МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ
ІВАНА ФРАНКА

Кашуба Андрій Іванович

УДК 538.915, 535.552, 538.958

ТРАНСФОРМАЦІЯ ЕНЕРГЕТИЧНИХ ЗОН ТА ОПТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ ГАЛОГЕНІДІВ ІНДІЮ І ТАЛІЮ

01.04.10.-фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2017

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Франів Андрій Васильович,
професор кафедри експериментальної фізики Львівського національного університет імені Івана Франка.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Бойчук Василь Іванович,
Дрогобицький державний педагогічний університет імені Івана Франка, директор Інституту фізики, математики, економіки та інноваційних технологій;

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник
Гомоннай Олександр Васильович,
Інституту електронної фізики НАН України, м. Ужгород, завідувач відділу матеріалів функціональної електроніки.

Захист відбудеться “ 14 ” лютого 2018 року о 15^{00} годині на засіданні спеціалізованої Вченої ради Д.35.051.09 при Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005 Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка (79005, м.Львів, вул. Драгоманова, 5) та на веб-сторінці http://physics.lnu.edu.ua/research/zahysty-dysertatsij.

Автореферат розісланий “ 04 ” січня 2018 року.

Учений секретар
спеціалізованої Вченої Ради
доктор фіз.-мат. наук, доцент

А.А. Ровенчак

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Обґрунтування вибору теми дослідження. Тверді розчини заміщення (ТРЗ) напівпровідникових кристалів привертають інтерес дослідників як перспективні матеріали для напівпровідникової техніки, квантової електроніки, нелінійної оптики, голографії та ін. Дійсно, у них реалізується можливість плавної контрольованої зміни енергетичних параметрів і перш за все, ширини забороненої зони E_g, механічних та фотоелектричних характеристик, а також спектральної області рекомбінаційного випромінювання. Ці особливості роблять можливим створення на їх основі чутливих у видимій і ближній інфрачервоній (ІЧ) області спектра фотоприймачів, нелінійно-оптичних перетворювачів та інших пристроїв. Використовувати їх в якості активних лазерних матеріалів зі змінною довжиною генерації хвилі, спостерігати в широких спектральних межах цілий ряд цікавих оптичних нелінійних властивостей, створювати на їх основі ефективні елементи наноелектроніки.

В зв’язку з цим, важливим завданням напівпровідникової техніки являється синтез нових змішаних систем з можливістю зміни компонентного складу в якомога ширшому концентраційному діапазоні, а завданням фізики кристалів, зокрема, оптики і спектроскопії — вивчення їх кристалографічних характеристик, зонно-енергетичної структури, рекомбінаційних процесів.

Серед синтезованих останнім часом нових змішаних напівпровідників групи $A^{III}B^{VII}$ є трикомпонентна система $In_xTl_{1-x}I$ кристали якої представляють собою неперервний ряд ТРЗ. Їх ширина забороненої зони може змінюватися в межах $2.01 < E_g < 2.84$ еВ. Вони володіють шаруватою структурою і на відміну від типових шаруватих кристалів груп $A^{II}B^{VII}$ та $A^{III}B^{VI}$ (PbI_2, CdI_2, HgI_2, GaSe, InSe) в яких ван-дер-ваальсівські щілини сформовані аніонами у цих ТРЗ найближчими сусідами в області слабкого хімзв’язку є катіони індію і талію. Потрібно також відзначити, що в одній із компонент ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$, а саме бінарному йодиді талію при температурі $T > 451$ K присутній фазовий перехід з шаруватої орторомбічної D_{2h} структури в кубічну O_h симетрії. Тому важливо було вивчити, як змінюються зазначені вище властивості в цих перехідних областях концентрацій ТРЗ.

