

УДК 535.417, 535.323
PACS 78.20.Fm, 74.25.Gz

ЗМІНА ДВОПРОМЕНЕЗАЛОМЛЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ З ТЕМПЕРАТУРОЮ

А.І. Кашуба, Р.С. Брезвін, А.В. Франів,
В.Й. Стадник, О.В. Бовгира, В.А. Франів

*вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна
e-mail: AndriyKashuba07@gmail.com*

Наведено результати дослідження оптичних властивостей новосинтезованих твердих розчинів $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ в області концентрацій $0,4 \leq x \leq 0,9$. Досліджено залежність двоприменезаломлення Δn_i від температури та концентрації ТП компоненти в твердому розчині. Встановлено температурну поведінку лінійних розмірів досліджуваних зразків.

Ключові слова: твердий розчин, двоприменезаломлення, температурна поведінка.

Вступ

Останнім часом інтенсивно вивчають властивості напівпровідників і діелектриків з шаруватою кристалічною структурою. Перспективність даних досліджень обумовлена наявністю трьох різних кристалографічних осей ($a \neq b \neq c$), що значно розширює їхнє практичне застосування [1, 2]. Недавно повідомлено про можливість структурного фазового переходу (ФП) твердих розчинів заміщення (ТРЗ) $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ [3]. Проте на даний час не з'ясованими залишається поведінка оптичних параметрів в області точки ФП.

Йодид талію кристалізується в ромбічній структурі для температур до 178°C , за вищих температур він переходить в кубічну структуру CsCl . Повідомлялося про структурний фазовий перехід в цьому кристалі в [4]. У галогенідів індію фазового переходу не відбувається, за винятком InCl . Кристал розщеплюється перпендикулярно кристалографічній b - осі [9]. У попередніх дослідження [6] описано синтез цих сполук, умови росту, а також деякі результати пов'язані з їхніми фізичними властивостями. Кристалічна структура $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ТРЗ описується просторовою групою S_{6h} , з різними a - і c -напрямки, що лежать в площині шару.

У роботі наведено результати дослідження температурної поведінки ДПЗ ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. Представлено залежність ДПЗ від температури (для довжини хвилі 600 нм).

1 Методика експерименту

Спектроскопічний метод дозволяє вивчати дисперсію у широкому спектральному діапазоні а також проводити точні дослідження температурних змін ДПЗ одночасно у широкій спектральній ділянці [7].

Пропускання поляризаційної системи яка складається зі схрещених поляризаторів між якими в діагональному положенні встановлений зразок нормально до падаючого паралельного пучка світла визначають за співвідношенням:

$$I = I_0 \sin^2\left(\frac{\pi}{\lambda}\right)(n_i - n_j)d, \quad (1)$$

де I_0 і I - інтенсивності падаючого пучка і того що пройшов через таку систему; λ - довжина хвилі; $n_i - n_j$ - величина ДПЗ. Якщо пучок білого світла проходить через таку систему то в результаті синусоїдальної залежності $I(\lambda)$ спектр у фокальній площині спектрографа складатиметься з ряду світлих і темних смуг які чергуються. Умовою положення екстремумів в спектрі є співвідношення:

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

де k - порядок інтерференційної смуги.

У разі зміни температури зразка внаслідок залежності $d(T)$ і $n_i(T)$ положення інтерференційних екстремумів зміщуватиметься і ДПЗ визначатимуть так:

$$n_i(\lambda, T) = k\lambda/d_i(T).$$

Одним з кращих методів визначення ДПЗ є фотографічний спосіб запису інтерференційної картини у фокальній площині спектрографа типу ДФС-8 який забезпечує просторове розділення екстремумів різних порядків усуває їх "розмиття" і водночас дає змогу незалежно їх реєструвати. Основними вимогами до зразків є: підбір оптимальної товщини та строга їх плоскопаралельність.

Дослідження в області температур 300-520 К проведено на спеціально виготовленій електронагрівальній пічці яка містить дві коаксіально розташованих незалежні нагрівальні спіралі і дзеркальні відбивачі для усунення градієнта температур. Температуру підтримували за допомогою регулятора температури [7] з точністю 0,1-0,5 К залежно від діапазону регульованих температур. Датчиком температури була хромель-алюмелієва термопара.

