яких знаходяться атоми Hg та I, а в іншому тільки Tl і I [34].

Усю структуру можна розділити на певні складові зокрема атоми Hg формують з атомами I октаедр дещо деформований вздовж осі *c*, але з однаковими відстанями до галогена в площині шару, а атом Tl восьмикратно оточений атомами I, крім цього відстані до кожного з них є різними (рис. 1.2) [34].



Рис. 1.1. Експериментальна та теоретична дифрактограма Tl₄HgI₆ та їх різниця поруч з позиціями Брега [34]



Рис. 1.2. Розташування атомів в структурі Tl₄HgI₆ та координаційні оточення атомів Hg (зелені), Tl (сині) атомами I (оранжеві) в структурі [34]

У роботі [28] представлено дослідження Tl_4HgI_6 проте, на відміну від вище описаного, у даному випадку кристал належить до центросиметричної групи *Р4/mnc*. Автори зазначають, що внаслідок просторового перетворення одного з тетраедрів кристалічної структури може відбуватися фазовий перехід.

Відомо, що для Tl₄HgI₆ характерні різні типи кристалічної структури $P4_2bc$ [31] P4/mnc [27, 32], P4nc [27, 34]. Параметр гратки с в основному формується хімічним зв'язком I2–Hg–I2 у октаедрі HgI₆. Для центросиметричних структур Hg знаходиться в центрі октаедра, а для нецентросиметричної структури він зміщується в сторону таким чином зменшуючи відстань параметра c (рис. 1.3).



Рис. 1.3. Схематичне зображення фазової трансформації у Tl₄HgI₆ [34]



Рис. 1.4. Спектри XPS виміряні для (1) первинної поверхні Tl₄HgI₆ та (2) бомбардованої іонами Ar+ [34]

Авторами [34] також проведено XPS дослідження монокристала Tl₄HgI₆, представлені на рис. 1.4. У спектрі спостерігаються тільки смуги від атомів присутніх у сполуці, за винятком двох смуг C1s і O1s, проте інтенсивності цих смуг досить незначні та можуть бути пов'язані з карбонатним утворенням та адсорбованими кисневмісними молекулами.

Дослідження ще однієї з сполук групи A₄BX₆ є Tl₄HgBr₆, яка є ізоструктурною до Tl₄HgI₆, розпочались з робіт [35-38]. Згідно даних у роботі [38], сполука кристалізується у центросиметричній структурі з параметрами гратки a = 8.9539(8) Å та c = 8.7883(8) Å, об'ємом елементарної комірки 704.578 Å³. Згідно [36] Tl₄HgBr₆ кристалізується в тетрагональній структурі (a = 8.965 Å, c = 8.783 Å).

Пізніше авторами [39] проведено синтез та дослідження структури Tl₄HgBr₆. Отримана експериментальна дифрактограма наведена на рис. 1.5.



Рис. 1.5. Експериментальна та теоретична дифрактограма Tl₄HgBr₆ та їх різниця поруч з позиціями Брега [39]

Отримана дифракційна картина добре описується як і *P4nc* так і *P4/mnc* структурою, що не дозволило точно встановити структурний тип Tl_4HgBr_6 . Тому було проведено додаткові дослідження нелінійно оптичних параметрів, що дозволило з'ясувати, що сполука кристалізується в нецентросиметричній структурі *P4nc* з параметрами гратки *a* = 8.9539(8) Å та *c* = 8.7884(8) Å [39]. Крім експериментальних даних у роботі [40] представлено також розрахунки параметрів кристалічної структури з перших принципів.

На основі кристалографічних параметрів можна змоделювати кристалічну структуру Tl₄HgBr₆ як показано на рис. 1.6.

Як бачимо з рис. 1.6, атоми талію знаходяться в каналах, що утворені октаедрами HgBr₆, та асиметрично оточені вісьмома атомами брому. Така асиметричність розташування може бути причиною певних анізотропних властивостей сполуки. Як і в Tl₄HgI₆ у Tl₄HgBr₆ атоми Hg знаходяться в центрі октаедра, у вершинах якого розміщені атоми Br. Ці октаедри дещо сплющені вздовж осі *с*.



Рис. 1.6. Розташування атомів в структурі Tl₄HgBr₆ та координаційні оточення атомів Hg (зелені), Tl (сині) атомами Br (темно зелені) в структурі [39, 40]

Як видно з спектрів XPS, всі смуги окрім 1s смуг вуглецю і кисню відповідають основним рівням атомів Tl_4HgBr_6 . Аналогічно як і у сполуці Tl_4HgI_6 інтенсивності ліній XPS O1s і C1s відносно незначні та пов'язані з карбонатним утворенням та адсорбованими кисневмісними молекулами, що може свідчити про незначну гігроскопічність Tl_4HgBr_6 .



Рис. 1.7. Спектри XPS виміряні для (1) первинної поверхні Tl₄HgBr₆ та (2) бомбованої іонами Ar+ [39]

Смуги 4f T1 i 4f Hg монокристала Tl₄HgBr₆ ϵ спін-орбітальними дублетами Tl 4f7/2 та Hg 4f7/2, що відповідають електронам Tl⁺ та Hg²⁺.

Ще одними сполуками структурного типу Tl₄HgBr₆ є сполуки Tl₄CdI₆ та In₄CdI₆. Дослідження структури представлено вперше у [37, 38]. Згідно цих даних сполуки також кристалізуються у центросиметричній структурі *P4/mnc*. Параметри гратки становлять a = 9.060(2) Å та c = 9.764(4) Å для In₄CdI₆ та a = 9.222(4) Å та c = 9.603(4) Å для Tl₄CdI₆.



Рис. 1.8. Дифрактограма Tl₄CdI₆ з бази даних (а); змодельована та експериментальна дифрактограма для жовтого (b, c), червоного (d,e) та чорного (f,g) кристалів [5]

Структура сполуки Tl_4CdI_6 також досліджувалась у роботах [5, 26]. Отримані параметри гратки добре узгоджуються з вказаними вище. У роботі [5] зазначається, що кристал Tl_4CdI_6 існує у трьох кольорах: жовтому, червоному та чорному. Дифрактограми кожного з кристалів представлені на рис. 1.8.

Склад кристалів різного кольору є дуже схожим. З аналізу дифрактограм за різних температур не спостерігається фазового переходу, що міг би впливати на колір. Причиною зміни кольору є невелика домішка червоного α -TII. Чиста сполука Tl₄CdI₆ є жовтого кольору. Домішка інкапсулюється в сполуку при охолодженні розплаву. І чим її більше тим темніший колір. Проте її концентрація надто мала, щоб давати додаткові смуги на дифрактограмі. Якщо червоний чи чорний кристали розтерти в порошок він буде жовтого кольору [5]. На основі дифрактограм з'ясовано, що Tl₄CdI₆ кристалізується в тетрагональній системі з центросиметричною просторовою групою *Р*4/*mnc*, незалежно від кольору.

Структурні параметри Tl₄CdI₆ були також отримані на основі першопринципних розрахунків у роботі [41].

Кристалічна структура дуже подібна до структури Tl₄HgBr₆ чи Tl₄HgI₆ та представлена на рис. 1.9.



Рис. 1.9. Розташування атомів в структурі Tl_4CdI_6 та координаційні оточення атомів Cd (сині), Tl (сірі) атомами I (зелені) в структурі [41]

Атом Cd координується шістьма атомами I, утворюючи октаедр CdI_6 , а атом Tl координують вісім атомів I в спотвореному багатограннику через різні відстані Tl–I.

1.2. Електронно-енергетичний спектр кристалів групи А4ВХ6

Важливу інформацію при ідентифікації сполуки можна отримати з її електронних характеристик, зокрема зонно-енергетичної структури. На основі таких даних можна отримати величину ширини забороненої зони та її тип, встановити особливості енергетичних зон кристалу, зрозуміти можливі оптичні переходи, що будуть проявлятися у досліджуваному матеріалі. Щільності станів дозволять зрозуміти, які з елементів сполуки формують структуру зони провідності та валентних зон.

Серед талій-вмісних сполук групи A₄BX₆ енергетичні характеристики досліджені для трьох сполук, а саме Tl₄HgI₆, Tl₄CdI₆, Tl₄HgBr₆ отримані з першопринципних розрахунків з теорії функціоналу щільності (DFT).

Енергетична діаграма та щільності станів монокристалічного Tl₄HgI₆ розраховані з використанням наближень LDA та GGA представлені на рис. 1.10. Ширина забороненої зони отримана з розрахунків становить, у випадку наближення LDA, $E_g = 1.15$ eB, а у випадку GGA – $E_g = 1.265$ eB, що є дещо заниженим порівняно з реальним значенням, проте таке явище часто спостерігається при таких розрахунках. З рисунка бачимо, що найменша щілина між зоною провідності та валентною зоною знаходиться у Г точні, тобто у центрі зони Брилюена, а кристал Tl₄HgI₆ є прямозонним. Аналогічний розрахунок з використанням гібридного потенціалу B3LYP дає значення $E_g = 2.795$ eB [42].

Аналізуючи щільності станів монокристалічного Tl_4HgI_6 бачимо, що верх валентної зони сформований переважно з *p*-станів з підмішуванням *s*-станів, в той час як дно зони провідності формується гібридизацією *p*- та *s*-станів. Можна бачити, що глибокі валентні зони.



Рис. 1.10. Зонно-енергетична діаграма для кристала Tl₄HgI₆, розрахованого за допомогою апроксимації LDA (суцільні лінії) та GGA (пунктирні лінії), а також загальна щільність станів та часткові вклади електронних орбіталей у зонну структуру кристала Tl₄HgI₆ [42]

Енергетичні характеристики Tl₄CdI₆ у порівнянні Tl₄HgI₆ досліджені у роботах [5, 41, 42]. В усіх випадках розрахунки проводилися з використанням обмінно-кореляційних потенціалів LDA і GGA. Отримані значення ширини забороненої зони у роботі [42] становлять $E_g = 1.88 \text{ eV}$ (LDA), $E_g = 2.04 \text{ eV}$ (GGA), що є співмірним до значень 2.043 еВ (GGA) і 1.627 еВ (LDA) у [41]. Дещо вище значення (2.25 еВ) вдалося отримати авторам [5] завдяки використанню поєднання наближення LDA та SOC (спін-орбітальна взаємодія). Розрахована зонно-енергетична діаграма представлена на рис. 1.11. Найменша енергія забороненої зони розташована в центрі зони Брилюена (точка Г). Аналогічно до Tl₄HgI₆, зонна ширина Tl₄CdI₆ має прямий характер.



Рис. 1.11. Розрахункова електронна зонна структура Tl₄CdI₆ за допомогою апроксимації GGA (суцільні лінії) та LDA (пунктирні лінії), а також розрахункові діаграми щільності станів (DOS) для Tl₄CdI₆ [41]

Аналізуючи діаграму щільності станів бачимо, що ділянка зони провідності становить приблизно від 2 eB до 4 eB та формується в основному з 6*p*- станів Tl зі незначним вкладом 5*s*- станів Cd, в інтервалі між 2 eB і 3 eB. У порівнянні з валентною зоною, зона провідності є менш ізотропною і дисперсійною.

Валентну зону можна розділити на кілька частин. Широку валентну зону в інтервалі –5 еВ до 0 еВ формують 5*p*-стани іонів I з незначною з домішкою 6*s*станів талію. Наступні валентні зони, розміщені в області –10 еВ, утворені 5*d*станами Tl, а 4*d*- стани Cd утворюють зони навколо при –8 еВ. Найнижчі зони розташовані поблизу –12 еВ, показує лише незв'язані *s*-електрони галогену [5, 41, 42].

Дослідження енергетичних діаграм Tl_4HgBr_6 представлено у роботах [40, 43]. Проте в цих роботах існує певна відмінність, пов'язана з тим, що в одному випадку розрахунки проведені для центросиметричної просторової групи *P4/mnc* [40], а в іншому для нецентросиметричної *P4/mnc* [43]

Розраховані зонно-енергетичні діаграми представлені на рис. 1.12, 1.13. Досліджувана сполука характеризується прямим характером забороненої зони з значеннями 1.779 еВ (GGA) і 1.342 еВ (LDA) [40] та 2.456 eV, знайдене в розрахунках в наближенні (MBJ + U + SO) [40]. Зазначимо, що останнє близьке до

експериментально визначеного в роботі [39]. Криві, розташовані в області максимумів валентної зони і мінімумів зони провідності, досить плоскі в *k* просторі, що може вказувати на високу ефективну масу і низьку рухливість електронів [43].



Рис. 1.12. Розрахункова зонна структура та діаграма щільності станів



Рис. 1.13. Розрахункова зонна структура та діаграма щільності станів поруч з XPS спектром Tl₄HgBr₆ [43]

Аналізуючи діаграми стану в обох розрахунках (рис 1.12., 1.13) бачимо узгодження щодо зони провідності, яка складається з двох підрівнів. Нижчий між 1.8 eB та 2.5 eB походить від 6*s*- станів Hg, у той час як вищий, від 3 eB до 4.5 eB, виникає з 6*p*- станів Tl.

4*p*- стани Br є основними вкладниками валентності зону з'єднання Tl₄HgBr₆. Вони в основному сприяють верхній (0 до −3 еВ) і центральній частині валентної зони.

Дві нижчі і сильно локалізовані валентні зони розташовані на -4 eB i -6 eB формуються з 6*s*- станів Tl i Hg та 5*d*- станів Hg відповідно.

Основною відмінністю результатів розрахунку [43] від [40] є те, що у [43] дані підтверджують переважаючі вклади 6s- Tl і 6s- Hg станів з дещо меншими вкладами 6p- станів Br внизу валентної зони для досліджуваного кристалу, тоді як згідно з [40] нижню частину валентної зони перевантажують стани 5d- Hg і 6s- Tl і утворюють два нероздільні під діапазони.

1.3. Коливні спектри кристалів групи А4ВХ6

Аналіз спектрів комбінаційного розсіяння (СКР), або Раманівських спектрів є одним з важливих при дослідженні структури матеріалу. Він дозволяє встановити коливання основних структурних елементів та по наявних смугах ідентифікувати сполуку та перевірити наявність у ній різного роду домішок.

Що ж стосується дослідження СКР сполук групи A₄BX₆, то вони представлені досить вузько та мають часто фрагментарний характер.

У роботі [44] представлено дослідження СКР сполук In_4CdI_6 та Tl_4CdI_6 отриманих при збудженні аргонового та гелій-неонового лазерів. На рис. 1.14 представлено СКР для сполуки In_4CdI_6 . Спектри In_4CdI_6 характеризуються п'ятьма коливними смугами з максимумами за частот 112.6, 79.1, 65.9, 40.2 та 24.7 см⁻¹.



Рис. 1.14. СКР In₄CdI₆ за різних температур (* позначають лінії збудження та плазми) [44]

Подібним є СКР ТІ₄CdI₆, проте у ньому спостерігається шість коливних смуг з максимумами за частот 114.9, 76.0, 62.7, 47.1, 33.0 та 19.1 см⁻¹ [44]. Вигляд спектру TІ₄CdI₆ авторами [44] не представлений, проте дослідження СКР цієї сполуки проведено у [5]. Вигляд такого спектру представлений на рис. 1.15, 1.16. У СКР спостерігається смуга з максимумом 117 см⁻¹, що співпадає з незначним зміщенням, з смугою 114.9 см⁻¹ зазначеною у [44]. На рис. 1.5 представлено СКР Tl₄CdI₆ для трьох різних кольорів цієї сполуки, як бачимо спектри відрізняються тільки за інтенсивністю, жодних додаткових смуг для трьох зразків не спостерігається. Як відомо у чорному Tl₄CdI₆ присутня домішка TlI, проте її концентрація є надто малою, щоб проявлятися у СКР [5].

Смуги, що проявляються за частот 112.6 см^{-1} у In_4CdI_6 та 114.9 см^{-1} у Tl_4CdI_6 є майже рівними за інтенсивністю. Тому автори [44] припускають, що ці смуги відповідають за дихальні коливання октаедрів [CdI₆].

Для кристалу Tl_4CdI_6 спостерігається незначне розширення смуг у СКР при зростанні температури до 215 °C, що пов'язано тільки з температурою, а не з структурними змінами [44].


Рис. 1.15. СКР Tl_4CdI_6 жовтого, червоного і чорного кольорів [5]

У СКР In₄CdI₆, з зростанням температури до 175 °C розширюються кілька смуг, а при досягненні цієї температури смуга з максимумом 79.1 см⁻¹ повністю розширюється у смугу Релея. Якщо продовжувати підвищувати температуру вище 208 °C (температура поліморфного переходу), то смуги за частот 66 і 112 см⁻¹ зникають повністю, а смуга з максимумом 40 см⁻¹ зменшується по інтенсивності рис. 1.14 [44].

Певні дослідження СКР Tl₄CdI₆ проводилися у роботі [45], проте вони стосуються наночастинок отриманих хімічним методом.

У СКР спостерігаються шість смуг з максимумами за 54.4, 63.3, 69.3, 78.2, 84.1 і 107.7 см⁻¹. Ці коливальні моди можуть відповідати за коливальні моди TlI і CdI₂. Смуги за 54.4 та 69.3 см⁻¹ віднесена авторами до симетричного розтягування Tl-I, а смугу з максимумом за 107.7 см⁻¹ – до симетричних розтягувань CdI₂. Червоне зміщення, що спостерігається для коливних смуг автори пов'язують з зменшенням розмірів наночастинок [45].

У літературі також представлено результати детальних досліджень СКР Tl_4HgI_6 , Tl_4HgBr_6 [46]. Спектри досліджувалися за різного збудження ($\lambda = 632.8$ нм і $\lambda = 532$ нм) та за температур 300 К і 80 К. У СКР за різного

збудження спостерігаються однакові коливні смуги, тому на рис. 1.16 представлено СКР отримані за збудження λ = 532 нм за різних температур.



Рис. 1.16. СКР Tl₄HgI₆, Tl₄HgBr₆, TlHgCl₃ за температур 300 K i 80 K за збудження $\lambda = 532$ нм [46]

Вимірювання СКР при нижчій температурі (80 К), дозволило отримати вужчі ширини смуг, таким чином ідентифікувавши кілька додаткових смуг в порівнянні з СКР при кімнатній температурі. У спектрах Tl₄HgI₆ спостерігається сім смуг, а спектр Tl₄HgBr₆ характеризується дев'ятьма смугами [46].

Враховуючи факт, що різні автори відносять обидві сполуки або центросиметричної структури, або до нецентросиметричної, маємо певну невизначеність при визначенні структури. Різниця стосується вершини октаедрів HgX₆, в яких для центросиметричної структури галоген розташований симетрично відносно атомів Hg, а для нецентросиметричної –несиметрично. Таким чином автори провели теоретичну класифікацію коливних мод для обох структур [46].

Для центросиметричної структури *Р4/mnc* (точкова група D_{4h}) [46]:

$$\Gamma_{vib} = 4A_{1g} + 4A_{1u} + 5A_{2g} + 5A_{2u} + 4B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 2B_{2u} + 7E_g + 11E_u;$$

акустичні та раман-активні моди мають таку класифікацію (моди A_{2g} тихі):

$$\Gamma_{ac} = A_{2u} + E_u;$$

$$\Gamma_{\rm Ram} = 4A_{1g} + 4B_{1g} + 3B_{2g} + 7E_{\rm g};$$

Для центросиметричної структури *Р4nc* (точкова група C_{4ν}) (моди A_{2g} тихі) [46]:

$$\label{eq:gamma_relation} \begin{split} \Gamma_{vib} &= 9A_1 {+} 9A_2 {+} 6B_1 {+} 6B_2 {+} 18E; \\ \Gamma_{ac} &= A2_u {+} E_u; \end{split}$$

$$\Gamma_{\text{Ram}} = 8A_1 + 6B_1 + 6B_2 + 17_E$$

отже, у СКР будуть активними 37 коливних мод.

У роботі також представлено першопринципні розрахунки дисперсії фононів та щільність фононних станів (рис. 1.17).



Рис. 1.17. Дисперсія фононів для Tl_4HgBr_6 та щільність фононних станів Tl_4HgI_6 , Tl_4HgBr_6 , $TlHgCl_3$ [46]

На спектрі щільності станів для усіх сполук спостерігаються дві групи за вищих частот, що відокремлені від групи утвореної іншими коливаннями. Автори [46] відносять ці моди до симетричного розтягування Hg – X₂ вздовж осі *с*. Крім цього зазначається, що при повністю симетричних коливаннях рухи здійснюються тільки атомами галогену, в той час як у несиметричних коливаннях беруть участь і атоми Hg.

У [46] також проведено розрахунки та першопринципні моделювання коливних мод для усіх сполук наведені на рис. 1.18 та 1.19.





Рис. 1.19. Коливання атомів для Р4/mnc структури Tl₄HgI₆. Поруч з кожною модою наведено її тип та частоту коливань [46]

Розрахунки з перших принципів та класифікація коливних мод передбачають для Tl_4HgI_6 дві коливні моди з частотами 124 см⁻¹ (рис. 1.19b) і 169 см⁻¹ (рис. 1.19d), а для $Tl_4HgBr_6 - 158$ см⁻¹ (рис. 1.18h) і 202 см⁻¹ (рис. 1.18j). Моди з меншими частотами будуть зумовлені симетричному розтягуванню, а з більшими – асиметричному [46].

Очікується, що коливна мода Tl_4HgBr_6 з максимумом 202 см⁻¹ в нецентросиметричній структурі буде слабкою, на відміну від центросиметричної структури, де вона є повністю неактивною через зникнення поляризованості від двох октаедрів у комірці [46].