До останнього часу в літературі зовсім не розглядалися питання, що стосуються трансформації: структурних параметрів, зонного-енергетичного спектру, механічних (пружні постійні, швидкість звуку, лінійне термічне розширення), фотоелектричних характеристик, спектральної залежності показників заломлення та двопроменезаломлення (ДПЗ) в залежності від компонентного складу ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$.

У зв’язку з цим, наведені вище міркування доводять актуальність обраної у дисертації тематики — досліджень трансформації енергетичних зон, оптичних,

механічних та фотоелектричних характеристик твердих розчинів заміщення галогенідів індію і талію – з точки зору як наукових так і практичних інтересів.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка в рамках держбюджетних тематик: " Механізми трансформації оптичної індикатриси в кристалічних фероїках та напівпровідникових кристалах типу A_4BX_6" (№ державної реєстрації 0112U001273, 2011 – 2013 р.), " Взаємодія іонізуючого випромінювання із нанокомпозитами на основі наночастинок диспергованих у діелектричні матриці " (№ державної реєстрації 0115U003251 2015 – 2017 р.), " Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп A_4BX_6 та A_2BX_4" (№ державної реєстрації 0117U001231, 2017 - 2018 р.). Здобувач брав участь у проведенні зазначених науково-дослідницьких робіт як виконавець наукових досліджень.

Метою дисертаційної роботи є з'ясування закономірностей впливу кристалічної структури ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ на їхні енергетичні, механічні та оптичні властивості, зокрема встановлення взаємозв'язків структурної та оптичної анізотропії.

Для досягнення поставленої мети було розв'язано такі **завдання**:

- оптимізація технології синтезу та вирощування якісних монокристалів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$, а також дослідження параметрів структури та симетрії в залежності від компонентного складу;
- теоретичні розрахунки зонної структури, фононних спектрів та оптичних констант кристалів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$;
- вивчення взаємозв'язку анізотропії кристалічної структури ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ у оптичному поглинанні та ДПЗ; дослідження механічних властивостей таких як: пружні постійні, швидкість звуку, лінійне термічне розширення;
- розгляд можливих практичних застосувань досліджених ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$.

Об'єктом дослідження - тверді розчини заміщення галогенідів індію і талію.

Предметом дослідження - структура, оптичні, енергетичні та механічні властивості кристалів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$.

У роботі використано такі **методи дослідження**: методику вирощування монокристалів Бріджмена–Стокбаргера, ренгено-структурний аналіз, електрофізичні та фотоелектричні вимірювання, оптичну спектроскопію пропускання, фотолюмінесценції, інтерференційно-поляризаційні методи та методику зонних розрахунків.

Наукова новизна одержаних результатів.

Проведені систематичні дослідження дозволили вперше з'ясувати параметри енергетичного спектру, структурні, оптико-спектральні та механічні характеристики твердих розчинів заміщення галогенідів індію і талію та

отримати такі нові наукові результати:

1. Вперше, на основі рентгеноструктурного аналізу, з'ясовано залежність постійних кристалічної ґратки *a*, *b* та *c* від компонентного складу твердого розчину заміщення. Виявлено, що тверді розчини заміщення $In_xTl_{1-x}I$ в області концентрацій $0.3< x <0.9$ володіють орторомбічною групою симетрії D_{2h}.

2. Розраховано зонно-енергетичні діаграми та спектри оптичних констант кристалів твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$. З'ясовано генезис валентної зони та зони провідності.

3. З'ясовано, що в твердих розчинах заміщення $In_xTl_{1-x}I$ між шарові зв'язки сформовані катіонами (In і Tl) є квазіметалічними, а внутрішарові зв'язки (In (Tl) – I) є іонно-ковалентними.

4. Виявлено структурні перетворення в ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ ($0.4 \le x \le 0.6$), які зумовлені фазовими перетвореннями у нано- або мікрокристалах TlI, диспергованого у твердий розчин.

5. Вперше виявлено анізотропію пружних констант і отримано швидкості поширення ультразвукових хвиль твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$ вздовж площини ван-дер-ваальсівських зв'язків та перпендикулярно до них.