Дослідження температурної залежності відносного лінійного розширення ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ проведено за допомогою дилатометра Carl Zeiss Jena [3].

Досліджувані зразки являли собою плоскопаралельні пластинки малих товщин (0,5 - 2,5 мм). Вимірювання проводили в площині в здовж b - осі. З метою з'ясування наявності температурно-незворотних явищ і структурних фазових перетворень, близьких до переходів першого роду, усі експерименти для ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ було виконано в режимі нагрівання та охолодження.

2 Результати та обговорення

Кристали $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($x=0,4\div 0,9$) нагрівали від 310 К до 520 К, а потім охолоджували до початкової температури. При нагріванні до температури ~ 450 К кристал видовжується - ділянка кривої на проміжку від 355 до 450 К монотонно зростаюча. Приблизно за температури 450 К лінійні розміри кристала перестають змінюватись. Процес охолодження кристала супроводжувався монотонним зменшенням відносно лінійного розширення аж до температури ~ 420 К. Залежність відносного розширення від температури ТРЗ $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ приведено на рисунку 1.

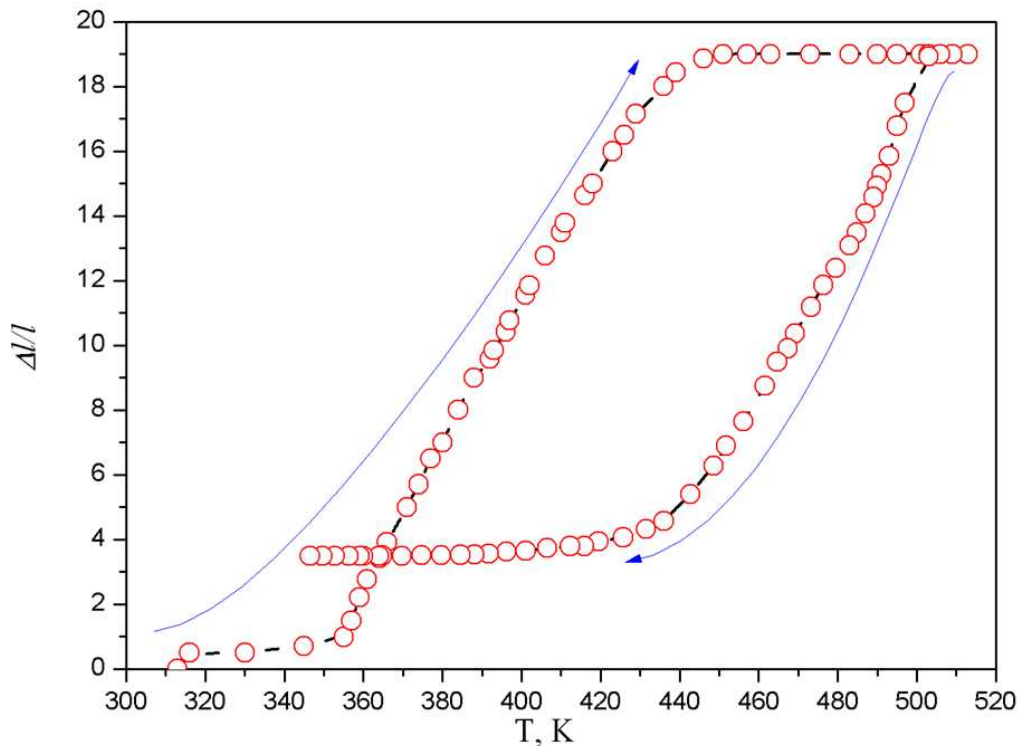


Рис. 1: Температурна залежність відносного лінійного видовження для ТРЗ $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$.

В міру зростання талієвої компоненти гистерезис слабо зміщується в сторону вищих температур. З експериментальних досліджень температурної залежності відносного лінійного розширення видно, що вузькі області аномальних змін термічного розширення за нагрівання та охолодження не збігаються, що свідчить про наявність значного гистерезису (~ 30 К). Останній може вказувати на наявність фазового перетворення в кристалі, яке близьке за характером до переходу першого роду.