На експериментальних спектрах Tl_4HgI_6 (рис. 1.16) у частині спектру з вищими частотами спостерігається тільки одна інтенсивна смуга з максимумом 132 см⁻¹. Відсутність поруч додаткової смуги дозволяє зробити висновок, що сполука належить до центросиметричної структури.

Інший випадок спостерігаємо для Tl_4HgBr_6 . На рис. 1.16 спостерігаємо поруч з інтенсивною смугою 173 см⁻¹ також додаткову слабку смугу з максимумом 188 см⁻¹ [46].

1.4. Оптико-спектральні властивості кристалів групи А4ВХ6 1.4.1. Оптичні функції

Враховуючи те, що сполуки A_4BX_6 є матеріалами для нелінійно-оптичних пристроїв, вкрай важливим є інформація про їх оптичні характеристики. У літературі такі властивості для сполук Tl_4HgI_6 , Tl_4HgBr_6 , Tl_4CdI_6 досить широко представлені.

Спектри пропускання для чорних Tl_4HgI_6 досліджувались у діапазоні від 1 до 60 мкм. У роботі також досліджували показник заломлення від 1.2 мкм ($n_o = 2.4360$, $n_e = 2.5087$) до 40 мкм ($n_o = 2.2101$, $n_e = 2.2792$). на основі отриманих даних встановлено значення коефіцієнта поглинання, що становить 0.5 см⁻¹ [27].

Поглинання кристалу Tl₄HgI₆ досліджувалось також і у роботі [6]. Дослідження проводилось у поляризованому світлі за різних температур. З спектрів (рис. 1.20) було визначено значення оптичної ширини забороненої зони, що становить для різних поляризацій $E_{g/l} = 2.082$ eB, $E_{g\perp} = 2.061$ eB.



Рис. 1.20. Спектри пропускання Tl₄HgI₆ та температурна залежність коефіцієнта поглинання: 1 – 77 К, 2 – 100 К, 3 – 120 К, 4 – 150 К, 5 – 180 К, 6 – 220 К, 7 – 260 К, 8 – 300 К. [6]

Для Tl₄HgI₆ також вивчено залежності діелектричної проникності ε_1 і ε_2 за поляризації вздовж осей *a* і *c* (рис. 1.21) [42]. На основі досліджень встановлено ступінь електрон-фононної взаємодії. У першій частині спектру 4.1–6.2 еВ він робить внесок близько 21%, у наступній (6.2–7 еВ) – близько 8%, а в останній (вище 7.2 еВ) –3%.



Рис. 1.21. Дійсна та уявна частина діелектричної проникності Tl₄HgI₆

Для Tl₄HgI₆ характерне значне підвищення подвійне променезаломлення, яке досягає насичення при потужності 0.45 ГВт/см² оптимальне співвідношення між фундаментальними 10.6 мкм і двома частотними фотоіндукованими сигналами становило 3:1 (рис. 1.22) [34].



Рис. 1.22. Подвійне променезаломлення Tl₄HgI₆ індуковане двома когерентними лазерними променями. Величини ⊿*n* слід помножити на 10⁻⁴ [27]. Справа фотоіндукована інтенсивність генерації другої гармоніки [28]

Для Tl₄HgI₆ проведено дослідження ефективності фотоіндукованої генерації другої гармоніки (PISHG) (інтенсивності). Відповідні температурні залежності під час циклу нагрівання-охолодження представлені на рис. 1.22. В процесі нагрівання та охолодження на графіку спостерігається гістерезис, що підтверджує гістерезис фазового переходу з дилатометричних досліджень. Значення температурного гістерезису досягають до 40 К [28]. Дослідження генерації другої гармоніки для даних сполук проводилося і у роботі [27].

Сильне зменшення інтенсивності може бути викликане різкою зміною електропровідності, що спостерігається в Tl_4HgI_6 при 389 К. Ця провідність зумовлена важкими іонами талію, що активуються при температурі > 385 К [30].

Залежність спектрів поглинання ізоморфної сполуки Tl₄HgBr₆ представлено на рис. 1.23 [39]. З спектрів поглинання було оцінено значення ширини

забороненої зони кристалу, що становить $E_g = 2.43$ eB при температурі 300 К і $E_g = 2.48$ eB – при 100 К. Температурна залежність значення ширини забороненої зони є лінійною та описується рівнянням $E_g(T) = E_{g100} - \beta(T - 100 \text{ K}), \beta = 2.5 \cdot 10^{-4}$ eB/K [39]. Таке значення характерне для більшості невпорядкованих халькогенідних напівпровідників [47].

У роботах [40, 43] представлено розрахунки спектрів поглинання Tl₄HgBr₆ з перших принципів. Розраховані спектри добре узгоджуються з експериментальними. На рис. 1.23 представлено один з таких спектрів [43]. З спектру бачимо, що область сильного поглинання в Tl₄HgBr₆ поширюється приблизно від 3.5 до 27 еВ.

Розраховані значення показників заломлення для Tl₄HgBr₆ становлять $n_x = 1.90, n_z = 1.98$ (GGA) і $n_x = 2.30, n_z = 2.35$ (LDA) у роботі [40] та $n_x = 2.814, n_z = 2.919$ у роботі [43]. На основі отриманих значень у обох роботах представлено спектр подвійне променезаломлення.



Рис. 1.23. Експериментальні (зліва) [39] та теоретично розраховані (справа) [43] спектри поглинання кристала Tl₄HgBr₆

Для Tl₄HgBr₆ також розраховані дійсна та уявна складові діелектричної проникності ε_1 і ε_2 , які представлені на рис. 1.24 [43]. Крива $\varepsilon_1(\omega)$ описується, як

мінімум п'ятьма окремими областями. Значення $\varepsilon_I^{xx}(0) = 7.918$ і $\varepsilon_I^{zz}(0) = 8.520$. Смуги, що спостерігаються на кривій $\varepsilon_2(\omega)$, включають тільки міжзонні переходи.



Рис. 1.24. Розраховані дійсна та уявна частина діелектричної проникності Tl₄HgBr₆ [43]

Поглинання сполуки Tl₄CdI₆ досліджувалось у роботі [6]. Дослідження проводилось у поляризованому світлі за різних температур. Спектри представлені на рис. 1.25. На основі цих результатів отримано значення оптичної ширини забороненої зони для різних поляризацій $E_{g/l} = 2.73$ eB, $E_{g\perp} = 2.61$ eB.



Рис. 1.25. Спектри пропускання Tl₄CdI₆ та температурна залежність коефіцієнта поглинання: 1 – 77 К, 2 – 100 К, 3 – 150 К, 4 – 200 К, 5 – 300 К [6]. Справа представлено спектр пропускання для кристалів різного кольору [5]

Аналогічні дослідження проводили і у роботі [26], де отримані значення E_g добре узгоджуються з вище сказаними. Значення ширини забороненої зони також отримане з спектрів пропускання Tl₄CdI₆ різного кольору (жовтий, червоний та чорний) та становить 2.83 eB [5].

Для Tl₄CdI₆, як і для сполук описаних вище, встановлено значення показників заломлення. У роботі [26] отримано експериментальні значення, що становлять $n_c = 2.476$ і $n_a = 2.344$, а у роботі [41] представлено теоретично розраховані значення – $n_c = 2.46$ і $n_a = 2.38$ (GGA) і $n_c = 3.08$ і $n_a = 3.01$ (LDA). На основі отриманих значень показників заломлення у [41] представлений спектр подвійне променезаломлення Tl₄CdI₆.

1.4.2. Спектральні властивості

Спектри фотолюмінесценції сполуки Tl_4HgI_6 характеризуються трьома смугами свічення (рис. 1.26). В довгохвильовій частині спектру бачимо дві смуги з максимумами 2.19 eB (565 нм) і 1.81 eB (685 нм). Дослідження кінетики загасання фотолюмінесценції дозволило встановити часи релаксації згаданих смуг, значення яких становить 50 і 180 нс відповідно. В короткохвильовій області спектру спостерігається смуга з дуплетним характером з максимумами 2.57 eB (483 нм) і 2.37 eB (520 нм). Кінетика загасання дозволила встановити значення часу релаксації, яке становить ~20 нс [6].

Що ж стосується люмінесценції Tl₄CdI₆, то перші дослідження описані в [6]. Спектри характеризуються трьома смугами з максимумами на 2.73 eB (454 нм), 2.28 eB (545 нм), 1.76 eB (738 нм) (рис. 1.27). Дослідження кінетики загасання люмінесценції дозволило встановити значення часів релаксації для зазначених смуг, що становлять 25 нс, 70 нс та більше 200 нс.

Бачимо, що як і для смуг люмінесценції Tl₄HgI₆ так і для Tl₄CdI₆ спостерігається температурне гасіння короткохвильової смуги, що має експоненціальний характер [11].



Рис. 1.26. Спектр фотолюмінесценції Tl₄HgI₆ за різних температур. На вставці, залежність інтегральної інтенсивності смуг люмінесценції від температури [6]



Рис. 1.27. Спектр фотолюмінесценції Tl₄CdI₆ за різних температур. На вставці, залежність інтегральної інтенсивності смуг люмінесценції від температури [6]

Смуга в довгохвильовому діапазоні спектру має домішковий характер та утворюється через рекомбінацію типу "зона-домішковий центр". Смуга в цьому діапазоні може відповідати за рекомбінацію з утворенням зв'язаного екситона (екситон-домішкового комплекса). Цей екситон може локалізуватися на домішці талію та відноситься до типу екситонів Ваньє-Мотта. Наступна смуга виникає через рекомбінацію вільного або автолокалізованого екситона.

Смуга у короткохвильовому діапазоні спектру, що характеризується дублетним характером у Tl_4HgI_6 імовірно може бути описана міжзонними особливостями Ван Хова-Філіпса [6].

В іншій роботі [5], в якій описано люмінесценцію Tl_4CdI_6 , спостерігається певна відмінність у спектрах порівняно з [6] (рис. 1.28). Дослідження люмінесценції в даному випадку проводилось за температур –243.15 °C та – 233.15°C. У першому випадку спостерігаємо інтенсивну смугу люмінесценції з максимумом 2.4 eB, що спричинений домішкою α -Tll. Цей пік повинен відповідати піку поглинання при 2.28 eB за кімнатної температури

При підвищенні температури спостерігається швидке гасіння люмінесценції, що дозволяє виявити додаткові піки в короткохвильовій ділянці спектра. Враховуючи, що значення ширини забороненої зони кристалу Tl₄CdI₆, що становить 2.8 eB, може проявляти синє зміщення при низьких температурах, автори [5] стверджують, що пік з максимумом 3.0 eB відповідає саме за цей перехід. Аналіз та пояснення природи виникнення одного піку авторами [5] не приводиться.



Рис. 1.28. Спектри фотолюмінесценції жовтого Tl₄CdI₆ (апроксимація спектру на рисунку справа проводилася за допомогою функцій Гаусса) [5]

1.5. Механічні властивості

Серед інших властивостей сполук A₄BX₆ варто відзначити лінійне розширення, електричну провідність та відгук на іонізаційне випромінювання.

Лінійне розширення сполуки Tl_4HgI_6 досліджене у роботі [28]. При нагріванні кристал розширюється лінійно до 420 К, а потім спостерігається збільшення $\Delta L/L = f(T)$. При 445 К цей спостерігається різке зменшення кристала і це триває до 450 К. Після різкого стрибка кристал знову починає розширюватись, що відбувається до 540 К [28]. Це підтверджує наявність температурного гістерезису (рис. 1.29).



Рис. 1.29. Відносне лінійне видовження Tl₄HgI₆ вздовж кристалографічної осі c [28]

Для Tl₄CdI₆ лінійне теплове розширення описується рівнянням $\alpha(T) = a + bT$, з коефіцієнтами $a = 1.448 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ і $b = -2.931 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-2}$ [26].

Для сполуки Tl₄HgI₆ в діапазоні температур 80–200 °C загальна провідність ϵ значно більшою від електронної [2]. Із залежностей провідності від температури, представлених у цій роботі, визначено енергію активації іонів талію, яка становить $E_a = 0.82$ eB. У роботі [48] представлено залежність провідності від температури виміряної при 100 Гц для кристалів Tl₄HgI₆. Крива характеризується максимумом в діапазоні температур 325–400 К, а також гістерезисом, який виникає в процесі нагрівання та охолодження. Аналогічна ситуація справедлива і для Tl₄CdI₆.

Автори [30] зазначають, що провідність Tl₄HgI₆ з зростанням температури повільно зростає і є майже незмінною до 385 К, після чого спостерігається різке її зростання. Це відбувається за рахунок іонів талію, які активуються при цій температурі. Авторами також встановлено вплив легування кристалу сріблом та міддю. Встановлено, що Tl₄HgI₆ легований сріблом має на порядок вищу провідність ніж при легуванні міддю. Крім цього, максимальна провідність спостерігається для кристалів легованих на 5 молярних відсотків. Подальше підвищення легованих атомів призводить до зменшення провідності. З отриманих результатів дослідження провідності Tl₄HgI₆ було встановлено значення енергії активації чистого та легованих кристалів. Для Tl₄HgI₆ чистого $E_a = 46.50 \text{ кДж · моль}^{-1}$, для легованого сріблом на 5 % молярних 17.65 кДж·моль-1, а для 10 молярних % – 28.35 кДж·моль-1, для кристалів легованих міддю ці значення мають наступні величини: для 5 молярних % – 20.15 кДж·моль⁻¹, а для 10 молярних % – 34.20 кДж·моль⁻¹ [30].

Провідність Tl₄CdI₆, виміряна з використанням оборотних електродів, є майже постійною від кімнатної до 250 °C і надзвичайно низькою $\sigma \sim 10^{-8}$ Oм·см⁻¹ [44].

Сполука Tl₄HgI₆ проявляє низький відгук на випромінювання ¹³⁷Cs. Значення $\mu\tau$ становило 8·10⁻⁴ [3]. Подібні дослідження для Tl₄CdI₆ представлені у роботі [5]. Отримане значення $\mu\tau$ для жовтого монокристала становило $\mu\tau_e = 6.05 \cdot 10^{-4}$ см²/В для електронів і $\mu\tau_h = 1 \cdot 10^{-4}$ см²/В для дірок. Червоний та чорний кристали показують значення того ж порядку. Для Tl₄CdI₆ також розраховані часи рекомбінації електронів і дірок, які становлять 1.6 мкс та 1.72 мкс відповідно та рухливість електронів, яка набуває значення 378 см²/В·с [5].

У цьому розділі наведено загальні відомості про типову структуру відомих на сьогодні потрійних сполук групи А₄ВХ₆ за кімнатної температури. Аналізуються основні кристалографічні параметри сполук та особливості ближнього оточення. Вказується, що структура кристалів Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ залежить від умов синтезу сполук, що має вплив на поведінку основних оптичних, енергетичних, механічних та інших параметрів. Наведено основні дослідження фононної- та електронної-енергетичної структури кристалів групи А₄ВХ₆. Вказується на найкращу методику комп'ютерного моделювання та збіжність одержаних теоретичних результатів з експериментальними дослідженнями. Наводяться результати дослідження коливних спектрів (СКР) сполук Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆, перші дослідження яких належать нашій науковій групі. Як наслідок в основі наведених літературних відомостях містяться посилання на наші відповідні роботи. Даний факт підтверджує актуальність обраної тематики. Описано досліджені раніше оптичні властивості кристалів групи A₄BX₆. Основну увагу приділено спектрам оптичного пропускання в області фундаментального поглинання, оптичним функціям та спектрам люмінесценції. Вказується на відсутність комплексних досліджень спектральної поведінки ПЗ та ДПЗ. Неодозначність в дослідженні люмінесцентних властивостей аналізується та вказується на відсутність літературних відомостей щодо температурної поведінки люмінесценції. спектрів свічення Розглянуті основні експериментальні дослідження температурної характеризації кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 . Вказується на присутність структурної перебудови кристалі Tl₄HgI₆ та його відсутність в Tl₄CdI₆. Однак, не вказується однозначно, чи має прояв структурної перебудови на електричні властивості, оскільки в літературних джерелах відсутні комплексні дослідження електричних властивостей при зміні температури. Проаналізовано основні можливості прикладного застосувань трикомпонентних сполук А4ВХ6, які вказують на перспективні напрями досліджень цих сполук.

Література [2, 5, 6, 11, 26-28, 30-34, 37-48]

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Синтез і вирощування кристалів Tl4HgI6 та Tl4CdI6

Монокристали Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 вирощувались нами з використанням вертикального методу Бріджмена, конструктивні особливості ростової установки зображені на рис. 2.1. Для цього попередньо бінарні сполуки TII і HgI₂ брали в співвідношеннях, відповідних формулі хімічної сполуки та завантажували в подвійну кварцеву ампулу з відтягнутим у формі конуса дном (1). Причиною використання конструкції з подвійною ампулою використовували для запобігання окиснення вирощуваного матеріалу у випадку руйнування кварцевого тигля внутрішньої ампули та забезпечення умов техніки безпеки обслуговуючого персоналу. Тому матеріал в зовнішній ампулі, навіть за непередбачуваних умов (вибух ампули тощо), залишається придатним для подальших досліджень.

Монокристали, що зароджуються в нижній частині ампули служать центрами кристалізації. Для зменшення числа початкових центрів кристалізації використовували кварцеву ампулу з відтягнутим у формі конуса дном.

Знизу до зовнішньої ампули приварювали кварцевий стрижень (5), який приєднувався до вібратора (7) і використовувався для утримання ампули та передачі їй механічної вібрації.

Для запобігання взаємодії розплаву з кварцевими стінками проводили графітизування внутрішньої поверхні ампули.

Після вакуумування ампули (Р~ 10^{-3} мм.рт.ст.) її поміщали в однозонну вертикальну піч із температурним градієнтом $\Delta T \approx 1$ град/см в області фронту кристалізаціі.

Процес вирощування монокристалів Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ починався з підвищення температури в печі до 750-850 К з швидкістю близько 1 К/год. Потім понижували до 458 К (без виключення вібраційного перемішування) виконували

ізотермічне витримування ампули з розплавом 24 год. з одночасним її вібруванням для перемішування речовини та прискорення хімічної взаємодії компонент реакції. Після цього вібрацію відключали і, знижуючи температуру печі з швидкістю 1 К/год., проводили спрямовану кристалізацію розплаву до його повного затвердіння. Отримані монокристали Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆. мали діаметр ~ 20 мм і довжину ~ 30 мм (див. рис. 2.2).



Рис. 2.1. Блок-схема вертикального методу Бріджмена для вирощування кристалів групи A₄BX₆ (Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆) та графіки розподілу температури в печі: 1 – подвійна кварцева ампула; 2 – нагрівник; 3 – розплав; 4 – монокристал; 5 – теплоізоляція; 6 – кварцевий стержень; 7 – вібратор; 8 – холодильник



Рис. 2.2. Отримані монокристалічні сполуки $Tl_4HgI_6(1)$ та $Tl_4CdI_6(2)$

2.1.1. Морфологія поверхні

Дослідження структури поверхні проводилось з використанням скануючого електронного мікроскопу REMMA-102- 02 (JCS SELMI, Україна) [8].

Мікрофотографії фрагменту поверхні отриманих кристалів Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ зображено на рис. 2.3. Бачимо, що поверхня кристалів є рівномірно із незначними порами та мікрокристалітами з розміром ~ 10 мкм. Рельєф поверхні є пласким, що підтверджує відсутність різних центрів кристалізації.

Поверхня характеризується неоднорідним розподілом зерен за розміром, що зумовлено умовами росту сполук.





Рис. 2.3. Морфологія поверхні кристалів $Tl_4HgI_6(1)$ та $Tl_4CdI_6(2)$

2.3. Методика Х- променевої дифракції

З метою встановлення основних структурних параметрів одержаних сполук було проведено дослідження Х- променевої дифракції. Визначення параметрів гратки, координаті атомів, об'єму елементарної комірки та деяких інших параметрів структури кристалів проводили на міжфакультетській науковонавчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу Львівського національного університету імені Івана Франка на спектральному комплексі "STOE Transmission Diffractometer System STADI P". Експериментальні дослідження структури для обох кристалів проводились при кімнатній температурі. Також нами додатково використовувався системний блок із програмою керування WinXPOW [7, 49-53].

Установка STOE Transmission Diffractometer System STADI Р використовується для вимірювань дифракції Х-променів одержаних з порошкових зразків. Саме тому, для проведення структурних досліджень було розтерто монокристалічні зразки в агатовій ступці. Чутливість виявлення включень інших фаз становить ~ 5 %. Пізніше одержані порошки поміщались в спеціальну форму у вигляді таблетки де їх запресовували скляною пластиною. Підготовлені зразки для проведення вимірювань поміщали в кювету та закривали її захисною кришкою.

Основні принципи структурних досліджень базуються на наступних положеннях. В якості джерела випромінювання променів Ка1 використовували рентгенівську трубку STOE C-TECH (Си-анод, потужність P = 2,2 кВт, розмір фокальної плями 0.4×12 мм²). Пучок променів фокусувався за допомогою (111)-Йоганна). кристала-монохроматора (типу Після проходження Ge крізь полікристалічний зразок пучок потрапляв на спеціальну плівку для реєстрування Х-променів, яка була вставлена в півкруглу касету. Первинний і дифрагований промені сходяться в точках, що лежать на колі, яке проходить крізь досліджуваний зразок. Форма касети має вигляд диску, який вставляється в камеру із плівкою, на якій фіксуються дифракційні відбивання. Дана установка

дозволяє досліджувати одночасно чотири зразки, один з яких еталонна речовина (як правило).

З допомогою лінійного позиційно-чутливого детектора PSD (діапазон 5.5– 7.0 2θ і мінімальний крок 0.005°) одержану картину в результаті досліджень передають на комп'ютер для подальшої обробки. Відношення інтенсивності первинного променя після проходження крізь фоновий і робочий зразки було одержано з допомогою логарифмування та, як наслідок, встановлено експериментальні лінійні коефіцієнти поглинання. Повірка всієї апаратури проводилась за допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) і NIST SRM 676 (Al₂O₃) [50].

Фазовий аналіз проводиться на основі порівняння профілів дифрактограм зразків поміж собою та з еталонами. Обробка експериментальних даних проводилась на основі пакету програм STOE WinXPOW і PowderCell (версія 2.3) [49].

2.4. Методика першопринципних розрахунків

Квантова механіка дає нам інструмент теоретичного опису багатоелектронних систем. В основі опису багатоелектронних систем лежить рівняння Шредінгера:

$$i\hbar \frac{\partial \psi(r_1, s_1, \dots, r_n, s_n, t)}{\partial t} = \hat{H} \psi(r_1, s_1, \dots, r_n, s_n, t), \qquad (2.1)$$

де r_i - радіус-вектор *i*-го електрона, s_i - спин *i*-го електрона, \hbar - постійна Планка, tчас, Ĥ- оператор Гамільтона, $\psi(r_1, s_1,..., r_n, s_n, t)$ – хвильова функція електронів. Якщо оператор Гамільтона не залежить явно від часу, то ми можемо перейти до стаціонарного рівняння Шредінгера:

$$\hat{H}\psi(r_1, s_1, ..., r_n, s_n, t) = E\psi(r_1, s_1, ..., r_n, s_n, t)$$
(2.2)

де Е- енергія системи.

Оператор Гамільтона матиме вигляд:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i} \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \sum_{i,j} \frac{Z_j Z_i e^2}{|R_i - R_j|}$$

де m- маса електрона, Z_J- заряд ядра J, виражений в кількості e, R_J- радіус вектор J-го ядра. Перший доданок у формулі описує кінетичну енергію електронів, друге- рух електронів в полі ядер, третій- електрон-електронну взаємодію, четвертий- між'ядерна взаємодія.

Тепер використовуємо наближення Борна-Оппенгеймера, тобто вважаємо, що ядра є нерухомі. Тоді гамільтоніан набуде вигляду:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_{i} \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{Z_j e^2}{|r_i - R_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$
(2.3)

Точне рішення рівняння Шредінгера з гамільтоніаном виду (2.3) для складних багатоелектронних систем на поточний момент є практично нездійсненною обчислювальною задачею. Тому для опису багатоелектронних систем використовуються наближення.

Метод Кона-Шема [53] заснований на теоремах Хоенберг-Кона і розділяє F_{HK} ($F_{HK} = T[n(r)] + V_{e-e}[n(r)]$ це функціонал, який визначається внутрішніми властивостями системи, в якому T[n(r)] - це функціонал кінетичної енергії а $V_{e-e}[n(r)]$ - функціонал електрон-електронної взаємодії) на ряд компонентів. Ці компоненти мають фізичне уявлення, частина з них може бути записана в точному вигляді а частина вимагає ряду наближень.

Підхід методу зводиться до створення допоміжної системи. Така система складається з невзаємодіючих частинок, які знаходяться під дією зовнішнього потенціалу. При цьому передбачається, що щільність основного стану допоміжної системи $n_{KS}(r)$ дорівнює щільності основного стану n(r) вихідної системи.

З теорем Хоенберг-Кона можна визначити енергію основного стану за допомогою мінімізації енергії:

$$E[n(r)] = T[n(r)] + V_{e-e}[n(r)] + \int \mathcal{G}_{ext}(r)n(r)dr$$
(2.4)

Де перші два члена визначають F_{HK} . Кон і Шем розписали F_{HK} через три доданки:

$$F_{HK}[n(r)] = T_{S}[n(r)] + \frac{1}{2} \int \int \frac{n(r)n(r')}{|r-r|} dr dr + E_{XC}[n(r)].$$
(2.5)

Тоді повну енергію можна записати у вигляді:

$$E[n(r)] = T_{S} + V_{H} + E_{XC} + V_{ext}$$
(2.6)

Де T_s - кінетична енергія невзаємодіючих електронів з щільністю n(r), V_H - це енергія Хартрі (або кулонівская), відповідна електрон електронної взаємодії. Потенціал Хартрі:

$$\mathcal{P}_{H} = \int \frac{n(r')}{\left|r-r\right|} dr', \qquad (2.7)$$

E_{XC}- обмінно-корреляційна енергія, *V_{ext}*- зовнішня потенціальна енергія, діюча на електрони:

$$V_{ext} = \int \mathcal{G}_{ext}(r) n(r) dr \tag{2.8}$$

Тепер оцінимо кожен з цих доданків. Візьмемо систему з N електронів та побудуємо хвильову функцію з одночасткових орбіталей $\psi_i(r)(i = 1, 2, ..., N)$, використовуючи детермінант Слітера. Кінетична енергія і щільність електронів визначаються виразами:

$$T_{s}[n] = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N} \left\langle \psi_{i} \middle| \nabla^{2} \middle| \psi_{i} \right\rangle, \qquad (2.9)$$

$$n(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i|^2$$
 (2.10)

Записавши рівняння Шредінгера за допомогою одночасткових орбіталей, отримаємо:

$$\hat{h}_i^{KS} \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) , \qquad (2.11)$$

з одноелектронним гамільтоніаном

$$\hat{h}_{i}^{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^{2} + \upsilon_{H}(r) + \upsilon_{XC}(r) + \upsilon_{ext}(r).$$
(2.12)

Тоді ефективний одночастинковий потенціал:

$$\mathcal{P}_{eff} = \nu_H + \nu_{xC} + \nu_{ext} \tag{2.13}$$

а рівняння Кона-Шема набуває вигляду:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + \upsilon_{eff}\right) = \varepsilon_i \psi_i.$$
(2.14)

Таким чином електронна щільність і енергія основного стану можуть бути отримані шляхом рішення N одночастинкових рівнянь. При цьому $v_{eff} \in \phi$ ункціоналом електронної щільності n(r), отже, ці рівняння повинні бути вирішені ітераційним способом. До цього моменту ми не вдавалися до жодних наближень, крім наближення Борна-Оппенгеймера. Тепер нам залишається тільки оцінити обмінно-кореляційного функціоналу, і як ми побачимо, існує кілька способів його оцінки та наближень.

Поєднуючи рівняння (2.4) і (2.5) можемо виразити обмінно-кореляційну енергію у вигляді:

$$E_{xc}[n(r)] = (T - T_s) + (V_{e-e} - V_H)$$
(2.15)

Де *T* і V_{e-e} представляють собою точну кінетичну енергію і енергію міжелектронного взаємодії, V_H - енергія Хартрі, а T_S – кінетична енергія невзаємодіючих частинок. Енергія $E_{XC} = E_X + E_C$ включає в себе енергію обміну E_X і кореляції E_C .

Через заборону Паулі хвильова функція антисиметрична щодо перестановки координат двох довільних частинок (електронів). Різниця в електростатичній енергії за рахунок антисиметричності і є енергією обміну, її безпосередній запис:

$$E_{x} = -\frac{1}{2} \sum_{ij} \int \int \frac{\psi_{i}^{*}(r)\psi_{i}(r')\psi_{j}^{*}(r')\psi_{j}(r)}{|r-r'|} dr dr'$$
(2.16)

Ефективні наближення для енергії обміну часто призводять до загальновідомої нестачі DFT методики, так званої помилки самовзаємодії, яка виникає через взаємодію електрона самим с собою.

Енергія кореляції з'являється внаслідок того, що електрони є пов'язаними, а не незалежними і визначається як різниця між точно повною енергією і енергією в межах Хартрі-Фоковска. Для цього виду енергії не існує строгого аналітичного виразу, її можна обчислити тільки шляхом вирішення багатоелектронного рівняння Шредінгера, тому в практичних розрахунках користуються різними наближеннями. Оскільки точні значення E_{XC} нам невідомі, в практичних розрахунках використовуються наближені функціонали. Одним із найпоширеніших функціоналів є наближення узагальненої градієнтної апроксимації [54-57].

Його удосконалення в порівнянні з наближенням LDA (функціоналу локальної густини) може бути зроблено шляхом введення додаткової складової до розрахунку енергії, градієнта щільності $\nabla n(r)$, що враховує "нелокальності" в реальних системах. Для цього використовується сімейство так званих узагальнено-градієнтних (GGA) [58] функціоналів виду:

$$E_{XC}^{GGA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{XC}^{GGA}[n(r), \nabla n(r)] dr, \qquad (2.17)$$

або в більш поширеному вигляді:

$$E_X^{GGA}[n(r)] = \int n(r) \varepsilon_{XC}^{unif} F_{XC}[n(r), \nabla n(r)] dr, \qquad (2.18)$$

де F_{XC} відомий як коефіцієнт посилення, безрозмірний параметр, враховує градієнт щільності, а ε_{XC}^{unif} - це щільність обмінно-кореляційної енергії, взятої з LDA функціоналу.

Такий тип функціоналів, на основі наближення GGA, зазвичай називають напів-локальними функціоналами, так як градієнт щільності тільки частково враховує нелокальність n(r).

На відміну від ε_{xc} LDA, функціонал ε_{xc} GGA не має однозначно встановленої форми. Тому функціонал підбирається окремо для різних фізичних систем. Для конденсованих середовищ, одним з найбільш часто використовуваних GGA функціоналів є функціонал PBE, запропонований Пердью, Берко, і Ернзерхофом [59].

2.5. Дослідження спектрів комбінаційного розсіювання та інфрачервоного пропускання

Дослідження СКР проводилось з використанням науково-дослідницької установки приведеної на рис. 2.4. Випромінювання аналізується з допомогою подвійного монохроматора ДФС-52(ЛОМО) з використанням дифракційних граток 1800 штрихів/мм. Приймачем служить фотопомножувач ФЕП-136, що реєстрації фотонів. Для збудження працює В режимі використовуємо твердотільний лазер з довжиною хвилі 514.5 нм. Лазерний промінь через об'єктив 16 попадає на зразок. Розсіяне випромінювання з допомогою об'єктива 17 подає щілину 9 монохроматора спектрометра вхілну ДФС-52. Всередині на монохроматора світло розкладається в спектр дифракційною ґраткою 1, з допомогою дзеркала 4 подається на внутрішню щілину 11. Щілина додатково звужує спектральний діапазон випромінювання, яке прямує до ФЕП. Далі за допомогою дзеркала 5 світло, що пройшло, подається на другу дифракційну гратку, де відбувається другий етап спектрального розкладу сигнала. Посля цього 6, 8 промінь спрямовується системою дзеркал на вхідну шілину 10 фотоелектронного помножувача.



Рис. 2.4. Схема експериментальної установки: 1, 2 — дифракційні гратки; 3, 4, 5, 6 — сферичні дзеркала монохроматора; 7, 8 —поворотні дзеркала монохроматора;

9, 10, 11 — щілини монохроматора; 12 — поворотне дзеркало; 13 — фільтр лазерного випромінювання; 14, 15 — поляризатор і аналізатор; 16, 17 — об'єктиви

Отже, при фіксованому положенні граток з сигналу СКР вирізається вузька ділянка спектра. Спектральна ширина цієї ділянки залежить від диспергуючих властивостей гратки (числа штрихів на 1 мм), ширини вхідної і вихідної щілин. В даному монохроматорі використовуються дві гратки з 1800 штрихів/мм. При повороті дифракційних граток (в даній системі вони розміщені на одній осі та повертаються одночасно) відбувається сканування сигналу СКР по частоті. Проходячи через монохроматор реєструється ФЕП-136, що працює в режимі ліку фотонів (тобто реєструються окремі кванти світла). Електричний сигнал від ФЕП поступає в систему лічби імпульсів, далі в комп'ютер.

Спектри IЧ- пропускання досліджували на автономному спектрометрі UR20 в області 200-5000 см⁻¹ [7]. Зразки, використані для вимірювань, були плоско паралельними з товщиною ~ 2.5 мм та встановлювались площиною перпендикулярною до оптичного променя. Усі вимірювання виконано в неполяризованому світлі за кімнатних умов.

2.6. Методика дослідження фотолюмінесценції та рентген люмінесценції

При вимірюванні спектрів люмінесценції і збудження люмінесценції в якості джерела збудження використовувалась воднева лампа із неперервним спектром випромінювання в області 200-400 нм. Окремі довжини хвиль збуджуючого світла виділялись з допомогою монохроматора МДР-2. Світло зі зразка попадало на монохроматор МДР-12. Реєстрація світла здійснювалась з допомогою фотопомножувача ФЭУ-100. Схема установки для вимірювання спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції представлена на рис. 2.5.



Рис. 2.5. Схема експериментальної установки для дослідження спектрів люмінесценції та спектрів збудження люмінесценції.

Спектри збудження люмінесценції нормувались при умові постійного числа падаючих на кристал квантів світла по спектру. Для цього використовувався поправочний коофіціент побудований з допомогою вимірювання спектру збудження фотолюмінесценції натрій-саліцилату, котрий має постійний квантовий вихід у широкому діапазоні спектру.

Дослідження кінетики після свічення люмінесценції при збудженні імпульсною розрядною водневою лампою проводилось на установці, змонтованій на базі світлосильного монохроматора МДР-2. Установка дозволяє досліджувати 10⁻⁹-10⁻⁶ c процеси випромінювальної релаксації В часовому інтервалі Охоплюваний діапазон довжин хвиль люмінесценції становить 200-700 нм. Досліджувані зразки поміщались у азотний кріостат. Це дає змогу проводити діапазоні 77-300 К. дослідження v температур Температура зразків контролювалась з допомогою мідь-константанової термопари. Реєстрація квантів люмінесценції здійснювалась з допомогою ФЭУ-100, котрий може працювати в режимі ліку одиничних фотонів.

Спектри збудження і свічення ФЛ за температури рідкого гелію вимірювали за допомогою спектрофлуориметра Horiba / Jobin-Yvon Fluorolog-3, який

обладнаний безперервною ксеноновою лампою (450 Вт) і фотопомножувачем Hamamatsu R928P. Спектри збудження ФЛ коригувалися за спектром випромінювання лампи.

Спектри ФЛ були скориговані для спектральної характеристики спектрометричної системи, що використовується в нашому експерименті. Нарешті, низькотемпературні вимірювання ФЛ виконувалися за допомогою рідинно-гелієвого кріостату замкнутого циклу [18, 19].

Для проведення досліджень спектрів Х-променевої люмінесценції використовували гелієвий кріостат з кварцовим та берилійовим вікном. Зразки поміщали таким чином, що пучок потрапляв перпендикулярно площині (*a*,*b*).

Використовували X-промееву трубку URS-60 з Мо-антикатодом з параметрами 1580 В і 10 мА, ~ 750 мR/с. В якості фото помножувача використано ФЕУ-79.

Температура в кріостаті контролювалась за допомогою установки "UTREX K43" ($\Delta T = \pm 0.1$ K) [60, 61], а визначення температури в кріостаті проводилось з використанням термодіоду в якості сенсора. Спектральний діапазон вимірювань становив 415 – 825 нм з кроком 2.5 нм.

2.7. Вольт-амперні характеристики

Для дослідження температурної поведінки ВАХ було створено структури з двома симетричними контактами шляхом нанесення срібної пасти на відповідні підготовлені поверхні монокристалів (див. пункт 2.1.1).

Блок-схема для дослідження температурних залежностей ВАХ представлена на рис. 2.6.



Рис. 2.6. Схема експериментальної установки дослідження температурної поведінки ВАХ

В процесі вимірювання ВАХ досліджуваний зразок знаходився в електропечі в ізотермічних умовах. Температуру печі (зразків) встановлювали та контролювали за допомогою ПІД-регулятора температури РЕ-202 з використанням термопари типу «К». Похибка вимірювання температури не перевищувала 0.2%.

Постійну напругу на досліджувану структуру подавали від стабілізованого програмованого джерела M8872 Маупио. Значення струму, що протікає через досліджуваний зразок визначали за законом Ома на однорідній ділянці кола за спадом напруги на послідовно включеному вимірному шунті (магазин опорів P4831, клас точності 0.02/2×10⁻⁶).

Вимірювання напруг на досліджуваній структурі і вимірювальному шунті проводили за допомогою цифрового двоканального самописця Disco2Pro [12].

2.8. Дослідження спектральної поведінки показника заломлення

З метою отримання спектральної залежності величини ДПЗ кристалів A₄BX₆ було використано спектроскопічний метод. З допомогою даного методу можливо вивчати дисперсію показника заломлення у широкому спектральному діапазоні [62, 63]. З використанням співвідношення (2.19) було визначено величину пропускання поляризаційної системи. Система складається зі схрещених поляризаторів, між якими в діагональному положенні встановлено зразок [63]. Орієнтація зразка є нормальною до падаючого паралельного пучка світла.

$$I = I_0 \sin(\frac{2\pi}{\lambda})(n_i - n_j)d \qquad , \qquad (2.19)$$

де I_0 і I – інтенсивності падаючого пучка і того, що пройшов через таку систему; λ – довжина хвилі; $(n_i - n_j)$ – величина ДПЗ.

У випадку пропускання білого світла крізь систему (опис дивись вище) отримуємо у фокальній площині спектрографа ряд світлих і темних смуг, які чергуються між собою. Дана картина можлива для спостереження, виходячи із синусоїдальної залежності $I(\lambda)$. Отже, можемо записати умову положення екстремумів в спектрі:

$$d(n_i - n_j) = k\lambda, \qquad (2.20)$$

де *k* – порядок інтерференційної смуги.

Для проведення даного роду досліджень було обрано фотографічний спосіб запису інтерференційної картини у фокальній площині спектрографа типу ДФС-8. Такий спосіб проведення експерименту забезпечує просторове розділення екстремумів різних порядків, усуває їх «розмиття» і водночас дає змогу незалежно їх реєструвати [62, 63]. Необхідними умовами щодо вибору зразків є підбір оптимальної товщини та строга їх плоскопаралельність.

З використанням системи рівнянь (2.21) можна визначити *k_i* порядок *i*-го екстремуму і наступної нумерації усіх інших екстремумів у першому наближенні.

$$\Delta_1 = k_1 \lambda_1 \approx (k_1 - 1)\lambda_2$$

$$\Delta_2 = (k_1 - 1)\lambda_2 \approx (k_1 - 2)\lambda_3$$

$$\Delta_{N-1} = (k_1 - N + 1)\lambda_{N-1} \approx (k_1 - N + 1)\lambda_N$$
(2.21)

З використавши співвідношень (2.21) та виміряних експериментально значення довжин хвиль екстремумів у спектрі λ_i можна визначити порядки інтерференції за наступною формулою [63]:

$$k_i = \frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_{i+1} + \lambda_i} \tag{2.22}$$

Таким чином з використанням рівнянь (2.21) – (2.22) можна визначити величину ДПЗ Δn_i для усіх довжин хвиль λ_i , та побудувати повну криву дисперсії $\Delta n_i(\lambda)$.

Похибки викликані вимірюванням товщини зразка становлять $\delta d = \pm 1 \cdot 10^{-2}$ мм. Точність визначення абсолютних величин Δn_i ($\pm 2 \cdot 10^{-4}$) не перевищує помилки визначення k ($\delta k = \pm 3$) [64].

У цьому розділі розглянуто модифіковану методику Бріджмена для одержання однофазних кристалів групи A₄BX₆. Одержано монокристали Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ діаметром ~ 20 мм і довжиною ~ 30 мм, із задовільною оптичною якістю. Проведено дослідження поверхні кристалів, яка виявилась рівномірною із незначними порами та мікрокристалітами з розміром ~ 10 мкм. На основі рельєфу поверхні встановлено відсутність різних центрів кристалізації. Також реалізован синтез нанокристалів методом вакуумної сублімації. Для опису кристалічної решітки кристалів групи A₄BX₆ використано методику дифракції X-променів з використанням спектрального комплексу "STOE Transmission Diffractometer System STADI P". Визначено параметри елементарної комірки, координат атомів і просторову групу симетрії. Оцінку складу речовини, якості та дефектного стану поверхні монокристалічних сполук проведено з використанням скануючого електронного мікроскопів. Динаміку кристалічної гратки кристалів Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ аналізується з використанням спектроскопічних методів – СКР і ІЧпершопринципних розрахунків поглинання за кімнатних температур, та електронного та фононного-енергетичного спектру. Розглянуто експериментальні методики вивчення температурних змін структури та фізичних властивостей кристалів – фотолюмінесценції та вольт-амперних характеристик. Реалізовано апаратурно та вдосконалено низку методів оптичних досліджень монокристалів, пов'язаних з вимірюванням абсолютних значень ПЗ та ДПЗ в широкому спектральному діапазоні (видимій та ІЧ- області).

Література [7, 8, 18, 19, 49-57, 59, 60-64]

РОЗДІЛ З

ДИНАМІКА ЕЛЕКТРОННОГО ТА ФОНОННОГО ЕНЕРГЕТИЧНОГО СПЕКТРУ КРИСТАЛІВ ТІ4НgI6 і ТІ4CdI6

3.1. Результати Х-променевої дифракції кристалів Tl₄HgI₆ і Tl₄CdI₆

Кристалічна структура досліджуваних сполук Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 вперше була досліджена в роботах [32]: Tl_4HgI_6 - власний тип структури, Z = 2, просторова група *P4/mnc*, a = 9.446, b = 9.446, c = 9.260 Å; Tl_4CdI_6 - власний тип структури, Z = 2, просторова група *P4/mnc*, a = 9.222(4), b = 9.222(4), c = 9.603(4) Å (результати [37, 38] з дослідження монокристалічних зразків методом Х-променевої дифракції). Однак, в більш ранніх роботах відхилення структурних параметрів було до другого знаку після коми (див. табл. 3.1), а в деяких було отримано сполуки даного класу із різною просторовою групою [4]. З літературних джерел відомо, що досліджуванні сполуки можуть володіють різною величиною ширини забороненої зони та кольором забарвлення (як наслідок), що обумовлено умовами синтезу [4, 5]. Важливо є встановити, чи зміна величини забороненої зони не обумовлена структурною перебудовою в кристалічній гратці.