На рисунку 2 наведено дисперсійну залежність ДПЗ досліджуваних кристалів ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ у видимій області спектра. Видно, що дисперсія є нормальною, а сама зміна ДПЗ з довжиною хвилі є значною. Дана тенденція зберігається при зміні температури кристала.

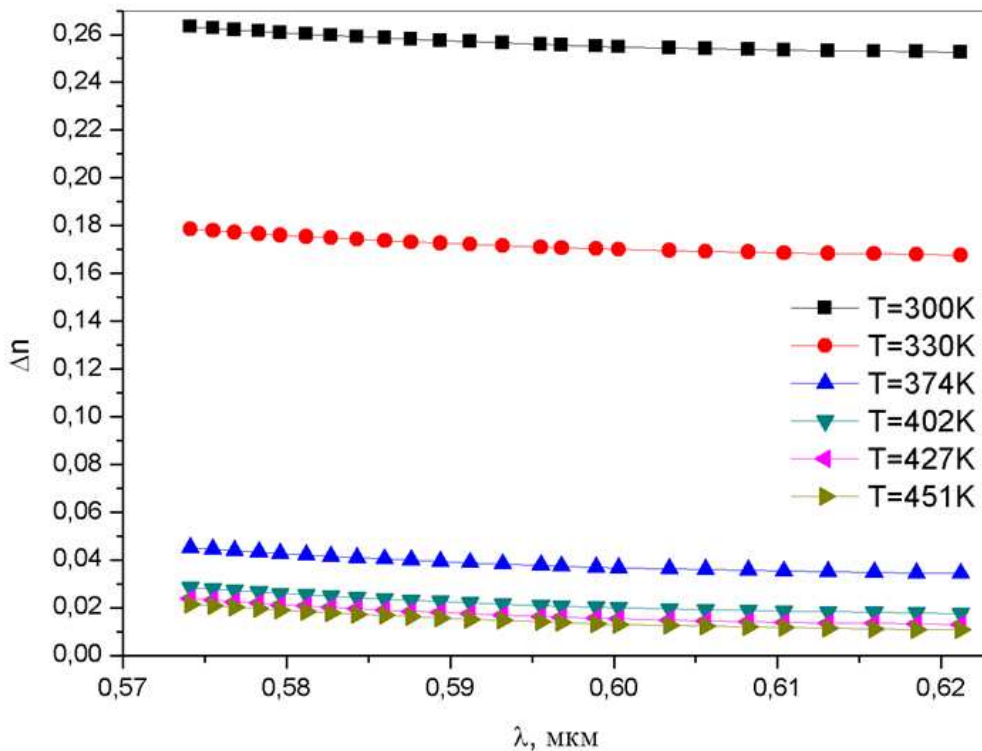


Рис. 2: Експериментальна залежність ДПЗ $\Delta(n)(\lambda, T)$ для кристалів $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$.

Цікавим є аномально великі значення ДПЗ ($\Delta n > 0,25$) вже за кімнатної температури [9]. По мірі зростання температури величина ДПЗ швидко зменшується, а починаючи від температури $T \sim 425\text{ K}$ - слабо змінюється. Використовуючи експериментально отримані залежності $\Delta(n)(\lambda)$ для різних значень температури побудовано температурну залежність ДПЗ (рис. 3).

При охолодженні зразків величина ДПЗ $\Delta(n)$ починає монотонно зростати до величини $\sim 0,253$. Розбіжність між значенням ДПЗ $\Delta(n)$ при нагріванні та охолодженні обумовлена інерційністю системи.

Аналогічна поведінка ДПЗ простежується для ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ в області концентрацій $x = 0,4 \div 0,9$. Відмінність точки ФП одержаної з залежності лінійного видовження лежить в межах похибки вимірювань.