На рисунку 3.1 приведено експериментальні дифрактограми сполук Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆. Жодних домішкових фаз не було виявлено, що було встановлено за допомогою рентгенівської дифракції (методом XRD). Сполуки є однофазними і кристалізуються в тетраедичній кристалічній гратці з просторовою групою симетрії *P*4/*mnc*. Сталі кристалічної гратки (див. табл. 3.1) було визначено із дифракційних картин.

Слід відзначити, що суттєвих відмінностей в параметрах кристалічної гратки приведених в даній роботі та (для порівняння) із літературних відомостей не спостерігається. А зміна оптичних параметрів залежить від умов синтезу і, як наслідок, можливих структурних мікро- та/або нановключень. Формування таких структурних утворень є цілком можливою, а виявити їх з допомогою XRD є

неможливо, якщо їх вміст становить >5 % (обумовлено чутливістю дифракційного комплексу).

Таблиця 3.1. Структурні параметри кристалічної гратки кристалів групи A₄BX₆

Кристал	Tl ₄ HgI ₆	Tl ₄ HgI ₆	Tl ₄ HgI ₆	Tl ₄ CdI ₆	Tl ₄ CdI ₆	Tl ₄ CdI ₆
		[32]	[4]		[38]	[5]
Space group	P4/mnc	P4/mnc	P4nc	P4/mnc	P4/mnc	P4/mnc
<i>a</i> , Å	9.446	9.446(2)	9.416;	9.231	9.222(4)	9.2309
b, Å	9.446	9.446(2)	9.416;	9.231	9.222(4)	9.2309
a-b	0	0	0	0	0	0
<i>c</i> , Å	9.260	9.260(2)	9.237	9.592	9.603(4)	9.5945
Z	2	2	2	2	2	2
<i>V</i> , Å ³	826.24	826.241	818.962	817.35	816.7	817.54
α, °	90	90	90	90	90	90
β, °	90	90	90	90	90	90
Tl_4HgI_6						
Атом	x/a	y/b	c/z	x/a [32]	y/b [32]	c/z [32]
Tl	0.3537	0.8529	0.25	0.3536(1)	0.8586(1)	0.2500
Hg	0	0	0	0	0	0
I1	0.3315	0.1449	0	0.3306(2)	0.1486(2)	0
I2	0	0	0.2841	0	0	0.2848(7)
Tl ₄ CdI ₆						
Атом	x/a	у/b	c/z.	x/a [38]	<i>y/b</i> [38]	c/z [38]
Tl	0.1465	0.6465	0.25	0.3534(1)	0.8534(1)	0.25
Cd	0	0	0	0	0	0
I1	0.1406	0.3161	0	0.3154(2)	0.1410(2)	0
I2	0	0	0.2888	0	0	0.7114(3)



Рис. 3.1. Експериментально одержані дифракційні картини для Tl₄HgI₆ та схематичне зображення кристалічної гратки досліджуваних сполук (синійоктаедри Cd(Hg)I₂, зелений – Tl, червоний - I)

3.2. Зонно-енергетична структура Tl₄HgI₆ i Tl₄CdI₆ 3.2.1. Електронний-енергетични й спектр

Розрахунки електроно-енергетичного спектру кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 проводили в рамках теорії функціоналу густини (DFT). Для розрахунку

використано кристалічну ґратку, основні параметри якої наведено вище (дивись пункт 3.1).

Для опису обмінно-кореляційних властивостей кристалів використано наближення узагальненої градієнтної апроксимації GGA (в параметризації Пердью, Бурке і Ернцергофа (РВЕ)). Електронні енергії та густини визначено з рівняння Кона-Шема [53]. Для опису йонних потенціалів використано ультрам'які Вандербільтові псевдопотенціали [65]. Для кореляційного потенціалу застосовано формулу Кеперлі-Алдера та вираз Гелл-Фанна-Бракнера у границі Розподіл зарядової густини обчислювали високої густини. методикою спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду. Для кожної кристалічної структури проводили релаксацію позицій йонів на основі розрахованих атомових сил та визначали інтегральне напруження комірки.

Для розрахунків використано енергію обрізання плоских хвиль $E_{cut-off} \approx 310 \text{ eB}$. Збіжність загальної енергії становила близько 5*10⁻⁶ eB/атом. Електронна конфігурація для атомів є такою: Cd — [Kr]4d¹⁰5s², Tl — [Xe]5d¹⁰6s²6p¹, I — [Kr] 5s²5p⁵, Hg — [Xe]5d¹⁰6s², де стан [Kr], [Xe] належить до остова. Інтегрування по Бріллюеновій зоні виконувалося по сітці з 2×2×2 k-точок, одержаних за допомогою схеми Монхорста–Пака [66]. Спінові ступені вільності електронів у цьому розрахунку не враховано [67].

Оптимізацію атомових координат і параметрів елементарної комірки проведено з використанням методи Бройдена–Флетчера–Ґольдфарба–Шанно (BFGS) [68]. Оптимізацію продовжували доти, поки сили, що діють на атоми не стали меншими за 0.01 eB/Å, максимальне зміщення — 10⁻⁶ Å, а механічні напруження в комірці — меншими за 0.02 ГПа.

Для того, щоб виявити, різницю між експериментальними [54-57, 67] та рівноважними теоретичними параметрами ґратки, використано процедуру оптимізації моделі структури, яка полягає в знаходженні мінімуму повної енергії залежно від об'єму елементарної комірки кристала.

У таблиці 3.2 наведено розраховані значення (та експериментальні значення для порівняння) рівноважних параметрів елементарної комірки кристалів Tl₄CdI₆
та Tl₄HgI₆. Для визначення координат атомів було знайдено таку конфігурацію координат, за якої повна енергія комірки мінімальна.

Параметри	Експеримент	Експеримент	Теоретичні	Теоретичні
	Tl_4CdI_6 [7]	Tl ₄ HgI ₆ [7]	розрахунки	розрахунки
			для Tl ₄ CdI ₆	для Tl ₄ HgI ₆
			[18]	[19]
<i>a</i> , Å	9.231	9.446	9.225	9.664
b, Å	9.231	9.446	9.225	9.664
<i>c</i> , Å	9.592	9.2600	9.597	9.524
<i>V</i> , Å ³	817.35	826.24	816.711	889.36

Таблиця 3.2. Експериментальні та рівноважні розрахункові параметри структури кристалів А₄ВХ₆

Після визначення самоузгодженого потенціалу, для отримання зонноенергетичних діаграм, значення енергій визначеного в точках Z(0,0,0.5), A(0.5,0.5,0.5), M(0.5,0.5,0), $\Gamma(0,0,0)$, R(0,0.5,0.5), X(0,0.5,0).

Аналіз показує, що найменші енергетичні проміжки забороненої зони локалізовані в центрі зони Бріллюена (точка Г). Отже, кристали характеризуються прямою забороненою зоною. Порівнюючи теоретичні результати з літературними експериментальними даними [5, 6], бачимо, що розрахунки в наближеннях GGA РВЕ для кристала занижують значення ширини забороненої зони.

На рисунку 3.2 зображено повну зонну енергетичну діаграму кристалів А₄ВХ₆ уздовж високосиметричних ліній тетрагональної зони Бріллюена. В даному випадку енергія відрахована від рівня Фермі.



Рис. 3.2. Електронна енергетична діаграма кристалу $Tl_4CdI_6(1)$ та $Tl_4HgI_6(2)$

В роботі [5] приводять розрахунки зонно-енергетичного спектру з використанням функціонала локальної густини (LDA). Відмінність одержаних нами результатів полягає у використанні функціонала GGA PBE з допомогою якого було встановлено генезис валентної зони та зони провідності у більш ширшому діапазоні енергій (-6 до 6 еВ [5]; -20 до 30 еВ [18]). Величина ширини забороненої зони в роботі [5] становила $E_g \approx 1.5$ еВ (в наших розрахунках 2.1 еВ без використання оператора "scissor"), це дозволяє припустити, що використання функціонала GGA PBE більш точно описує зонно-енергетичну структуру об'ємного монокристалічного зразка Tl₄CdI₆.

Дослідження енергетичних станів кристалу Tl_4CdI_6 з використання функціонала GGA PBE було проведено в роботі [42]. Величина ширини забороненої зони в роботі [42] становила $E_g \approx 2.04$ eB, в наших розрахунках збіжність величини E_g із експериментальним значенням ($E_g = 2.83$ eB [5]) є дещо більшою.

Розрахунки електронного-енергетичного спектру Tl_4HgI_6 приведено в декількох публікаціях [42]. Проте збіжність одержаних нами величини $E_g = 1.39$ еВ із експериментальним значенням ($E_g = 2.13$ еВ [6, 28]) є дещо більшою ($E_g = 1.15$, 1.265, 1.27 еВ [42] проведено розрахунки різними методами).

В подальшому приводяться розрахунки із використанням оператора "scissor" 0.74 eB.

З метою дослідження електронного енергетичного спектру на ізотропність (анізотропність) було проведено розрахунок ефективних мас електрона та дірки в різних напрямках. Ефективна маса враховує дію на електрон (дірку) періодичного поля іонів кристалічної ґратки. Електрон під дією зовнішньої сили у періодичному полі кристалу рухається у середньому так само, як би рухався вільний електрон з масою m_e. [42]. Приписавши електрону таку масу, ми можемо розглядати його як вільний. Ефективна маса може бути як додатною, так і від'ємною, а також бути як набагато більшою, так і набагато меншою за масу вільного електрона [42]. Це зумовлено впливом внутрішнього поля кристала. У випадку коли воно допомагає дії зовнішньої сили ефективна маса менша від маси спокою вільного електрона, а коли протидіє - більша.

Ефективна маса електрона (дірки) може бути виражена наступним рівнянням [69]:

$$\frac{1}{m^*} = \frac{4\pi^2}{h^2} \frac{d^2 E(k)}{dk^2}$$
(3.1)

де h - константа Планка, E - енергія, k- хвильний вектор, $m_{n,p}^*$ - електронна, діркова ефективна маса, що відповідає точці Г зони провідності (див. рис. 3.2).

Використавши теоретично розраховану зонно-енергетичну діаграму кристалів Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 було визначено ефективну масу дірки 0.16m_e (0.44m_e [5]), 0.74m_e та електрона 0.14m_e (0.30m_e [5]), 1.06m_e відповідно.

Врахувавши, що відношення ефективних мас $\left(\begin{vmatrix} m_{xx} \\ m_{yy} \end{vmatrix} \neq \begin{vmatrix} m_{xx} \\ m_{zz} \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} m_{yy} \\ m_{zz} \end{vmatrix} \right)$ в різних напрямках відмінне можемо припустити, що електронний-енергетичний обох досліджуваних кристалів анізотропним.

3.2.2. Густина електронних станів

Аналіз парціальних внесків окремих орбіталей у функцію повної густини станів (рис. 3.3) та парціальних внесків окремих зон в електронну густину дав змогу визначити генезис валентних зон та зони провідності кристалу Tl₄CdI₆. Найнижчі зони від -12 до -8 eB сформовані *d*- станами талію (5*d* - Tl) та кадмію (4*d* - Cd) та *s*- станами йоду (5*s* - I). Формування наступних зон, що диспергують біля енергетичної мітки від -8 до -3 eB, відбувається від внесків 6*s*- станів Tl та 5*s*- станів Cd та 5*p*- станів I. Вершина валентного комплексу є практично галогенною (5*p*- I) із домішкою 6*s*- та 6*p*- станів Tl. Натомість, дно зони провідності, в основному, сформовано 7*p*- станами Tl з підмішуванням 6*s*- станів Cd та 6*s*- та 6*p*- станів I. Враховуючи правила відбору, результати розрахунків зонно-енергетичних спектрів та щільності станів можемо припустити, що найменшу заборонену цілину формують прямі *s* - *p* переходи.





Рис. 3.3. Щільність станів кристалу $Tl_4CdI_6(1)$ та $Tl_4HgI_6(2)$

Слід відзначити, що експериментальне значення величини забороненої зони кристалу Tl₄CdI₆ становить 2.81 eB [5], що наближено до значенням E_g для β-TlI (2.84 eB [54]). Враховуючи вище наведені аргументації не виключено, що прямозонний перехід (локалізований Г точці зони Бріллюена) може бути сформований катіоном (Tl) [70].

Аналіз щільності станів кристалу Tl_4HgI_6 (див. рис. 3.3) дозволяє сформувати наступні висновки:

- Аналогічно кристалу Tl₄CdI₆ s- стани йоду формують електронну енергетичну структуру кристалу Tl₄HgI₆ в області енергій від -12 до -10 еВ, а d- стани талію диспергують у відмітки -10 еВ;
- *d* стани Нg залягають у відмітки -6 eB;

- вершина валентного комплексу формується, практично, за рахунок *p*станів йоду;
- натомість, дно зони провідності формується за рахунок *s* станів Hg, з незначним підмішуванням *s*, *p*- станів йоду і талію;
- можна припустити, що найменша заборонена щілина в кристалі Tl₄HgI₆ формується прямими переходами в Hg-I комплексі (можливі два випадки: переходи в октаедрі HgI₆, або за рахунок наявності домішкової фази HgI₂).

3.3. Фононний спектр кристалів Tl4HgI6 і Tl4CdI6

Найбільший експериментальний інтерес представляють фононні спектри першого порядку. Це пов'язано із тим, що величина хвильового вектора світлової хвилі ($k \sim \lambda$ -1)набагато менша розмірів зони Бріллюена ($\sim a^{-1}$), а фононні спектри першого порядку обмежуються збудженням коливних мод, близьких до центра зони Бріллюена. Тому при аналізі фононних спектрів обмежуються Г-точкою (k = 0), коли вимагається знання лише точкових груп досліджуваних кристалів.

Моди Г-точки зони Бріллюена – це тип фундаментальних нормальних коливань, коли всі конгруентні атоми гратки зміщуються у фазі. Тому для симетричної класифікації достатньо брати за основу саме примітивну комірку кристала [71].

Досліджуваний кристали Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ описується просторовою групою симетрії D_{4h}^{6} . З рівняння (3.2), можна визначити усі можливі операції для даної просторової групи.

$$D_{4h}^6 = D_4^2 + D_4^2 * t(0,0,\tau_z) * h_{25}$$
(3.2)

Встановлено, що для даного кристалу мають місце наступні операції: $h_1 = (x,y,z) -$ тотожне перетворення, $h_2 = (x, -y, -z), h_3 = (-x, y, -z), h_4 = (-x, -y, z),$ $h_{13} = (-y, -x, -z), h_{14} = (-y, x, z), h_{15} = (y, -x, z), h_{16} = (y, x, -z) -$ повороти на певний кут, $h_{25} = (-x, -y, -z) -$ інверсія, $h_{26} = (-x, y, z), h_{27} = (x, -y, z), h_{28} = (x, y, -z), h_{37} = (y, -z)$ х, z), $h_{40} = (-y, -x, z) - відображення в площинах, та <math>h_{38} = (y, -x, -z), h_{39} = (-y, x, -z) -$ дзеркальний поворот навколо (0, 0, 1) на 90°.

Фактор-група гратки кристалів Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ ізоморфна точковій групі D_{4h}^{6} , порядок якої h = 16. Елементарну комірку визначають вектори a_i :

$$\vec{a}_1 = (2\tau, 0, 0), \ \vec{a}_2 = (0, 2\tau, 0), \ \text{Ta} \ \vec{a}_3 = (0, 0, 2\tau_z).$$

Фононний спектр кристалів Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ володіє 66 гілками (22 атоми примітивної комірки, отже, число гілок дорівнює $22 \times 3=66$). Три з них – акустичні, коли $k \rightarrow 0$ частота $\omega \rightarrow 0$. Решта 63 гілок – оптичні.

Враховуючи результати Х-променевої дифракції викладеної вище, представимо розташування іонів у елементарній комірці так, як зображено в таблиці 3.3.

Атом	W	(x,y,z)
Tl	8g	$(u,u+\frac{1}{2},\frac{\tau_z}{2})$
Hg(Cd)	2a	(0,0,0)
I(1)	4e	$(0,0,\frac{\tau_z}{2}),(0,0,\frac{3\tau_z}{2})$
I(2)	8h	$(\frac{2\tau}{3},\frac{\tau}{3},0)$

Таблиця 3.3. Координати атомів у елементарній комірці

Встановивши операції просторової групи і перевіривши груповий закон множення, ми встановили, що вектор так званої непримітивної трансляції має наступний вигляд:

$$\vec{v_{\alpha}} = (0,0,0)$$

для операцій: h_1 , h_4 , h_{14} , h_{15} , h_{25} , h_{28} , h_{38} , та h_{39} ;

$$\overrightarrow{v_{\alpha}} = (\tau, \tau, \tau_z)$$

для операцій: h_2 , h_3 , h_{13} , h_{16} , h_{26} , h_{27} , h_{37} , та h_{40} .

В таблиці 3.4 подаються характери незвідних представлень, в якій кожен елемент групи окремо складає клас. Наявність центра інверсії суттєво впливає на правила відбору.

$D_{4h}^6 = 4$	P/mnc	E	$2C_4$	C ₂	i	$2S_4$	y _h	2y _v	2y _d	$2C_2$	$2C_2$
		h ₁	h ₁₄ ,	h ₄	h ₂₅	h ₃₈ ,	h ₂₈	h ₂₆ ,	h ₃₇ ,	h_2, h_3	h_{13}, h_{16}
			h ₁₅			h39		h ₂₇	h_{40}		
A _{1g}	Φ_1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1	+1
A_{1u}	ф2	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1	-1	+1	+1
A _{2g}	ф3	+1	+1	+1	+1	+1	+1	-1	-1	-1	-1
A _{2u}	ф4	+1	+1	+1	-1	-1	-1	+1	+1	-1	-1
B _{1g}	ф5	+1	-1	+1	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1
B _{1u}	ф ₆	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1	+1	-1
B _{2g}	ф7	+1	-1	+1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1
B_{2u}	ф8	+1	-1	+1	-1	+1	-1	+1	-1	-1	+1
Eg	ф9	+2	0	-2	+2	0	-2	0	0	0	0
Eu	ф ₁₀	+2	0	-2	-2	0	+2	0	0	0	0

Таблиця 3.4. Характери незвідних представлень P4/mnc

Для здійснення теоретико-групової симетрійної класифікації фононних мод нами за стандартною методикою [72] були обчислені характери вібраційного представлення Γ_v , що відповідають коливанням комірки як цілого. Оскільки при розгляді акустичних мод число інваріантних (нерухомих) частинок N = 1 (за об'єкт слугує примітивна комірка як ціле), то для симетрійної операції R характер:

$$\chi_a(R) = \pm 1 + 2\cos\theta_R \tag{3.3}$$

При обчисленні характерів представлень Γ_v потрібно для кожної операції *R* визначити конкретне число інваріантних атомів N_R примітивної комірки та перемножити його на відповідний коефіцієнт парціального внеску (3.4). Отримані результати для граток Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ подано у таблиці 3.5.

$$\chi_{\nu}(R) = N_{R}(\pm 1 + 2\cos\theta_{R}) \tag{3.4}$$

Як видно, представлення χ_ν і χ_a є звідними. Розклад за характерами незвідних представлень Γ_i фактор-групи здійснено за співвідношенням:

$$a_{\nu,i} = \frac{1}{h} \sum_{R} \chi_{\nu}(R) \chi_{i}(R)$$
$$a_{a,i} = \frac{1}{h} \sum_{R} \chi_{a}(R) \chi_{i}(R)$$

де коефіцієнти розкладу (табл. 3.6) вказують на сукупність і типи усіх фононних мод (*a_{v,i}*) в тому числі акустичних (*a_{a,i}*) [71].

A ₄ BX ₆	Е	2C ₄	C ₂	i	$2S_4$	y _h	2y _v	2y _d	$2C_2$	$2C_2$ "
N _R	22	6	6	2	2	10	0	0	0	4
χ_{v}	66	6	-6	-6	-2	10	0	0	0	-4
χ_{a}	3	1	-1	-3	-1	1	1	1	-1	-1

Таблиця 3.5. Характери представлень χ_v і χ_a

Таблиця 3.6. Коефіцієнти розкладу представлень Γ_v і Γ_a

A ₄ BX ₆	A _{1g}	A _{1u}	A _{2g}	A _{2u}	B_{1g}	B _{1u}	B_{2g}	B_{2u}	Eg	Eu
a_i	4	4	5	5	4	3	3	2	7	11
a_a	0	0	0	1	0	0	0	0	0	1

Таким чином, теоретико-груповий аналіз дає таку класифікацію коливних мод граток A₄BX₆:

$$\Gamma_{\nu} = 4A_{1g} + 4A_{1u} + 5A_{2g} + 5A_{2u} + 4B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 2B_{2u} + 7E_g + 11E_u$$
(3.5)

$$\Gamma_a = A_{2u} + E_u \tag{3.6}$$

$$\Gamma_{onm} = \Gamma_{v} - \Gamma_{a} = 4A_{1g} + 4A_{1u} + 5A_{2g} + 4A_{2u} + 4B_{1g} + 3B_{1u} + 3B_{2g} + 2B_{2u} + 7E_{g} + 10E_{u}$$
(3.7)

Фононні моди, які відповідають трансляціям, складають акустичні гілки. Оптичні моди, згідно розкладу (3.7), відповідають сукупності нормальних коливань.