Величина ДПЗ $\Delta(n_i)$ по мірі зростання температури зменшується від $\sim 0,26$ до величини $\sim 0,249$. При температурі 451 K і вище величина ДПЗ не змінюється (зміна в межах похибки), це дозволяє припустити, що при даній температурі є можливою присутність ФП в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. А саме досліджувані кристали $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($0,4 \leq x \leq 0,9$) із двоховісного переходить в одновісний. Аналогічна температурна поведінка притаманна бінарним кристалам ТІІ [1]. Дані залежності дозволяють нам припустити, що ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($0,4 \leq x \leq 0,9$) являє собою матрицю ІnI із квантовими

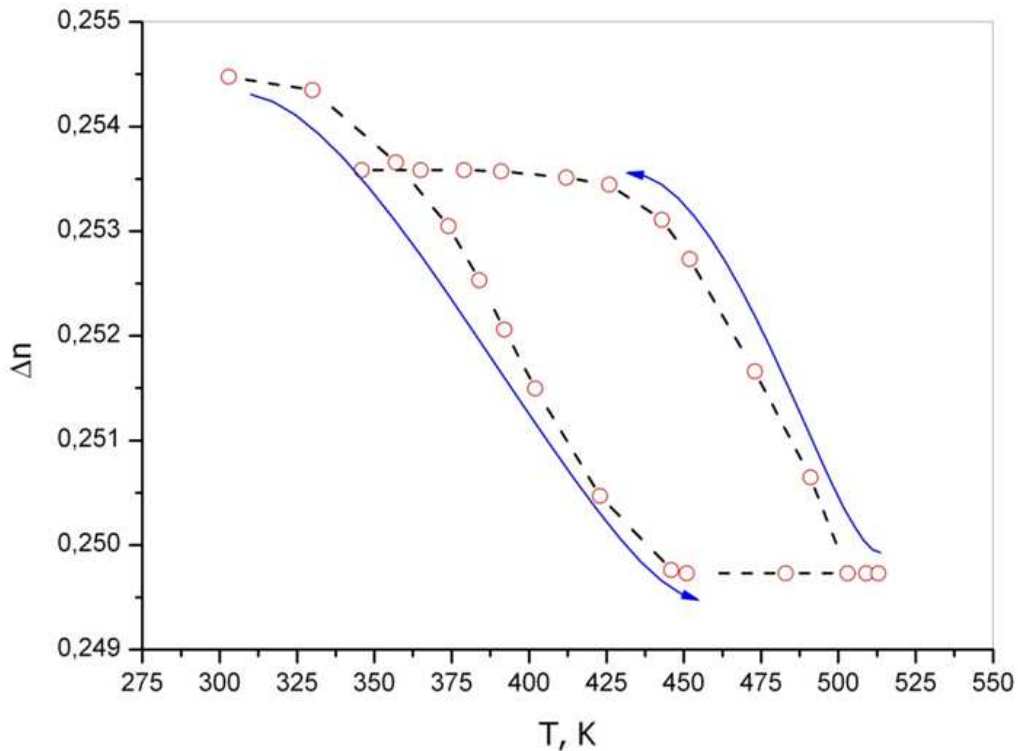


Рис. 3: Експериментальна залежність ДПЗ $\Delta(n)(T)$ для ТРЗ $\text{In}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{I}$ для довжини світлової хвилі $\lambda = 600$ нм.

точками ТП компоненти. Неможливі утворення твердого розчину [10] за концентрації $(x) < 0,4$ може бути пов'язана з даною особливістю твердого розчину.

Висновки

Експериментальні дослідження температурної залежності відносного лінійного розширення показують присутність значного гістерезису. Який може вказувати на наявність фазового перетворення в кристалі, яке близьке за характером до переходу першого роду.

Величина ДПЗ $\Delta(n_i)$ по мірі зростання температури зменшується від $\sim 0,26$ до величини $\sim 0,249$. За температури 451 К і вище інтерференційна картина не змінювалась, а пізніше зникала, це підтверджує вище вказані припущення.

Порівняно великі значення величини ДПЗ ставлять досліджувані зразки в ряд перспективних матеріалів для оптичного приладобудування.