Згідно теорії груп стандартні правила відбору для фононних спектрів визначаються симетрійними властивостями перетворень хвильових функцій початкового та прикінцевого станів при застосуванні операції симетрії точкової групи кристала. Умовою того, що відповідні квантові переходи будуть дозволеними, записується у вигляді:

$$\Gamma_i \times \Gamma_\mu \supset \Gamma_1 \tag{3.8}$$

для інфрачервоних спектрів (ІЧ-спектри),

$$\Gamma_i \times \Gamma_a \supset \Gamma_1 \tag{3.9}$$

для спектрів комбінаційного розсіювання (СКР).

Де Γ_i – незвідне представлення фактор-групи, яке відповідає симетрії фононної хвильової функції *i*-ої фононної гілки, Γ_1 – повно симетричне одиничне представлення [31].

Зокрема, якщо кристал центральносиметричний (як у нашому випадку), то представлення Γ_{μ} завжди буде непарне, а представлення Γ_{α} – парним. Оскільки Γ_{i} можуть бути як парні (g), так і непарні (u) у залежності від типу актуальної фононної моди, то за умови (3.8) і (3.9) випливає, що в кристалах A_4BX_6 лише парні фононні моди будуть активними у раманівському спектрі, і лише непарні – в ІЧ-спектрах.

Інтенсивність смуг СКР описує формула:

$$I_{\kappa p} = I_0 \omega^4 / 4\pi c^3 a_{ij}^2$$
(3.10)

Таким чином в СКР повинні бути інтенсивні повносиметричні коливання типу A_{1g}, які поляризовані. Решта мод в порівнянні із A_{1g} будуть слабшими.

3.4. Спектри комбінаційного розсіювання

Спектри комбінаційного розсіювання для кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 за кімнатної температури представлені на рисунку 3.4. Отримані результати для наших кристалів показує один інтенсивний пік з центром в точці 104.8 см⁻¹ для Tl_4CdI_6 та 135.2 см⁻¹ для Tl_4HgI_6 .

Порівнюючи експериментальні дослідження із теоретичними розрахунками була встановлена відповідність фононних мод з максимумами СКР (див. табл. 3.7).

Мода A_{1g} з енергією 104.8 см⁻¹ для Tl_4CdI_6 та 135.2 см⁻¹ - Tl_4HgI_6 відповідає коливанням октаедра CdI_6 та HgI_6 [7], відповідно які приводять до його розтягу і стиску вздовж осі *с* кристала. Наступна інтенсивна мода B_{2g} (54.9 см⁻¹ для Tl_4HgI_6 та 55.5 см⁻¹ - Tl_4CdI_6) - це суперпозиція розтягу і зсуву. Мода E_g відповідає згинним коливанням іонів йоду у *ab*- площині кристала.



Рис. 3.4. СКР кристалів А4ВХ6

Tl ₄ C	CdI ₆	Tl ₄ HgI ₆				
Експеримент	Теоретична	Експеримент	Теоретична			
	інтерпритація		інтерпретація			
26.0	Eg	14.1	Eg			
44.8	A _{1g}	54.9	B _{2g}			
51.7	Eg	135.2	A_{1g}			
55.5	B_{2g}					
63.5	A _{1g}					
104.8	A _{1g}					

3.5. Спектри інфрачервоного пропускання

Спектри IЧ пропускання представлені на рисунку 3.5. Вимірювання проводилось за кімнатної температури в спектральному діапазоні 200-5000 см⁻¹. Кристали Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 характеризуються пропускною здатністю в даному спектральному діапазоні від 18 до 70 % і від 18 до 50 %, відповідно.

Виявлено, що дві смуги поглинання в області 5.1-6.1 мкм і 11.9-13.9 мкм для кристалу Tl₄CdI₆. Слід відзначити, що за інтенсивністю смуга поглинання при 11.9-13.9 мкм є втричі інтенсивнішою за смугу 5.1-6.1 мкм.

Натомість, для кристалу Tl₄HgI₆, було виявлено чотири групи смуг, які локалізовані 5.4-6.2, 10.9-13.0, 17.9-19.7 та 23.2-27.9 мкм. Порівнюючи результати IЧ поглинання кристалів Tl₄HgI₆ і Tl₄CdI₆, відзначимо, що смуги локалізовані близько ~5 та ~11 мкм спостерігаються в обох сполуках. Це дозволяє припустити, що їх формування проходить від споріднених процесів які A_4BX_6 . Також. проявляються В кристалах групи виявивши зростання інтенсивності смуг поглинання (смуга ~23 мкм показує пропускну здатністю ~ 18 %) можна пояснити електронними переходами.



Рис. 3.5. Спектри ІЧ пропускання кристалів групи А₄ВХ₆

Ц цьому розділі показано, що сполуки Tl₄HgI₆ і Tl₄CdI₆ є однофазними і кристалізуються в тетрагональній кристалічній гратці з просторовою групою симетрії P4/mnc. Жодних домішкових фаз не було виявлено, що було встановлено за допомогою методу Х-променевої дифракції. Ідентифікована стала кристалічної гратки, які задовільно корелюють із відомими літературними даними. Жодного впливу умов росту на кристалічну структуру не виявлено. Розраховано електронний- та фононний-енергетичний спектр E(k) монокристалів групи A₄BX₆ використанням ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта. 3 Значення найменшої ширини забороненої зони локалізовано в точці Г для обох сполук. Характер розподілу станів дна зон, які формують заборонену щілину, вказує на формування краю фундаментального поглинання В кристалі Tl₄HgI₆ прямозонними переходами в Hg-I комплексі та в талієвому комплексі для Tl₄CdI₆. На основі електронних-енергетичних діаграм розраховано ефективні маси електрона дірки. Виявлено, електронно-енергетичний спектр та ЩО € анізотропним. Теоретично та експериментально визначено характер вібраційних представлень сполуки Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , які базуються на приведених результатах рентгеноструктурного аналізу, СКР та ІЧ- поглинання. Встановлено, що в кристалах Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 наявні сукупності нормальних коливань, з поміж яких можна видокремити повносиметричні, зовнішні трансляційні та близькі до лібраційних. В спектрах ІЧ- поглинання та СКР жодних смуг від домішкових включень не було виявлено, що підтверджує чистоту сполук та правильність обраних методик синтезу.

Література [4-7, 18, 28, 31, 32, 37, 38, 42, 53-57, 65-72]

РОЗДІЛ 4

ТЕМПЕРАТУРНА ПОВЕДІНКА ОПТИКО-ЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ КРИСТАЛІВ ТІ4НgI6 ТА ТІ4CdI6

Наявність анізотропії хімічних зв'язків в напрямках $a = b \neq c$ у кристалах групи A_4BX_6 повинно проявлятися у відмінностях поведінки ПЗ в цих речовинах у всьому спектральному діапазоні. Натомість, наявність йодиду (І) талію, як компоненти, може зумовлювати присутність структурної перебудови в кристалах, яка може проявлятися із температурою.

У зв'язку з цим представляється перспективним проведення досліджень електричних (ВАХ, залежність опору від температури) та оптичних (ПЗ, ДПЗ, аФЛ) властивостей моно кристалів, а саме: ВАХ та ФЛ, дисперсії ПЗ та ДПЗ їх температурної поведінки з метою встановлення цих властивостей вздовж *a*, *b* та *c* напрямків, з'ясування присутності структурних перебудов та наявності мікро- або нановключень.

Синтез нанокристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 в природніх матрицях різного розміру дав можливість отримати зразки в структурній формі типу «квантова точка» і перевірити наявність ефекту розмірного квантування екситонних станів в досліджуваних кристалах. Саме результати таких досліджень представлено в даному розділі.

4. Електричні властивості кристалів групи А4ВХ6 4.1Вольт-амперні характеристики

На рисунку 4.1 та 4.2 приведено ВАХ кристалів Tl₄HgI₆ та Tl₄CdI₆ відповідно. ВАХ мають випрямляючий характер, нахил прямої гілки ВАХ залежить від температури і зменшується при збільшенні температури. Дифузія срібла незначна і нею можна знехтувати у приведених експериментальних умовах оскільки вимірювання ВАХ тривало короткий час і температури не були значними.

Вибір срібного контакту зумовлений близьким значенням його роботи виходу електронів до електронної спорідненості досліджуваних матеріалів для забезпечення омічних електричних контактів. Робота виходу електронів із срібла $W_{\rm M} = 4.7$ еВ. Як видно з рисунку 4.1 (T < 431 K) та 4.2 (в усьому температурному діапазоні) ВАХ має лінійну форму, що свідчить про формування саме омічного контакту між Ag та досліджуваними сполуками [79-81]. Для кристалу Tl ₄HgI₆ при великих температурах (T ≥ 431 K) ВАХ показує відхилення від лінійної залежності, що можна пояснити формуванням бар'єру Шотткі [80, 81].

Поведінку ВАХ можна описати різними функціональними залежностями [82]. Проте, для опису ВАХ напівпровідникових зразків найчастіше використовують степеневу (4.2), експоненціальну (4.3) чи логістичною (4.4) функцією. Аналіз механізмів інжекції та рекомбінації носіїв заряду засновується на різноманітності поведінки інжектованих носіїв заряду та їхнього впливу на ВАХ.

$$y = a \cdot x^n \tag{4.2}$$

$$y = y_0 + A_1 e^{\frac{y_1}{t_1}}$$
(4.3)

$$y = \frac{A_1 - A_2}{1 + (\frac{x}{r_1})^p} + A_2$$
(4.4)

Апроксимувавши ВАХ кристалу Tl₄HgI₆ функцією (4.2) було одержано точність зіставлення з експериментальними даними $R^2 = 0.986$ ($a = 8.99 \cdot 10^{-7}$, n = 1.48, T = 293 K). Збіжність результатів є не досить значною, тому стверджувати про можливий механізм подвійної інжекції [82] в напівпровіднику остаточно не можливо. Проте із ростом температури відбувається зростання збіжності експериментальної залежності із функцією (4.2) $R^2 = 0.998$ (a = 0.0013, n = 1.37, T = 458 K). Тобто з ростом температури в напівпровідниковому кристалі Tl₄HgI₆ може проявлятися механізм подвійної інжекції [82]. Проаналізувавши ВАХ функцією (4.3) та (4.4) було одержано значно вищу збіжність $R^2 = 0.9955$ ($y_0 = -3.89 \cdot 10^{-5}$, $A_1 = 3.63 \cdot 10^{-5}$, $t_1 = -16.84$) та $R^2 = 0.9958$ ($A_1 = -2.12 \cdot 10^{-6}$, $A_2 = 0.0243$, $x_0 = 2379.09$, p = 1.23) відповідно. Слід зазначити, що з ростом температури збіжність експериментальних даних з функцією (4.3) та (4.4) також зростає ($R^2 = 0.998$, T = 458 K). Тому, доцільно вказати про переважаючим є режим слабкої інжекції [82, 83] та режим постійного поля між контактами [82, 84].

Таким чином, ми встановили, що за кімнатної температури в кристалі Tl₄HgI₆ переважаюче місце має режим слабкої інжекції та режим постійного поля між контактами, а механізм подвійної інжекції проявляється слабо. Однак з ростом температури на поведінку ВАХ усі три механізми повинні мати домінуючий вплив в однаковій мірі. Проте врахувавши першу похідну від ВАХ та встановивши коефіцієнт $\alpha(U)$, величина якого становить 0.01 (T = 293 K) та зростає із температурою до 0.25 (T = 458 K), було виявлено, що механізм подвійної інжекції не проявляється в нашому зразку [83]. А поведінку ВАХ формує механізм слабкої інжекції та режим постійного поля між контактами.

Для зразка Tl₄CdI₆ в температурному діапазоні 20 – 200 °С нами не було зафіксовано суттєвих змін в поведінці ВАХ. Проаналізувавши ВАХ функцією (4.2) було одержано незначну збіжність $R^2 = 0.977$ ($a = 3.41 \cdot 10^{-7}$, n = 1.3, T = 293 K). Провівши апроксимацію експериментальних даних функцією (4.3) та (4.4) було одержано високу збіжність $R^2 = 0.993$ ($y_0 = 0.0621$, $A_1 = -0.0621$, $t_1 = 64941.72$) та $R^2 = 0.993$ ($A_1 = -2.43 \cdot 10^{-6}$, $A_2 = 1340.29$, $x_0 = 1.41$, p = 0.99) відповідно. Вплив температури на поведінку ВАХ дав аналогічну залежність, що простежувалась в зразку Tl₄HgI₆. Величина коефіцієнта a(U) змінювалась з температурою від 0.001 (T = 293 K) до 0.01 (T = 462 K). Дані результати дозволяють висунути припущення, що поведінка ВАХ описується тими ж процесами, що і для зразка Tl₄HgI₆.



Рис. 4.1. Температурна поведінка ВАХ кристалу Tl₄HgI₆



Рис. 4.2. Температурна поведінка ВАХ кристалу Tl₄CdI₆

4.2 Температурна поведінка опору кристалів групи А4ВХ6

На рисунку 4.3 приведено температурну поведінку опору, динаміка зміни якої показала класичну залежність для напівпровідників R = f(T) (4.6). Слід відзначити досить високе значення величини опору за кімнатної температури (R > 0.5 МОм для Tl₄HgI₆ та $R \sim 2$ МОм Tl₄CdI₆).



Рис. 4.3. Залежність опору від температури кристалу $Tl_4HgI_6(1)$ та Tl_4CdI_6 (2)

Врахувавши значення лінійних розмірів для кристалів Tl_4HgI_6 (l = 0.328 см, S = 0.15 см²) та Tl_4CdI_6 (l = 0.25 см, S = 0.13 см²) було визначено, з використанням співвідношення (4.5) [14,15], величину питомого опору за кімнатної температури.

$$R = \rho \frac{l}{S} \tag{4.5}$$

Виявлено, що величина питомого опору для Tl₄HgI₆ ($\rho \approx 0.233$ MOм·см) суттєво відрізняється від Tl₄CdI₆ ($\rho \approx 1.08$ MOм·см). Як бачимо, що заміна атомів Hg на атоми Cd (обидва кристали описуються просторовою групою симетрії D_{4h}^{16} [4,7] зумовлює зростання величини питомого опору.

У загальному випадку опір чистих напівпровідникових сполук описується співвідношенням (4.6) [85].

$$R = R_0 e^{\frac{\Delta W}{2kT}} \tag{4.6}$$

Побудувавши залежність опору досліджуваних кристалів від температури в координатах ln(R) = f(1/T) спостерігаємо квазілінійність в інтервалі температур 293 – 423 К для зразка Tl₄HgI₆ (рис. 4.16). Найбільш цікавою ділянкою є інтервал температур 423 – 465 К, в якому спостерігається стрибок в температурній

поведінці опору (див. рис. 4.4). Така поведінка може бути зумовлена проявом структурної перебудови із температурою, що було підтверджено рядом досліджень в роботі [28]. Для кристалу Tl₄CdI₆ аномальних ділянок не спостерігається.

Врахувавши, що кут нахилу прямої в залежності ln(R) = (1/T) відповідає значенню енергії активації (4.7) було визначено, що величина ΔW (4.8) становить 0.91 eV для кристалу Tl₄HgI₆ (0.8 eV [2]), а для Tl₄CdI₆ $\Delta W = 0.67$ eV.

$$tg\alpha = \frac{\ln R_1 - \ln R_2}{\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}}$$
(4.7)

$$\Delta W = 2 \cdot k \cdot tg\alpha \tag{4.8}$$

За співвідношенням (4.9) було встановлено, що температурний коефіцієнт опору (див. рис. 4.5) кристалу Tl₄HgI₆ є вищим ніж для кристалу Tl₄CdI₆. Слід відзначити, що за температури ~ 330 К величина температурного коефіцієнта опору не змінюється для обох зразків.

$$\alpha_T = \frac{1}{R(T)} \frac{dR(T)}{dT}$$
(4.9)

За результатами досліджень, можна підтвердити можливість застосування досліджуваних зразків в якості датчиків температури [11]. Найпростішим методом використання досліджуваних кристалів в якості робочих елементів датчиків температури є ємнісний. Зрозуміло, що робочий діапазон температур для обох кристалів є відмінним та залежить від наявності структурних перебудов.



Рис. 4.4. Залежність опору від температури кристалу $Tl_4HgI_6(1)$ та Tl_4CdI_6 (2) в координатах ln(R) = f(1/T). Пунктирна пряма — лінійна апроксимація.



Рис. 4.5. Залежність температурного коефіцієнту опору для кристалу Tl₄HgI₆ (1) та Tl₄CdI₆ (2)

4.3 Спектральна поведінка показників заломлення кристалів групи А4ВХ6

Розрахована дисперсія ПЗ представлена на рисунку 4.6 для кристалів групи А₄ВХ₆ в різних кристалографічних напрямках. Розрахунок ПЗ проводився із використанням електронно-енергетичних діаграм приведених на рисунку 3.2 та співвідношення Крамерса-Кронігера. Відзначимо, що динаміка зміни ПЗ відмінна тільки для *с*- напрямку ($n_a = n_b \neq n_c$) у всьому спектральному діапазоні. Рівняння Максвела для матеріального середовища показують, що фазова швидкість світла в середовищі пропорціональною обернено діелектричної £ до величини середовища. В анізотропних проникності цього кристалах діелектрична проникність є тензорною величиною і залежить від напрямку електричного вектора електромагнітної хвилі, тобто від її поляризації. Звідси фазова швидкість залежить від поляризації світла.

На основі ПЗ було проведено розрахунок ДПЗ з використанням співвідношення $\Delta n_{c-a} = \Delta n_{c-b} = n_c - n_{a,b}$. Аномально великі значення різниці показників заломлення ($\Delta n > 0.2$) привертають нашу увагу (див. рис. 4.11). На наш погляд, така поведінка викликана сильною анізотропії оптичних функцій ε_1 , ε_2 та зумовлена структурно-чутливими властивостями квазішаруватої структури кристала та великої щільності кристалічної ґратки.



Рис. 4.6. Розрахована спектральна залежність ПЗ n для Tl₄HgI₆ (1) та Tl₄CdI₆

Експеримент показав, що дисперсія ДПЗ для кристалу Tl_4HgI_6 є нормальною у видимій області спектра. Видно, що в основній області спектра пропускання показник заломлення зростає в бік більш коротких довжин хвиль. Дана поведінка може виникати за рахунок зростання ефектів екситон-фононної взаємодії та/або від внеску коефіцієнта поглинання в процесі формування краю фундаментального поглинання твердого розчину.

На рисунку 4.7 приведено для порівняння теоретичну та експериментальну спектральну залежність ДПЗ ТРЗ, які між собою добре узгоджуються (з точністю до сотих).

кристалів подвійного Використання променезаломлення Tl_4HgI_6 для виготовлення поляризаційних призм підвищує їх ефективність, оскільки ці володіють подвійного кристали аномально високим показником променезаломлення в червоній області спектра 630-740 нм. Вище наведені результати дослідження дозволили отримати патент України на винахід [9]. В таблиці 4.1 наводимо порівняння одержаних величин ДПЗ найбільш відомих сполук.



Рис. 4.7. Експериментальна і теоретична спектральна залежність ДПЗ Δn для кристала Tl₄HgI₆ ($d \approx 0.3$ мм)



Рис. 4.8. Теоретично розрахована спектральна залежність ДПЗ Δn для кристала Tl₄CdI₆

Таблиця 4.1. Фізичні параметри кристалів подвійного променезаломлення визначених експериментально (кімнатна температура, ~ 600 нм)

Кристал	ДПЗ ∆=n _e -n _o	Тпл., С°	Густина,	Структура, постійна
			г/см ³	кр. ґратки, Å
CaCO ₃	-0,172	1339	2,715	Тригональна
Кальцит				a = 4.989 c = 17.062
TeO ₂	-0.118	733	5.99	Тетрагональна
Парателурит				$a = 4.81 \ c = 7.613$
LiNbO ₃	-0.086	1255	4.64	Гексагональна
Ніобат літію				<i>a</i> = 5.15 <i>c</i> = 13.86
SiO ₂ Кварц	+0.099	1610	2.66	Тригональна <i>a</i> = 4.9
				<i>c</i> = 5.39
Tl ₄ HgI ₆	+0.269	450	7.19	Тетрагональна
				$a = 9.446 \ c = 9.260$

На рисунку 4.8 приведено теоретично розраховану спектральну залежність ДПЗ кристалу Tl_4CdI_6 . Можемо спостерігати, що дисперсія ДПЗ для кристалу Tl_4CdI_6 є також нормальною у видимій області спектра. Відмінність між досліджуваними кристалами є суттєвою у величині ДПЗ для видимої ділянки спектру. Основні поведінки і процеси є аналогічними для обох кристалів групи A_4BX_6 .

4.4. Фотолюмінесценція моно кристалу Tl₄CdI₆

Спектри фотолюмінесценції виміряні при 4.5 К за різної потужності збудження представлені на рисунку 4.9. За низьких температур на спектрі спостерігається декілька асиметричних піків. Відтворення смуг свічення за різних довжин хвиль збудження підтверджує наявність смуг свічення при 392, 388, 383, 378, 375, 448, 523 та 551 нм (T = 4.5 K, $\lambda_{exc} = 273$ нм).

На даний момент не існує жодних даних, що стосуються температурної фундаментального краю оптичного поглинання для кристалу Tl₄CdI₆ залежності (в температурному діапазоні 4.5-300 К). Беручи до уваги, що ширина забороненої зони кристалу Tl_4CdI_6 за кімнатної температури є не меншою за 2.85 eB [6,16], вважати. шо максимум піку, ЩО спостерігається можна на спектрах фотолюмінесценції має енергію, що не відрізняється від значення ширини забороненої зони менш як на ~0.2 еВ [5]. Така різниця між положенням спостережуваного піка фотолюмінесценції та значенням ширини забороненої зони приблизно відповідає сумі енергій (по відношенню до зони провідності та валентної зони) станів, що беруть участь в оптичному переході, незалежно від того, чи вони розглядаються як донори, чи акцептори, чи як локалізовані стани спричинені флуктуацією енергетичних зон.

Температурна залежність спектра фотолюмінесценції була апроксимована функцією Гаусса, яка була використана для апроксимації піків локалізованих екситонів з максимуми 448 нм (2,77 еВ) 523нм (2,37 еВ) та 551 нм (2,25 еВ) відповідно. Приведена температурна поведінки інтегральної інтенсивності кривої фотолюмінесценції з коефіцієнтом детермінації $R^2 \ge 0.975$ показана на рисунку 4.10.



Рис. 4.9. Нормовані спектри фотолюмінесценції як функція потужності лазера збудження при 4.5 К



Рис. 4.10. Температурна поведінка спектрів фотолюмінесценції кристалу Tl₄CdI₆



Рис. 4.11. Температурна залежність інтегральної інтенсивності смуг 448, 523 та 551 нм (див. рис. 4.10)

Прояв смуг при ~ 448 нм та ~ 523 нм можна пов'язувати із локалізацію екситонів на структурних неоднорідностях і розпорядкуваннях кристалічної гратки [5]. Для класу сполук A₄BX₆ дане явище спостерігається досить часто [5, 6, 8, 18, 19].

Смуга при ~ 551 нм (~ 2.25 еВ) проявляється в діапазоні температур 4.5-300 К та за своїм енергетичним положенням розміщена поблизу краю фундаментального поглинання для Tl_4CdI_6 (E_g = 2.27 еВ (T= 300 K) [6]. Слід відзначити, що величина забороненої зони бінарної сполуки HgI₂ становить 3.27 еВ [73, 74]. Саме тому, ми припускаємо, що дана смуга відповідає домішковим кристалічним утворенням CdI₂ в кристалі Tl₄CdI₆ і прояв даної смуги свічення у всьому температурному діапазоні CdI₂ (4.5-300 K) дозволяє припустити про відповідність внутріцентровим переходам в CdI₂ -тетраедрах.

Враховуючи відомості про положення краю оптичного поглинання (дивись обговорення вище) можна припустити, що смуга ~ 448 нм відповідає домішковим утворенням фази α-Tll [6,8,54]. Адже, край фундаментального поглинання для

орторомбічного йодиду талію становить ~ 2.84 eB [54], а основна смуга фотолюмінесценції проявляється при ~ 460 нм [16,75, 76].

Прояв смуг при 392, 388, 383 нм обумовлений фононним повторенням [7, 77] коливань гратки CdI₂, адже енергетичне зміщення між даними смугами становить ~ 33 меВ (2LO₃ - 28.4 меВ [17, 73]).

Для встановлення природи смуг випромінювання 448 та 545 нм було приведено дослідження низькотемпературних смуг збудження (див. рис. 4.11). Дані спектри було апроксимовано функцією Гауса. Положення смуг та їх півширини наведені в таблиці 4.2.



Рис. 4.12. Спектри збудження смуг ФЛ кристалу Tl₄CdI₆

Провівши зіставлення експериментальних спектрів збудження кристалу Tl₄CdI₆ з теоретично розрахованою щільністю станів (для зони провідності [78]) було підтверджено вище висунуті припущення, що смуги випромінювання ~ 448 та ~ 551 нм можуть відповідати свіченню домішкових центрів в TII та CdI_2 відповідно (див. рис. 4.13). Також висунути припущення, що природа смуг 392, 388, 383, 378 та 372 нм обумовлена фононним повторенням рекомбінації вільного екситона на коливаннях кристалічної ґратки Tl_4CdI_6 є також правомірним.

Таблиця 4.2. Параметри апроксимації Гаусовою функцією спектрів збудження смуг ФЛ кристалу Tl₄CdI₆.

λ _{ет} = 545 нм	Положення	Півширина	$I_{\rm max}$, 10 ⁵ a. u.
$R^2 = 0.981$	піку, еВ	смуги, меВ	
Peak 1	2.49	72.9	23.8
Peak 2	2.64	103.3	9.7
Peak 3	4.02	1002.9	9.0
Peak 4	4.88	459.2	7.6
Peak 5	4.96	63.8	15.8
λ _{ет} = 450 нм	Положення	Півширина	$I_{\rm max}$, 10 ⁵ a. u.
$R^2 = 0.991$	піку, еВ	смуги, меВ	
Peak 1	4.25	147.8	2.4
Peak 2	4.45	517.9	8.6
Peak 3	4.51	692.7	15.5
Peak 4	5.28	614.1	27.3
λ _{ет} = 372 нм	Положення	Півширина	$I_{\rm max}$, 10 ⁵ a. u.
$R^2 = 0.967$	піку, еВ	смуги, меВ	
Peak 1	3.67	124.4	349.2
Peak 2	4.14	1432.7	25.3
Peak 3	4.38	91.3	1.3
Peak 4	4.53	83.0	4.4
Peak 5	4.93	472.8	9.0
Peak 6	5.09	47.9	3.4

Для того, щоб підтвердити, або ж спростувати висунуте вище припущення (смуга 375 нм може відповідати рекомбінації вільного екситону [6,42]), було проведено вимірювання кінетичних характеристик даної смуги. Часові залежності гасіння смуги свічення при 375 нм приведено на рисунку 4.6.



Рис. 4.13. Зіставлені щільності станів із спектрами збудження $\Phi Л$ для кристалу Tl₄ CdI₆



Рис. 4.14. Кінетика загасання смуги ФЛ 375 нм кристалу Tl₄CdI₆

Провівши апроксимацію кінетичних характеристик (див. рис. 4.14) класичними функціями для монокристалічних зразків (одноекспотенційною, двоекспотенційною, розтягнутою експонентою та ін. [75]), було одержано найкращу збіжність експериментальних результатів із функцією (4.10) $R^2 = 0.9978$.

$$I_{em}(t) \propto A_1 \exp(-t/\tau_1) + A_2 \exp(-t/\tau_2),$$
 (4.10)

Компоненти A_{1,2} визначають вклад кожного процесу в загальну кінетику свічення. Співвідношення амплітуд становить A₂/A₁ \approx 3.82. Дві компоненти розпаду в рівнянні (4.10) для випромінювального переходу 375 нм описуються характеристичними моментами $\tau_1 = 0.67 \pm 0.01$ нс and $\tau_2 = 2.66 \pm 0.07$ нс. Враховуючи, що смуга свічення ФЛ 375 нм гаситься із температурою досить швидко, можна припустити, що утворюється вільний екситон, який рекомбінує при ~ 3,31 еВ (див. [6]).

4.5. Фотолюмінесценція моно кристалу ТІ4НgI6

З метою виявлення основних оптичних переходів та ідентифікації смуг проведено дослідження ФЛ (див. рис. 4.15) в спектральному діапазоні 200-700 нм та спектрів збудження для смуги $\lambda_{em} = 460$ нм (див. рис. 4.16). Взагалі кажучи, точні висновки про природу люмінесцентних смуг у досліджуваному зразку зробити важко хоча би тому, що в літературі немає достатніх відомостей про спектри екситонних і фононних збуджень.

На рисунку 4.15 наведено спектри ФЛ для кристалу Tl₄CdI₆. Спостерігаємо три смуги 380 нм (3.26 eB), 415.4 (2.98 eB) та 457.4 (2.71 eB) нм. Враховуючи відомості про спектри люмінесценції викладені в роботах [5, 8] та одержані результати досліджень, можна припустити наявність деяких спільних механізмів формування спектрів ФЛ.



Рис. 4.15. Спектри ФЛ кристалу Tl₄HgI₆.



Рис. 4.16. Спектри збудження смуг ФЛ кристалу Tl₄HgI₆

Щоб перевірити наведені припущення та пояснити реальну природу смуг свічення, було порівняно спектри збудження ФЛ з щільністю станів (див. рис. 3.3), розрахованою з перших принципів (див. рис. 4.17) [78]. В енергетичній шкалі позиція розрахункової зони провідності вирівнюється з реальними спектрами (оператор «scissor» $\Delta E = 0.73$ eB).



Рис. 4.17. Зіставлена щільності станів із спектрами збудження ФЛ для кристалу Tl₄HgI₆

Природа всіх смуг у спектрах збудження можна пояснити, використовуючи парціальний розподіл густини станів зони провідності для талію, ртуті та йоду. Як бачимо, жодних смуг збудження не було виявлено в забороненій зоні. Це дозволяє нам припустити, що жодних дефектних утворень в кристалі Tl₄HgI₆ не спостерігається. З рисунку 4.17 бачимо, що усі смуги (2.96, 3.71, 4.94 eB) спектрів збудження в основному формуються s - p переходами в Tl компоненті. Отже, смуга ФЛ 460 та 416 нм викликана внутрішніми переходами 6s - 7p в Tl.

Таким чином, гіпотеза про надлишок атомів талію висунуту в працях [5, 8], загалом правомірна. Це може бути пов'язано з особливостями кристалічної структури та технологічними умовами одержання наших кристалів. Нарешті, високоенергетична смуга (379.3 нм (3.26 еВ)) в [5, 8] не була виявлена. Однак за аналогією із смугою 3.0 eB [5] ми можемо припустити, що дана смуга 3.26 eB відповідає температурному зміщенню краю поглинання, або рекомбінації вільного чи автолокалізованого екситона.

4.6.1 Кристали А4ВХ6 в структурній формі типу «квантова точка»

На сьогоднішній час актуальним завданням напівпровідникової мікроелектроніки залишається проблема керованої зміни фундаментальних характеристик та спектрально-кінетичних параметрів, зокрема таких як: ширина забороненої зони напівпровідника, енергетичне положення та напівширина екситонних смуг поглинання і фотолюмінесценції та інше, не змінюючи при цьому їх кристалічної будови та хімічного складу.

Відомо [86], що такі завдання можна практично реалізовувати, якщо поступово понижувати мірність та об'єм об'єкту при переході від моно трьохмірного до квазінульмірного кристалу типу "квантова точка" (quantum dot). Перспективними модельними об'єктами квазінульмірних середовищ, властивості яких на даний час активно вивчаються, є періодичні гратки мікрокристалів різних сполук синтезованих у пустотах різноманітних матриць, а також вирощених епітаксіальними методами. Основний науковий інтерес до таких об'єктів концентрується навколо питань можливості утворення трьохмірної надгратки, закономірностей перенормування енергетичного спектру носіїв заряду, загальних проблем теорії електронного енергетичного спектра при трансформації їх від чисто трьохмірних, монокристалічних до квазітрьохмірних, двомірних та нульмірних структур.

В зв'язку з цим, в цій статті представленні результати дослідження оптичних властивостей кристалів Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 , синтезованих в структурних матрицях природного цеоліту (морденіт), берилу, лужно-боросилікатного скла та поруватого кремнію при зміні структури та параметрів матриць і створенні умов, при яких в "квантовій точці" кристалізується наперед задана дискретна кількість елементарних комірок кристалу.

В даному розділі розглядаються основні підходи до проблеми розмірного квантування електронного та екситонного спектру кристалів і аналізуються граничні умови існування цього ефекту в залежності від розмірів "квантової точки" та інших параметрів кристалу, зокрема таких як: співвідношення між ефективними масами носіїв, борівський радіус екситона та ін.

Так, зокрема, при зменшенні розміру кристалу і при переході до мікро- і нанокристалів енергія найнижчого фотопереходу повинна описуватись співвідношенням типу:

$$E = E_g^b - E_{e\kappa c} + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\alpha_i^2}, \quad (4.11)$$

де: μ - приведена маса елетрон-діркової пари, a_i – ефективні розміри квантової точки, $E_{e\kappa c}$ - енергія зв'язку екситону (кулонівської взаємодії), E_g^{b} - ширина забороненої зони моно кристалу. З останнього рівняння видно, що E - лінійна функція ефективних розмірів кристалу " a_i^{-2} " і при відповідних співвідношеннях між ефективним розміром кристалу та борівськими радіусами електронів, дірок і екситонів в спектрах поглинання, випромінювання останніх повинен спостерігатися "фіолетовий" зсув спектральних екситонних ліній.

Зауважимо, що в процесі розмірного квантування при переході від моно до квазінульмірного кристалу повинні проявлятися деякі особливості, пов'язані із співвідношенням між ефективним розміром кристалу і борівським радіусом екситона (електрона, дірки). Так, зокрема, слід розглядати принаймні три граничні випадки. А саме:

- 1 $\alpha_{\text{екс}} \ge \alpha_i$;
- 2 $\alpha_{\text{екс}} \leq \alpha_i$;
- 3 $\alpha_{ekc} << \alpha_i, де:$

$$a_{ex} = \frac{h^2 n_{ex}^2 \varepsilon}{e^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h}\right)^{-1} \quad , \quad (4.12)$$

a_{ex} - ефективний борівський радіус екситону.
Зрозуміло, що в першому випаду вільні екситонні стани в кристалі майже відсутні, оскільки просторовий розподіл ефективної маси квазічастки великого радіусу виходить за межі нанокристалу. Тому енергією обмінної (кулонівської) взаємодії між електроном і діркою у порівнянні з останнім членом в рівнянні (4.11) можна знехтувати і в оптичних спектрах повинна появлятися сукупність ліній, що відповідає в граничному випадку виродженню електрон-діркових зон у відповідні дискретні стани. Слід зауважити, що не виключається існування локалізованих або автолокалізованих екситонних станів у випадку, коли їх ефективний радіус співмірний з розмірами нанокристалу.

В плані впливу розмірного ефекту на структуру екситонних станів у нанокристалі пріоритетним стає другий випадок, тобто випадок співмірності розмірів кристалу та ефективного борівського радіуса екситона. В цьому випадку енергію кулонівської взаємодії електрона й дірки можна представити у вигляді :

$$E_{ex} = \frac{\mu e^4}{2\hbar^2 \varepsilon^2} = \frac{e^2}{2\varepsilon} \cdot \frac{1}{a_{exc}},$$
(4.13)

де:

$$\mu_{ex} = \frac{m_e m_h}{m_e + m_h} \approx \frac{m_e}{2}$$

, якщо в кристалі реалізується випадок $m_{\rm e} \approx m_{\rm h}$.

Тоді з рівнянь (4..11) та (4.13) легко бачити, що при умові:

$$\frac{\pi^2 \hbar^2}{2\mu} \sum_{i=1}^3 \frac{1}{\alpha_i^2} \ge \frac{e^2}{2\varepsilon} \cdot \frac{1}{a_{e\kappac}}, \qquad (4.14)$$

Тобто в оптичних спектрах поглинання, випромінювання повинен спостерігатися високо енергетичний зсув екситонного максимуму.

4.6.2 Синтез і вирощування нанокристалів Tl₄CdI₆ і Tl₄HgI₆ в порожнинах природніх матриць

В ролі модельних об'єктів для перевірки висновків теорії були вибрані кристали Tl₄CdI₆ і Tl₄HgI₆. По-перше, як відомо із [5], для випадку дозволеного прямого зона-зонного переходу у цих об'єктах виконується майже рівність ефективних мас електронів і дірок. По-друге, як виявлено в [6,7], в них реалізується модель водневоподібного екситону з E_{3B} =4,5 меВ і α_{ex} =25Å. Отже, в ролі об'єктів з α_{ex} << α_i могли б служити моно кристали зі значенням α_i >10⁶ нм, вирощені методом Бріджмена з ампули. Для реалізації випадку $\alpha_{ex} \le \alpha_i$ потрібно було зробити пошук діелектричних матриць з розмірами порожнин, меншими або співмірними з ефективним радіусом екситона в досліджуваних кристалах.

Як виявилося, такими об'єктами могли б бути природні або синтетичні цеоліти, - мінерали утворені почерговими тетраедричними підгратками сполук AlO₄ і SiO₄ з порожнинною структурою, в якій знаходяться лужні катіони та молекули кристалічної води [92,93]. Канали, що існують у структурі цеолітів, формуються різними комбінаціями зв'язаних кілець тетраедрів. У залежності від виду природного цеоліту діаметр внутрішніх порожнин може змінюватись в межах від 2,2Å до 10Å, а синтетичних цеолітах - до 13 Å.

Матриці на основі природних цеолітів готувалися у наступному порядку. Спочатку проводився відбір цеолітів, виходячи з міркувань стійкості до температурних режимів і деградації (руйнування) кристалічної гратки. Тобто, необхідно було підібрати такі мінерали, які б витримували технологічні режими утворення порожнин. Не розглядаючи докладніше цей процес, зауважимо, що вибір було зроблено на природному цеоліті – морденіт. Його хімічна формула має вигляд – Na₂(AlSi₆O₁₂)₂·7H₂O. Елементи кристалічної структури морденіту приведено на рисунку 4.18. Голкоподібні кристали морденіту утримують 7 молекул кристалічної води. Ці молекули знаходяться в порожнинах між тетраедрами AlO₄ і SiO₄, що кристалічно зв'язані атомами натрію. Температура руйнування кристалічної решітки морденіту ~800°С, а температура обезводнення (виділення води з порожнин) - 150÷250°С. В зв'язку з цим, в проміжку 200<T<700°С можна було отримати стійку обезводнену матрицю нанопорожнин з ефективним діаметром d≈11Å, в якій здійснювати синтез нанокристалів досліджуваних об'єктів.

Використовуючи ці міркування, були підготовлені зразки квантових точок Tl₄CdI₆ і Tl₄HgI₆ у такій послідовності.

Спочатку голкоподібні кристали морденіту подрібнювалися у центрифузі до мікронних розмірів. Потім у кварцовій ампулі при температурі 200°С, шляхом вакуумування, здійснювалося збезводнення мікрокристалів цеоліту. Після чого, проводилась йоннообмінна реакція заміщення атомів натрію на атоми талію за схемою:

 $TINO_3+Na \rightarrow NaNO_3+TI$,

в процесі якої місця натрію заміщувалися на атоми талію. Далі, при температурі T=200°C вакуумно відбиралися продукти заміщення. В підготовлені в такий спосіб порожнини матриць морденіту при відповідних температурах росту методом вакуумної сублімації, здійснювався ріст нанокристалів Tl₄CdI₆ і Tl₄HgI₆.

(4.15)

Таким чином, було отримано нанокристали з ефективним розміром α_i≤7Å, тобто 6-8 молекул синтезованої речовини. Такі об'єкти забезпечували реалізацію умови *a_i/a_{ekc}* <1.

Далі необхідно було забезпечити реалізацію випадку $\alpha_{ex} \ge \alpha_i$. З цією метою проводився пошук можливих матриць, у яких можна створити порожнини з $50 \mu M > a_i > 5 \mu M$. Задовільними матеріалами виявились поруватий кремній, лужноборосилікатне скло та мінерал Al₂Be₃[Si₆O₁₈].H₂O (берил). Поруватий кремній готувався за методикою, описаною в [94].



Рис.4.18. Елементи кристалічної будови природного цеоліту (морденіт) [93].

На рис.4.19 представлено вигляд пластинки поруватого кремнію з наявністю порожнин діаметром $50\mu_M > a_i > 10\mu_M$. Залишки силоксену (Si₅O₃H₆), які приводять до появи червоного ~0,7мкм свічення, відбиралися термічно вакуумним шляхом. У підготовлені в такий спосіб порожнини матриць поруватого кремнію при відповідних температурах росту методом вакуумної сублімації здійснювався синтез нанокристалів Tl₄CdI₆ і Tl₄HgI₆. Таким чином було отримано нанокристали з ефективним розміром $\alpha_i \ge 10$ нм, тобто 20-30 молекул синтезованої речовини. Такі об'єкти забезпечували реалізацію умови $a_i/a_{exc} \ge 3$.



Рис.4.19. Вигляд пластинки поруватого кремнію [94].

Насамкінець, для реалізації умови $3 \ge a_i/a_{exc} \ge 1$ необхідно було провести пошук матриць із порожнинами 10 $hm \ge a_i \ge 5$

нм. Виявилось, що найбільш придатними склоподібними матрицями можуть служити протравлене в розчині соляної кислоти лужноборосилікатне скло Na₂O-B₂O₃-SiO₂, або природній мінерал "берил"- Al₂Be₃[Si₆O₁₈].H₂O. У процесі травлення трьохмолярним розчином соляної кислоти (при температурі 100-150°С) на поверхні лужноборосилікатного скла утворюються порожнини з середнім розміром *a_i=5÷7 им* [95]. Структура берилу є такою, що всередині мінералу існують нитковидні канали діаметром a_i=8÷12 нм [96], заповнені кристалічною При температурі 150°C шляхом вакуумування здійснювалося водою. обезводнення каналів мінералу. У підготовлені в такий спосіб порожнини матриць лужноборосилікатного скла та берилу при відповідних температурах росту методом вакуумної сублімації здійснювався синтез досліджуваних нанокристалів.

Таким чином було отримано зразки нанокристалів, синтезованих у різноманітних діелектричних матрицях, з необхідним набором співвідношень $a_i/a_{e\kappa c}$, які могли бути використані для експериментальної перевірки ефектів розмірного квантування екситонних станів у кристалах Tl₄CdI₆ і Tl₄HgI₆.

4.6.3 Спектри фотолюмінесценції нанокристалів Tl₄CdI₆ і Tl₄HgI₆ інкорпорованих в діелектричні матриці.

Для підтвердження висновків теорії впливу розмірного ефекту на екситонні стани в нанокристалах Tl₄CdI₆ і Tl₄HgI₆, було проведено експериментальні дослідження спектрів екситонної фотолюмінесценції нанокристалів синтезованих за методикою, описаною вище. Дослідження виконувались на спектральному комплексі СДЛ-2 при температурі рідкого гелію і збудженні N₂-лазером із λ =0.337 мкм.