Список використаної літератури

1. *B. L. Evans*. Physics and chemistry of materials with layered structures. 4, ed. P. A. Lee (D. Reidel Dordrecht, 1976) p. 1.
2. *Xu Zhao-Peng* First-principle study on the effects of Tl doping on the band gap and the band-edge of optical absorption of InI / Xu Zhao-Peng, Wang Yong-Zhen, Zhang Wei, Wang Qian, Wu Guo-Qing. // Acta Phys. Sin. – 2014. – Vol. 63. № 14. –P. 147102.
3. *Кашуба А.І.* Синтез, вирощування та температурна залежність відносного лінійного розширення твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ / Кашуба А. І., Франів А. В., Брезвін Р. С., Бовгира О. В., Франів В. А.// Тези доповіді IV Міжнародна науково-практична конференція "Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка". – 26-28 травня 2016.– С. 174-175.
4. *R. P. Lowndes* Molecular structure and anharmonicity in thallium iodide./ R. P. Lowndes, C. H. Perry. // J. Chem. Phys. – 1973. – Vol. 58. –P. 271.
5. *M. Yoshida* Exciton Transitions in Indium Halides./ M. Yoshida, N. Ohno, H. Watanabe, K. Nakamura, Y. Y. Nakai. // Journal of the Physical Society of Japan. – 1984. – Vol. 53. № 1. –P. 408-418.
6. *Кашуба А.І.* Фононний спектр кристалів твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$./ А.І. Кашуба, С.В. Апунович// Журнал нано- та електронної фізики. – 2016. – Vol. 8. № 1. –P. 01010(5сс).
7. *Романюк М. О.* Практикум з кристалооптики./ Львів, вид-во ЛНУ. – 2012. – С. 234.
8. *Габа В. М.* Устройство для регулирования температуры./ В. М. Габа, З. М. Урсул, Н. А. Романюк // А.С. 1374962 (СССР).
9. *Studeniyak I.P.* Birefringence in $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ crystals./ Studenyak I.P., Kranjcec M., Suslikov L.M., Kovacs Gy.S., Nagymasi Z.P.// Ukr. J. Phys. – 2002. – Vol. 47. № 5. –P. 447-450.
10. *Коршунова В.Г.* Фазовые равновесия в галогенидных системах./ Б. Г. Коршунов, В. В. Сафонов, Д. В. Дробот.// Металлургия, М. – 1979. – P. 182с.

Стаття надійшла до редакції 27.02.2017
прийнята до друку 27.06.2017

**THE TEMPERATURE BEHAVIOR BIREFRINGENCE OF
 $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ SOLID STATE SOLUTION****A.I. Kashuba, R.S. Brezvin, A.V. Franiv,
V.Yo. Stadnyk, O.V. Bovgyra, V.A. Franiv***Ivan Franko National University of Lviv
Kyrylo and Mefodiy St., 8, 79005 Lviv, Ukraine
e-mail: AndriyKashuba07@gmail.com*

The results of investigating the optical properties of the newly synthesized solid solution of $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ in concentration region $0,4 \leq x \leq 0,9$ are presented. The birefringence was measured for $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ solid state solution. The dependence of the birefringence Δn_i on the concentration of thallium iodide is investigated. The results of investigating the temperature and concentration (TII - compounds) dependence of spectral birefringence Δn_i in solid solution are present.

Key words: solid solution, birefringence, temperature behavior.

**ИЗМЕНЕНИЕ ДВОЙНОГО ЛУЧЕПРЕЛОМЛЕНИЕ ТВЕРДЫХ
РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ С ТЕМПЕРАТУРОЙ****А.І. Кашуба, Р.С. Брезвін, А.В. Франив,
В.Й. Стадник, О.В. Бовгира, В.А. Франив***Львовский национальный университет имени Ивана Франко
ул. Кирилла и Мефодия 8, 79005 Львов, Украина
e-mail: AndriyKashuba07@gmail.com*

Приведены результаты исследования оптических свойств твердых растворов $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ в области концентраций $0,4 \leq x \leq 0,9$. Исследована зависимость двойного лучепреломления Δn_i от температуры и концентрации ТИ компоненты в твердом растворе. Установлено температурное поведение линейных размеров исследуемых образцов.

Ключевые слова: твердый раствор, двойное лучепреломление, температурное поведение.