Рис. 4.20 Спектри ФЛ нанокристалів Tl₄CdI₆, синтезованих в різноманітних матрицях: моно кристал; матриця поруватого кремнію; порожнини лужноборосилікатного скла; порожнини природного цеоліту.

На рис.4.20 представлено спектри фотолюмінесценції (ФЛ) нанокристалів Tl₄CdI₆.

³⁵⁰ 400 ⁴⁵⁰ Як видно з рисунка, у спектрах ФЛ моно Tl₄CdI₆ спостерігається лінія рекомбінації вільного екситона з ћа_{ex}=3.26 eB та лінія локалізованого екситону hv_{ex}=3.026 eB [14]. Наступна крива відображає спектральний розподіл випромінювання нанокристалів Tl₄CdI₆ синтезованих у матрицях поруватого кремнію. Аналогічно до попереднього в спектрі її ФЛ спостерігається випромінювання вільного та локалізованого екситона, але зсунутого за енергією у "фіолетову" область. Інтенсивність випромінювання майже на порядок слабша, а величина зсуву складає $\Delta E \approx 10$ меВ.

В наступному спектрі ФЛ нанокристалу Tl₄CdI₆, синтезованому в порах лужноборосилікатного скла, чітко спостерігається подальший високоенергетичний зсув спектрів випромінювання. Величина цього зсуву в порівнянні зі спектром моно кристалу складає ~30 меВ. Інтенсивність випромінювання співмірна з інтенсивністю смуг ФЛ нанокристалів, синтезованих у порожнинах поруватого кремнію. Це говорить про те, що густина розподілу синтезованих нанокристалів на поверхні досліджуваних матриць поруватого кремнію і лужноборосилікатного скла - майже однакова.

У спектрі ФЛ спостерігається слабка смуга з hv_{ex}=3.248 eB (382 нм). Для неї величина високоенергетичного зсуву в порівнянні зі спектром моно кристалу складає ~220 меВ. Зауважимо, що слабка інтенсивність у спектрі ФЛ смуги рекомбінації вільного екситону може бути пояснена виконанням умови $a_{ex}>a_i$. Тобто, при зменшенні розмірів нанокристалу до значень, менших борівського радіуса вільного екситона в кристалі Tl₄CdI₆, існування екситонних резонансів можливе тільки в локалізованому або автолокалізованих станах.

Враховуючи значення параметрів екситона в кристалах Tl_4CdI_6 , а саме: ΔE , Eg, a_{ex} , $E_{exn=1}$, R_{ex} і використовуючи рівняння (4.11) розраховувались ефективні розміри (a_{iexper}) квантових точок Tl_4CdI_6 , синтезованих в порожнинах відповідних матриць. Ці результати приведені в таблиці 4.3.

Як видно з таблиці 4.3, вона носить порівняльний характер. З однієї сторони чітко спостерігається ріст величини "фіолетового" зсуву екситонної ФЛ при зменшенні розміру нанокристалів, з іншої сторони відношення параметрів порожнин матриць, в яких здійснювався синтез до експериментально розрахованих розмірів вирощених у них нанокристалів дає досить задовільні значення для всіх вибраних нами матриць.

Таблиця 4.3

Експериментально розраховані параметри нанокристалів Tl_4CdI_6 та Tl_4HgI_6 синтезованих у порожнинах поруватого кремнію, лужноборосилікатного скла та морденіту.

Crystal	ΔЕ,меВ	$\Delta E / R_y$	ai _{theor} /a _{iexper}
Tl ₄ CdI ₆	10	6	2
Tl ₄ CdI ₆	30	10	1,3
Tl ₄ CdI ₆	220	45	0,4
Tl ₄ HgI ₆	170	35	2
Tl ₄ HgI ₆	340	70	0,32

Таблиця 4.3

Незначне відхилення від одиниці може бути трактовано нещільністю упаковки нанокристалів в об'ємі порожнини відповідної матриці, або неадекватністю розмірів порожнин. Аналогічні результати було отримано для Tl₄HgI₆. Спектри ФЛ цих нанокристалів представлені на рис.4.21, а розраховані параметри в таблиці 1.



Рис.4.21. Спектри ФЛ нанокристалів Tl₄HgI₆, синтезованих в різноманітних матрицях: моно кристал; матриця поруватого кремнію; порожнини природного цеоліту.

Порівняльний аналіз отриманих результатів приводить до думки, що в нанокристалах Tl4CdI₆ і Tl₄HgI₆ спостерігається ефект розмірного квантування екситонного спектру, який проявляється у високо енергетичному зсуві екситонного спектру кристалів при пониженні розмірів квантових точок. Особливим в цих спектрах є те, що в Tl₄HgI₆, у зв'язку з існуванням фазового структурного переходу [13], смуги локалізованих екситонів проявляється в більшій мірі, ніж у Tl₄CdI₆. Внаслідок наявності структурного розупорядкування точність оцінки енергії зв'язку екситону знижується, що закономірно приводить до неточностей в оцінці за співвідношенням ефективного розміру нанокристала та погіршення співвідношення а_{іtheor}/а_{іехрег}.

На основі експериментальних результатів була отримана залежність величини високоенергетичного зсуву екситонної смуги ФЛ від відношення визначеного експериментальним шляхом розміру квантової точки до ефективного борівського радіуса екситона. Ці результати представлені на рис.4.22.

Як видно з рисунка 4.22, відносний параметр "фіолетового" зсуву основного екситонного стану, розрахований в екситонних рідбергах, експоненціально залежить від відношення розмірів нанокристалів до ефективного борівського радіуса екситона. Причому, сильне розмірне квантування екситонних станів проявляється в області 1≥a_i/a_{екс}≥4. В цій області величина екситонного зсуву $\Delta E/R_Y$ експоненціально залежить від a_i/a_{ekc} і змінюється від 10 до 50 $\Delta E/R_Y$. Тобто, враховуючи порівняно невеликі значення енергії зв'язку екситону в кристалах Tl₄CdI₆ (R_Y≈5 меВ) і відносно великий ефективний радіус борівської орбіти (а_{екс}~25 Å), можна зробити висновок про те, що сильне розмірне квантування екситонних станів в цих кристалах слід очікувати в області, де розміри нанокристалів співмірні з постійними елементарної комірки кристалу c=×9,592 Å)[97-99] а саме, коли нанокристал складається з $(a=b = 9,231\text{\AA})$ декількох (<10) елементарних комірок. Якщо ж відношення а_і/а_{екс}>4 - величина відносного ($\Delta E/R_Y$) високоенергетичного зсуву не перевищує кількох енергій зв'язку екситону. Відповідно в цій області слабо проявляється "фіолетовий" зсув екситонної смуги і експериметальне спостереження ефекту розмірного квантування екситонного спектру є сумнівним.



Рис.4.22. Залежність величини високо енергетичного зсуву екситонного стану в кристалах Tl₄CdI₆ від відношення розмірів квантових точок до ефективного борівського радіуса екситона.

Насамкінець зауважимо, що отримана експериментальна крива на рис.4.22 задовільно узгоджується з результатами теоретичного розрахунку $\Delta E/R_Y(ai/a_{ex})$ проведеного в роботах [87-89,100].

У цьому розділі встановлено, що за кімнатної температури в кристалах Tl₄HgI₆ і Tl₄CdI₆ переважаюче місце в формуванні ВАХ мають режими слабкої інжекції та постійного поля між контактами. Врахувавши першу похідну від ВАХ та встановивши коефіцієнт α(U) було виявлено, що механізм подвійної інжекції не проявляється в досліджуваних зразках. Визначено, що величина питомого опору для Tl₄HgI₆ (р ≈ 0.233 МОм см) суттєво відрізняється від величина питомого опору для Tl_4CdI_6 ($\rho \approx 1.08$ МОм·см). Залежність опору від температури для кристалу Tl₄HgI₆ дозволила виявити аномальну ділянку (423 – 465 К), що обумовлена проявом структурної перебудови в зразку. Для кристалу Tl₄CdI₆ аномальних ділянок не спостерігається. Визначено енергію активації для кристалу $Tl_4HgI_6 \Delta W = 0.91 eB$, а для $Tl_4CdI_6 \Delta W = 0.67 eB$. Висунуто припущення, про можливість застосування досліджуваних зразків в якості датчиків температури. Досліджено температурну поведінку спектрів фотолюмінесценції моно кристалів Tl₄HgI₆. Виявлено дві основні смуги свічення ~ 551 нм та ~ 448 нм, які відповідають свіченням домішкових центрів HgI2 та TII відповідно. Дане припущення було підтверджено зіставленням низькотемпературних спектрів щільністю збудження парціальною станів. Припускається, 3 ЩО низькотемпературна смуга свічення ~ 520 нм відповідає рекомбінації екситонної смуги часами свічення $\tau_1 = 0.67 \pm 0.01$ нс та $\tau_2 = 2.66 \pm 0.07$ нс. Прояв різких смуг в діапазоні 350-410 нм можна віднести до фононних повторень. Наведено результати досліджень спектрів ФЛ для кристалу Tl₄CdI₆ за низьких температур (~4,2 К). Виявлено три смуги свічення 379.3, 415.4 та 457.4 нм. Природа прикрайових смуг 415.4 нм і 457.4 нм характеризується однаковими положенням смуг в спектрах збудження. Природа всіх смуг у спектрах збудження пояснена з використанням зіставлення низькотемпературних спектрів збудження 3 парціальною щільністю станів. Виявлено, що усі смуги (2.96, 3.71, 4.94 eB) спектрів збудження в основному формуються s - p переходами в Tl компоненті. Як наслідок, припускається, що смуга ФЛ 457.4 нм та 415.4 нм викликана внутрішніми переходами 6s – 7р в TII. Синтезовано нанокристали Tl₄HgI₆ та Tl_4CdI_6 цеоліту порожнинах природніх матриць (морденіт), В

лужноборосилікатного скла (ЛБСС), поруватого кремнію та берилу, виявлено ефект високо енергетичного (фіолетового) зсуву екситонної фотолюмінесценції та розраховано параметри розмірного квантування екситонних станів За спектрами розмірного квантування розраховані величини фіолетового або високоенергетичного зсуву вільного і локалізованого екситонів, співвідношення між розмірами квантової точки до розмірами Борівського радіуса екситона і відношення величини зсуву до енергії зв'язку екситона, була побудована залежність величини високо енергетичного екситонного зсуву до відношення розмірів квантових точок до ефективного борівського радіуса екситона, на основі якої можна зробити висновок щодо наявності слабкого розмірного квантування в області $a_i / a_{eкc}$ до 3-4, область нормального розмірного ефекту від 1 до 3-4, і $a_i / a_{eкc}$ менше за одиницю спостерігається великий високоенергетичний зсув.

Література [5, 6, 8, 9, 11, 13-20, 28, 42, 74-76, 78-89, 100]

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ВИСНОВКИ

У роботі наведено результати експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків трансформації енергії електронних, екситонних та фононних збуджень в кристалах групи A₄BX₆ отримані на основі рентгеноструктурних досліджень, люмінесценції, подвійне променезаломлення, вольт-амперної характеризації, зонно-енергетичних розрахунків та ефекту ромірного квантування екситонних станів. Основні результати і висновки роботи полягають в наступному:

1. Згідно результатів рентгеноструктурного аналізу виявлено, що сполуки Tl₄HgI₆ і Tl₄CdI₆ є однофазними і кристалізуються в тетраедричній кристалічній гратці з просторовою групою симетрії *P*4/*mnc*. Не спостерігається впливу умов росту на кристалічну структуру. Результати дослідження морфології поверхні кристалів дозволили виявити рівномірну поверхню із незначними порами та мікрокристалітами з розміром ~ 10 мкм. Якість сполук підтверджено відсутністю різних центрів кристалізації.

2. Розраховано електронно-енергетичний спектр E(k) кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 з використанням ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта. Встановлено, що найменша ширина забороненої зони локалізована в точці Г зони Брилюена. Характер розподілу щільності станів, які формують заборонену щілину, вказує на формування краю фундаментального поглинання в кристалі Tl_4HgI_6 прямозонними переходами в Hg-I комплексі та в талієвому комплексі для Tl_4CdI_6 . Виявлено, що електронний-енергетичний спектр є анізотропним.

3. Теоретично та експериментально визначено характер вібраційних представлень сполуки Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , які базуються на приведених результатах рентгеноструктурного аналізу, СКР та IЧ- поглинання. Вперше проведено дослідження СКР для кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , що дозволило встановити відсутність жодних смуг від домішкових включень. Виявлено, що найбільш інтенсивна смуга коливань СКР відповідає A_{1g} та зміщується в високоенергетичну область при заміні в сполуках атомів Cd на атоми Hg.

4. Експериментальними дослідженнями температурної залежності вольтамперних характеристик підтверджено присутність структурного перетворення в кристалі Tl₄HgI₆ та його відсутність в Tl₄CdI₆ (423 – 465 K). Встановлено, що структурна перебудова пов'язана із впливом температури.

5. Вперше проведено дослідження температурної поведінки спектрів фотолюмінесценції моно кристалів Tl₄CdI₆ та Tl₄HgI₆. Встановлено, що основні смуги свічення відповідають рекомбінації вільних та локалізованих екситонів, а також зв'язкам TlI та Hg(Cd)I₂. Присутність смуги свічення 551 нм (4.5-300 K) в кристалі Tl₄HgI₆ дозволяє використовувати сполуку в якості детектора рентгенівських та γ -промененів.

6. Синтезовано нанокристали Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 в порожнинах природніх матриць ціоліту (морденіт), лужноборосилікатного скла (ЛБСС), поруватого кремнію та берилу,- виявлено ефект високо енергетичного (фіолетового) зсуву екситонної фотолюмінесценції та розраховано параметри розмірного квантування екситонних станів.

7. З практичної точки зору, на основі результатів дослідження спектральної поведінки ДПЗ Δn кристалів Tl₄CdI₆ та Tl₄HgI₆ було виявлено аномально велике значення ДПЗ ($\Delta n > 0.23$) для кристалу Tl₄HgI₆ та на порядок меншу величину ДПЗ ($\Delta n > 0.029$) - Tl₄CdI₆ у видимому діапазоні довжин хвиль (600 – 1020 нм). Запропоновано можливість практичного застосування досліджуваних сполук в якості матеріалів для поляризаційних призм.

8. За спектрами розмірного квантування розраховані величини фіолетового або високоенергетичного зсуву вільного і локалізованого екситонів, співвідношення між розмірами квантової точки до розмірами Борівського радіуса екситона і відношення величини зсуву до енергії зв'язку екситона.

9. Побудована залежність величини високо енергетичного екситонного зсуву до відношення розмірів квантових точок до ефективного борівського радіуса екситона, на основі якої можна зробити висновок щодо наявності слабкого розмірного квантування в області а_і /а_{екс} до 3-4, область нормального

розмірного ефекту від 1 до 3-4, і а_і /а_{екс} менше за одиницю спостерігається великий високоенергетичний зсув.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- M.G. Kanatzidis, I. Androulakis, S. Johnses, and S.C. Peter, US Patent № 8519347 B2 (2013).
- Kalyagin D.S., Ermolenko Y.E., Vlasov Y.G.. Diffusion of TI-204 isotope and ionic conductivity in Tl₄HgI₆ membrane material for chemical sensors. *Russ. J. Appl. Chem.* 2008. Vol. 81, № 12. P. 2172-2174.
- Kahler D., Singh N.B., Knuteson D.J. [et al.] Performance of novel materials for radiation detection: Tl₃AsSe₃, TlGaSe₂, and Tl₄HgI₆. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* 2011. Vol. 652, № 1. P. 183-185.
- Badikov D.V., Badikov V.V., Kuz'micheva G.M. [et al.]. Growth and X-ray diffraction study of Tl₄HgI₆ crystals *Inorg. Mater.* 2004. Vol. 40, № 3. P. 314-320.
- Wang Sh., Liu Z., Peters J. A. [et al.] Crystal Growth of Tl₄CdI₆: A Wide Band Gap Semiconductor for Hard Radiation Detection. *Cryst. Growth Des.* 2014. Vol. 14. P. 2401–2410.
- Франів В.А. Бовгира О.В., Кушнір О.С. [та ін.]. Поглинання та люмінесценція Tl₄HgI₆, Tl₄CdI₆ і Tl₄PbI₆. *Вісник XHУ, сер. фіз.* 2013. Вип. 19. С. 65–69.
- Kashuba A.I., Solovyov M.V., Maliy T.S. [et al.]. Lattice vibration spectra of A₄BX₆ group crystals. *Journal of physical studies*. 2018. Vol. 22, № 2. P. 2701-1-2701–4.
- 8. Solovyov M., Kashuba A., Franiv V. [et al.]. X-ray luminescence of Tl₄CdI₆ crystals. *IEEE Conference Publications (YSF-2017)*. 2017. P. 195-198.
- Пат. 117411 Україна, МПК СЗОВ 9/04 (2006.01), СЗОВ 9/06 (2006.01), G02В 1/08 (2006.01), СЗОВ 11/06 (2006.01), G02В 5/30 (2006.01). Спосіб отримання кристалів подвійного променезаломлення. Франів А.В., Франів В.А., Морозов Л.М., Футей О.В., Соловйов В.В., Соловйов М.В.; заявник і власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. -№ а 201701393; заявл. 14.02.2017; опубл. 25.07.2018, Бюл. № 14.

- Singh N.B. Suhre D.R., Green K. [et al.]. Periodically poled materials for long wavelength infrared (LWIR) NLO applications. *Cryst. Growth.* 2005. Vol. 274. P. 132–137.
- Франів В.А., Бовгира О.В., Гірник І.С. [та ін.]. Сенсор температури на основі кристалів Tl₄HgI₆ і Tl₄PbI₆. *Електроніка та інформаційні технології*. 2013. Вип. 3. С. 34–39.
- 12. Кашуба А.І., Петрусь Р.Ю., Андрієвський Б.В. [et al.] Температурна залежність електрофізичних властивостей кристалів групи А₄BX₆. *Фізико- хімічна механіка матеріалів*. 2019. Вип. 55, № 4.
- 13. Соловйов М., Франів В., Футей О., Кашуба А. Дисперсійні залежності подвійного заломлення кристалів Tl₄HgI₆ і Tl₄CdI₆. *Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика"*, Львів, 2017: с. B10.
- 14. Кашуба А.І., Соловйов М.В., Франів А.В. Вольт-амперні характеристики кристалів групи А₄ВХ₆. *Міжнародна конференція студентів і молодих* науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика", Львів, 2018: с. А17.
- Solovyov M.V., Kashuba A.I., Franiv V.A. Temperature dependences of voltage-to-current characteristics of Tl₄HgI₆ and Tl₄CdI₆ crystals. *X International conference "Topical problem of semiconductor physics"*, Truskavets, 2018: pp. 171-174.
- 16. Solovyov M. Futey O., Franiv V. [et al.]. X-ray luminescence of Tl₄CdI₆ crystals. *Electronics and information technologies*. 2018. Issue 9. P. 164–171.
- Франів А., Соловйов М., Футей О. [та ін.]. Спектри комбінаційного розсіювання кристалів групи А₄ВХ₆.в,. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2016. Вип. 51. С. 62-67.
- 18. Kashuba A.I., Malyi T.S., Solovyov M.V. [et al.]. Optical and energetic properties of the Tl₄CdI₆ crystal. *Optics and Spectroscopy*. 2018. Vol. 125, № 6. P. 853-857.

- 19. Kashuba A.I., Solovyov M.V., Malyi T.S. [et al.]. Photoluminescence of Tl₄HgI₆ crystals. *Acta Physica Polonica A*. 2019.
- 20. Solovyov M., Kashuba A., Bovgyra O., Franiv A. Lattice vibrations of crystals A₄BX₆: Raman spectra. *MEICS, Dnepropetrovsk, 2015*: P. 201-203.
- 21. Solovyov M., Franiv V., Kashuba A. Temperature dependence luminescence of A₄BX₆ crystal. *IX International conference "Topical problem of semiconductor physics", Truskavets,* 2016: p. 70.
- 22. Кашуба А.І., Попель О.М., Бовгира О.В. [та ін.]. Теоретико-груповий аналіз фононних спектрів кристалу Tl₄HgI₆. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2015. Вип. 38. С. 64-69.
- 23. Кашуба А., Попель О., Соловйов М., Франів А. Теоретико-груповий аналіз фононних модкристалу Tl₄HgI₆. *Міжнародна коференція молдих вчених та аспірантів "IEΦ'2015"*, Ужгород, 2015: С. 135.
- 24. Соловйов М.В., Франів В.А., Футей О.В., Бовгира О.В., Кашуба А.І. Динаміка гратки кристалу Tl₄CdI₆. *Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка»*, Суми, 2016: с. 59.
- 25. Франів В., Соловйов М., Кашуба А. Катодолюмінесценція кристалів групи А₄ВХ₆. *Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика"*, Львів, 2017: с. В9.
- 26. Franiv A., Kushnir O., Girnyk I. [et al.]. Growth, crystal structure, thermal properties and optical anisotropy of Tl₄CdI₆ single crystals. *Ukrainian Journal of Physical Optics*. 2013. Vol. 14, № 1. P. 6–14.
- 27. Avdienko K.I., Badikov D.V., Badikov V.V. [et al.]. Optical properties of thallium mercury iodid. *Opt. Mater.* 2003. Vol. 23. P. 569–573.
- Piasecki M., Lakshminarayana G., Fedorchuk A.O. [et al.]. Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on Tl₄HgI₆. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013. Vol. 24, № 4. P. 1187–1193.
- Ermolenko Y.E., Kalyagin D.S., Subbotina S.N. [et al.]. Thallium-selective sensor with a membrane based on Tl₄HgI₆ ionic conductor. Russ. J. Appl. Chem. 2013. Vol. 86. P. 192–199.

- Nawaz M.S. Ionic conduction and effect of cation doping in Tl₄HgI₆. *Ionics*. 2007. Vol. 13. P. 35–40.
- Huart J., Durif A. Structure de Tl₄HgI₆. Acad. Sci. C. R. Paris. 1966. Vol. 257. P. 657–661.
- 32. Berthold Von H.J., Hass D., Tamme R. Die kristallsrtuktur des thallium(I)hexaiodomercurat(II), Tl₄HgI₆. *Z. anorg. allg. Chem.* 1979. Vol. 456. P. 29–40.
- Kennedy J.H., Scaupp C., Yuan Y., Zhang Z. Composition and properties of thallium mercury iodine J. *Solid State Chem.* 1990. Vol. 88. P. 555 – 563.
- 34. Parasyuk O.V., Khyzhun O.Y., Piasecki M. Synthesis, structural, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies and IR induced anisotropy of Tl₄HgI₆ single crystals. *Materials Chemistry and Physics*. 2017. Vol. 187. P. 156–163.
- 35. Brodersen K., Thiele G., Görz G. Untersuchungen zur Struktur von Thallium(I)-halogeno mercuraten(II). Z. Anorg. Allg. Chem. 1973. Vol. 401. P. 217–226.
- 36. Huart J. Etude des trois systems HgI₂–TlI; HgBr₂–TlBr; HgCl₂–TlCl. *Bull. Soc. franc. miner. et cristallogr.* 1966. Vol. 89 P. 23–25.
- 37. Beck H.P., Milius W. Structure refinement of ternary Cd halides A₄CdX₆ (A = NH4, K, Rb, In, Tl; X = Cl, I). *Z. anorg. allg. Chem.* 1986. Vol. 539. P. 7–18.
- 38. Beck H.P., MiliusW. Study on A₄BX₆ Compounds. III [1]. ns² cations as a prerequisite for a structure type and their interaction in ternary halides with the formula type A₄BX₆ (A: In, TI; B: Cd, Pb, Ge; X: Cl, Br, I). *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1988. Vol. 562. P. 105–114.
- 39. Khyzhun O.Y., Kityk I.V., Piasecki M. [et al.]. Growth, structure and optical properties of Tl₄HgBr₆ single crystals. *Phys. B.* 2015. Vol. 479. P. 134–142.
- 40. Brik M.G., Kityk I.V., Fedorchuk A.O. [et al.]. Origin of anisotropy of near band gap absorption in Tl4HgBr6 single crystal. *J. Mater. Chem.* C. 2014. Vol. 2 (15). P. 2779–2785.
- 41. Piasecki M., Brik M.G., KitykI.V. Tl₄CdI₆ Wide band gap semiconductor: First principles modelling of the structural, electronic, optical and elastic properties. *Mater. Chem. Phys.* 2015. Vol. 163. P. 562–568.

- Franiv V., Bovgyra O., Kushnir O. [et al.]. Simulation of optical spectra of novel Tl₄CdI₆ and Tl₄HgI₆ optoelectronic crystals. *Optica Applicata*. 2014. Vol. XLIV, No. 2. P. 317–326.
- 43. Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., VuT.V. [et al.]. Manifestation of Anomalous Weak Space-Charge-Density Acentricity for a Tl₄HgBr₆ Single Crystal. *Inorg. Chem.* 2016. Vol. 55. P. 10547–10557.
- 44. Ammlung R.L., Shriver D.F., Kamimoto M., Whitmore D.H., Conductivity and Raman spectroscopy of new indium(I) and thallium(I) ionic conductors: In₄CdI₆, In₂ZnI₄ and Tl₂ZnI₄, and the related compound Tl₄Hg₆. *J. Solid State Chem.* 1977. Vol. 21 P. 185–193.
- 45. Ghanbari M., Ghanbari M., Salavati-Niasari M. Tl₄CdI₆ Nanostructures: Facile Sonochemical Synthesis and Photocatalytic Activity for Removal of Organic Dyes. *Inorg. Chem.* 2018. Vol. 57, No 18. P. 11443–11455.
- 46. Yukhymchuk V.O., Dzhagan V.M., Mazur N.V. [et al.]. Experimental and theoretical study of Raman scattering spectra of ternary chalcogenides Tl₄HgI₆, Tl₄HgBr₆, and TlHgCl₃. *J Raman Spectrosc*. 2018. Vol. 49, No 11. P. 1840–1848.
- 47. Mott N.F., Davis E.A. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. *Oxford: Clarendon Press*, 1979. – 590 p.
- 48. Franiv V.A., Czapla Z., Dacko S. [et al.]. Structural transformations in Tl₄HgI₆ and Tl₄CdI₆ crystals as evidenced by dielectric properties and conductivity. Ukr. J. Phys. 2014. Vol. 59, No. 11. P. 1078–1082.
- 49. STOE &Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany, 2010.
- 50. SRM 640b: Silicon Powder 2θ/d-Spacing Standard for X-ray Diffraction, National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD, 1987.
- 51. J. Rodriguez-Carvajal, Recent developments of the program FULLPROF, Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter 26 (2001) 12–19.
- 52. Roisnel T., Rodriguez-Carvajal J., WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis. *Mater. Sci. Forum* 378–381 (2001) 118–123.

- 53. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Review*. 1965. Vol. 140. P. A 1133.
- 54. Kashuba A.I., Piasecki M., Bovgyra O.V., [et al.]. Specific features of content dependences for energy gap in In_xTl_{1-x}I solid state crystalline alloys. *Acta physica polonica A*. 2018.Vol. 133, №1.P. 68-75.
- 55. Franiv A.V., Kashuba A.I., Bovgyra O.V., Futey O.V.Elastic properties of substitutional solid solutions In_xTl_{1-x}I and sounds wave velocities in them. *Ukr*. *J.Phys.* 2017. Vol. 62, № 8. P. 679-684.
- 56. Семків І.В., Лукіянець Б.А., Ільчук Г.А. [та ін.]. Енергетична структура β'фази кристалу Ag₈SnSe₆. *Журнал нано- та електронної фізики* 2016. Вип. 8, № 1. С. 01011(5сс).
- 57. Куньо І.М., Кашуба А.І., Карпа І.В. [та ін.]. Зонно-енергетична структура (N(CH₃)₄)₂ZnCl₄. Журнал фізичних досліджень. 2018. Вип. 22, № 3. Р. 3301-1-3301-5.
- 58. Trickey S.B. Short course on density functional theory and applications V. Orbital-dependent XC Functionals. *Quantum Theory Project Dept. of Phys. and Dept. of Chem.* 2008. 26p.
- 59. 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.
- 60. Kurlyak V.Y., Stadnyk V.Y., Stakhura V. Temperature-pressure phase diagram for Rb₂ZnCl₄ crystals. *J. Appl. Spectrosc.* 2015. Vol. 82, № 2. P. 228–233.
- 61. Semkiv I., Ilchuk H., Pawlowski M., Kusnezh V. Ag₈SnSe₆ argyrodite synthesis and optical properties. *Opto-Electronics Rev.* 2017. Vol. 25, № 1. P. 37–40.
- 62. Романюк М.О. Практикум з кристалооптики. Львів : 2012. 234 с.
- 63. Стадник В.И., Габа В.М., Андриевский Б.В., Когут З.О. Двулучепреломляющие свойства механически зажатых кристаллов K₂ZnCl₄. Физика твердого тела. 2011. Т. 53, № 1. С. 125–130.

- 64. Kashuba A.I., Franiv A.V., Brezvin R.S., Bovgyra O.V. Birefringence of In_xTl_{1-x}I solid state solution. *Functional materials*. 2017. Vol. 23, № 4. P. 026–030.
- 65. Vanderbilt D. Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism. *Phys. Rev. B.* 1990. Vol. 41. P. 7892.
- 66. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillonin-zone integrations. *Phys. Rev. B: Solid State.* 1976. Vol. 13, № 12. P. 5188-5192.
- 67. Bovgyra O.V., Kovalenko M.V., International Young Scientists Forum on Applied Physics (YSF-2015), 1 (Dnipropetrovsk: 2015).
- Schlegel H.B. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *J. Comput. Chem.* 1982. Vol. 3. P. 214.
- 69. Ammlung R.L., Shriver D.F., Kamimoto M., Whitmore D.H. Conductivity and Raman spectroscopy of new indium (I) and thallium(I) ionic conductors. In₄CdI₆, In₂ZnI₄, and Tl₂ZnI₄, and the related compound Tl₄CdI₆. *J. Solid State Chem.* 1977. Vol. 21, № 3. P. 185-193.
- 70. Dovgii Ya.O., Kityk I.V., Kolinko M.I. [et al.]. Band structure and charge density distribution of cubic face-centred TII single crystals. Physica status solidi (b). 1991. Vol. 167, № 2. P. 637-646.
- 71. Довгий Я., Тернавська С., ФранівА. Фононні спектри твердих розчинів заміщення. *Фізичний збірник НТШ*. 2002. Т. 5. С. 1-31.
- 72. Пуле А., Матьє Ж.-П. Колебательные спектры и симметрия кристаллов. М.: "Мир", 1973. – 437 с.
- 73. Wong D., Schlesinger T.E. Dislocation luminescence in HgI₂ single crystals. *Journal of Applied Physics*. 1988. Vol. 64, № 6. P. 2049.
- 74. Elías López-Cruz. Temperature dependence of the band gaps of red HgI₂. *Journal of Applied Physics*. 1989. Vol. 65, № 2. P. 874.
- 75. Kashuba A.I., Zhydachevskyy Ya.A., Semkiv I.V. [et al.]. Photoluminescence in the solid solution In_{0.5}Tl_{0.5}I. *Ukr. J. Phys. Opt.* 2018. Vol. 19, №1. P. 1-8.
- 76. Nobuhito Ohno. Time-resolved photoluminescence of exciton–polaritons in orthorhombic TII. *Journal of Luminescence*. 2006. Vol. 119.P. 47-50.

- 77. Tkachman M.G., Shubina T.V., Jmerik V.N. [et al.]. Phonon-assisted exciton luminescence in GaN layers grown by MBE and chloride-hydride VPE. *Semiconductors*. 2003. Vol. 37, № 5. P. 532-536.
- 78. Thong Leng Lim, Nazarov M., Tiem Leong Yoon [et al.]. First-principles LDA+U calculations and luminescence study of YNbO₄. *Phys. Scr.* 2014. Vol. 89, № 9. P. 095102.
- Liang X.Y., Min J.H., Chen J. [et al.]. Metal/semiconductor contacts for Schottky and photoconductive CdZnTe detector. *Physics Procedia*. 2012. Vol. 32. P. 545–550.
- Il'chuk G.A., Ukrainets V.O., Rud' Yu.V. [et al.]. Electrochemical synthesis of thin CdS films. *Technical Physics Letters*. 2004. 30(8). P. 628–630.
- 81. Bodnar I.V., Ilchuk G.A., Petrus' R.Yu. [et al.]. Electrical properties of In₂Se₃ single crystals and photosensitivity of Al/In₂Se₃ Schottky barriers. *Semiconductors*. 2009. Vol. 43, № 9. P. 1138–1141.
- Ciach R., Dotsenko Yu.P., Naumov V.V. [et al.]. Injection technique for the study of solar cell test structures. *Solar Energy Materials & Cells.* 2003. Vol. 76. P.613–624.
- 83. Zyuganov A.N., Svechnikov S.V. Contact-injection phenomena in semiconductors. Naukova dumka, Kyiv, 1981.
- Bagratishvili G.D., Dzhanelidze R.B., Jishiashvili D.A. [et al.]. Mechanism of charge flow through the M-Ge₃N₄-GaAs structure. *Phys. Status Solidi A*. 1981. Vol. 65. P. 701.
- 85. Сивухин Д.В. Общий курс физики. Т. III. Электричество. Москва: Наука, 1977.
- 86. Эфрос Ал. Л., Эфрос А.Л. Межзонное поглощение света в полупроводниковом шаре. ФТП. 1982. Т. 16, №7. С. 1209-1213.
- 87. Kayanuma Y. Wannier exciton in microcrystals. Solid State Communs.1986.
 Vol.59, № 6.P.405-408.
- 88. Selvakumar V., Sucharita S., Rustagi K. Quantum size effects in spherical semiconductor microcrystals. *Phys.Rew.*(*B*).1987.Vol.35, №8.P.4098-4101.

- 89. Kayanuma Y., Momiji H. Incomplete confinement of electron and holes in microcrystals. *Phys. Rew.* (B).1990.Vol.41, №14.P.10261-10263.
- 90. Takeda J., Goto T., Tatsuoca M. Dynamics of free and momentarily localised excitons in HgI2 and PbI2. *J. Luminescence*. 1988.Vol.40/41.P.481-486.
- 91. Nozue Y., Tang Z.K., Goto T. Exciton in PbI2 clusters incorporated into zeolite cages. *Solid State Communs*. 1990. Vol.73, №.P.531-534.
- 92. Сендеров Э.Э., Хитаров Н.И. Цеолиты, их синтез и условия образования в природе. М. Наука, 1970.-283 с.
- 93. Reuben T. Collins, Philippe M.Fauchet at al. Porous Silicon: From Luminiscence to LEDs. *Physics Today*. 1997. Vol.1. P.24-30.
- 94. Роусон Г. Неорганические стеклообразующие системы. М. Мир. 1970. 312с.
- 95. Беус А.А. Геохиммия бериллия и генетические типы бериллиевых месторождений. М. Изд. АН СССР, 1960. 332с.
- 96. Piasecki M., Lakshminarayana G., Fedorchuk A. O., Kushnir O. S., Franiv V. A., Franiv A. V., Myronchuk G., Plucinski K. J. Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on Tl₄HgI₆. *J. Mater Sci: Mater Electron.* 2013. Vol. 24. P. 1187-1193.
- 97.Franiv A.V., Kushnir O.S., Girnyk I.S., Franiv V.A., Kityk I., Piasecki M., Pluscinski K.I. Growth, crystal structure, thermal properties and optical anisotropy of Tl₄CdI₆ single crystals. *Ukr. J.Phys. Opt.*2013.Vol.14,No 1. P.6–14.
- 98. Franiv V.A., Czapla Z., Dacko S. [et al.]. Structural transformations in Tl₄HgI₆ and Tl₄CdI₆ crystals as evidenced by dielectric properties and conductivity. *Ukr. J. Phys.* 2014. Vol. 59, No. 11. P. 1078–1082.
- Franiv V., Bovgyra O., Kushnir O., Franiv A., Plucinski K. J. Simulation of optical spectra of novel Tl₄HgI₆ and Tl₄CdI₆ optoelectronic crystals. *Opt. Applicata*. 2014. Vol. XVIV, No 2. P. 317–326.
- 100. Соловйов М. Синтез та фотолюмінесценція нанокристалів Tl₄CdI₆, Tl₄HgI₆, вбудованих в природні порожнини. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2018. Вип. 55. С. 71-77.

101. Соловйов М.В., Франів В.А., Футей О.В., Бовгира О.В., Кашуба А.І. Динаміка ґратки кристалу Tl₄CdI₆. *Тези Науково-технічної конференції* «Фізика, електроніка, електротехніка». Суми, 2016. С. 59.

ДОДАТКИ

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Пат. 117411 Україна, МПК СЗОВ 9/04 (2006.01), СЗОВ 9/06 (2006.01), G02B 1/08 (2006.01), СЗОВ 11/06 (2006.01), G02B 5/30 (2006.01). Спосіб отримання кристалів подвійного променезаломлення / Франів А.В., Франів В.А., Морозов Л.М., Футей О.В., Соловйов В.В., Соловйов М.В.; заявник і власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. - № а 201701393; заявл. 14.02.2017; опубл. 25.07.2018, Бюл. № 14.

2. **Solovyov M.** Kashuba A., Franiv V., Franiv A., Futey O. X-ray luminescence of Tl₄CdI₆ crystals. *Proceedings of IEEE International Young Scientists Forum on Applied Physics and Engineering (YSF) Lviv.* 2017. P. 195-198.

3. Kashuba A.I., **Solovyov M.V.**, Maliy T.S., Franiv I.A., Gomonnai O.O., Bovgyra O.V., Futey O.V., Franiv A.V., Stakhura V.B.. Lattice vibration spectra of A₄BX₆ group crystals. *Journal of Physical Studies*. 2018. Vol. 22, No. 2. P. (2701-1)-(2701-4).

4. Kashuba A.I. Malyi T.S., **Solovyov M.V.**, Stakhura V.B., Chylii M.O., Shchepanskyi P., Franiv V.A. Optical and energetic properties of the Tl_4CdI_6 crystal. *Optics and Spectroscopy*. 2018. Vol. 125, No. 6. P. 853-857.

5. Kashuba A., **Solovyov M.,** Malyi T., Semkiv I., Franiv A. Birefringence of Tl₄HgI₆ crystal. *Proceedings of XIth International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT)*, Lviv. Ukraine, 16-18 September 2019. P. 272–276.

6. Kashuba A.I. **Solovyov M.V.**, Franiv A.V., Andriyevsky B., Malyi T.S., Tsyumra V.B., Zhydachevskyy Ya.A., Ilchuk H.A., Fedula M.V. Photoluminescence of Tl₄HgI₆ single crystals. *Fizika Nizkikh Temperatur*. 2020. Vol. 46, No. 10. P. 1227–1231.

7. Кашуба А.І., Попель О.М., Бовгира О.В., Франів А.В., **Соловйов М.В.** Теоретико-груповий аналіз фононних спектрів кристалу Tl₄.HgI₆. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика*. 2015. Вип. 38. С. 64-69. 8. Франів А., Соловйов М., Футей О., Гомоннай О., Кашуба А. Спектри комбінаційного розсіювання кристалів групи А₄ВХ₆. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2016. Вип. 51. С. 62-67.

9. Solovyov M., O. Futey, V. Franiv, V. Solovyov, V. Stakhura, A. Franiv, A. Kashuba X-ray luminescence of Tl₄CdI₆ crystals. *Electronics and information technologies*. 2018. Issue 9. P. 164–171.

10. Соловйов М. Синтез та фотолюмінесценція нанокристалів Tl₄CdI₆, Tl₄HgI₆, вбудованих в природні порожнини. *Вісник Львівського університету*. *Серія фізична*. 2018. Вип. 55. С. 71-77.

11. Кашуба А.І. Петрусь Р.Ю., Андрієвський Б.В., Соловйов М.В., Семків І.В., Малий Т.С., Чилій М.О., Стахура В.Б., Щепанський П.А., Франів А.В. Температурна залежність електрофізичних властивостей кристалів групи A_4BX_6 . *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2019. Вип. 55, № 4. С. 130-135. (Kashuba A.I., Petrus R.Yu., Andrievskyi B.V., **Solov'ev M.V.**, Semkiv I.V., Malyi T.S., Chylii M.O., Stakhura V.B., Shchepanskyi P.A., Franiv A.V. Temperature dependence of the electrophysical properties of crystals of the A_4BX_6 group. *Materials Science*. 2020.Vol. 55, No. 4. P. 602-608.)

12. Кашуба А., Попель О., **Соловйов М.,** Франів А. Теоретико-груповий аналіз фононних модкристалу Tl₄HgI₆. Матеріали Міжнародної конференції молодих вчених та аспірантів (IEФ'2015). Ужгород, 2015. С. 135.

13. **Solovyov M.** Kashuba A., Bovgyra O., Franiv A. Lattice vibrations of crystals A₄BX₆: Raman spectra. *Тези доповідей Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів (MEICS-2015)*. 2015. С. 201–203.

14. **Solovyov M.,** Franiv V., Kashuba A. Temperature dependence luminescence of A₄BX₆ crystal. *Proceedings of IX International conference "Topical problem of semiconductor physics"*. Ukraine, Truskavets, 2016. P. 70.

15. Соловйов М.В., Франів В.А., Футей О.В., Бовгира О.В., Кашуба А.І. Динаміка гратки кристалу Tl₄CdI₆. *Тези Науково-технічної конференції «Фізика, електроніка, електротехніка»*. Суми, 2016. С. 59. 16. Франів В., Соловйов М., Кашуба А. Катодолюмінесценція кристалів групи A₄BX₆. *Тези Міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика»*. Львів, 2017. С. В9.

17. Соловйов М., Франів В., Футей О., Кашуба А. Дисперсійні залежності подвійного заломлення кристалів Tl₄HgI₆ і Tl₄CdI₆. *Тези Міжнародної конференції молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика»*. Львів, 2017. С. В10.

18. Кашуба А.І., **Соловйов М.В.**, Франів А.В. Вольт-амперні характеристики кристалів групи А₄ВХ₆. *Тези Міжнародної конференції студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика»*. Львів, 2018. С. А17.

19. **Solovyov M.V.**, Kashuba A.I., Franiv V.A. Temperature dependences of voltage-to-current characteristics of Tl₄HgI₆ and Tl₄CdI₆ crystals. *Proceedings of X International conference "Topical problem of semiconductor physics"*. Ukraine, Truskavets, 2018. P. 171-174.

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Міжнародна коференція молодих вчених та аспірантів "ІЕФ'2015", Ужгород, 2015.

2. MEICS, Dnepropetrovsk, 2015.

3. IX International conference "Topical problem of semiconductor physics", Truskavets, 2016.

4. Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка», Суми, 2016.

5. Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика", Львів, 2017.

6. Міжнародна конференція молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика", Львів, 2017.

7. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика", Львів, 2018.

8. X International conference "Topical problem of semiconductor physics", Truskavets, 2018.