Практичне значення одержаних результатів стосується найперше оптоелектроніки та напівпровідникового матеріалознавства. На основі них пропонуються нові можливості для створення пристроїв електроніки та оптоелектроніки. Зокрема,

- оптимізація методу Бріджмена–Стокбергера для випадку вирощування ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ дала змогу одержати монокристали задовільної оптичної якості;
- поєднання оптичної прозорості у широкій ІЧ області з великими ДПЗ зумовлює перспективи ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ для оптоелектроніки. Зокрема, наявність оптичного «вікна» в околі довжини хвилі 10.6 мкм в залежності від просторової орієнтації ТРЗ є перспективним для створення фазових пластин оптичного модулятора CO_2- лазера;
- на основі поведінки спектрів фотопровідності та швидкості поширення ультразвуку в ТРЗ встановлено наявність квазіметалічних (катіон-катіонних) зв'язків, які чергуються із діелектричними (катіон-аніонними), що є перспективним для створення нано- та мікро- розмірних конденсаторів;
- дослідження температурної поведінки лінійного термічного розширення та диференціального термічного аналізу (ДТА) ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ можуть обумовлювати практичне застосування в якості датчика температури;
- експериментальні дані досліджень люмінесцентних властивостей ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ можуть посприяти створенню ефективних детекторів високоенергетичного випромінювання та сцинтиляторів;

Особистий внесок здобувача. Експериментальні результати та розрахунки, наведені в дисертаційній роботі, виконані автором особисто, або за його

безпосередньої участі на всіх етапах роботи. Авторові належить формулювання тих основних висновків статей, опублікованих у співавторстві, на яких ґрунтуються висновки дисертаційної роботи.

Спільно з науковим керівником обрано напрям досліджень, поставлено мету та основні завдання дисертаційної роботи, а також проведено аналіз і обговорення одержаних результатів. Доц. Брезвін Р. С. надав допомогу у вимірюванні лінійного термічного розширення, спектральної та температурної поведінки ДПЗ. Розрахунки зонної структури і оптичних констант кристалів виконано під керівництвом доц. Бовгири О. В. Вимірювання спектрів фотопровідності проводилось за допомогою доц. Гамерника Р. В. Активну участь в інтерпретації результатів приймав проф. Стадник В.Й.

Праця [1] є одноосібною. У працях, опублікованих дисертантом у співавторстві, внесок дисертанта переважаючий або еквівалентний до часток інших співавторів. Зокрема, автор безпосередньо синтезував і вирощував кристали [4, 6, 7, 17], монтував і вдосконалював обладнання і окремі вузли установок [8, 11], готував експерименти [10, 13-15], проводив дослідження термічних, електрофізичних і оптичних властивостей кристалів і обробляв результати відповідних вимірювань [5, 18, 19, 20, 22, 23], а також виконував розрахунки [2, 3, 9, 12, 16, 21, 23]. Автор також брав активну участь в інтерпретації одержаних результатів, формулюванні наукових положень і написанні всіх опублікованих статей.

Апробація результатів дисертації. Основні результати дисертаційних досліджень доповідалися та обговорювалися на таких міжнародних і всеукраїнських наукових конференціях: Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика” (м. Львів, Україна, 2015, 2017); Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених і студентів «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп’ютерних систем» MEICS-2015 (м. Дніпропетровськ, Україна, 2015); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» з міжнародною участю (м. Київ, Україна, 2016, 2017); Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка» (м. Суми, Україна, 2016, 2017); IX International conference «Topical problem of semiconductor physics» (Truskavets, Ukraine, 2016); IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка» (м. Кременчук, Україна, 2016); VII International conference for young scientists «Low temperature physics» (Kharkiv, Ukraine, 2016); VIII Міжнародна наукова конференція «Релаксаційно, нелінійно, акустично оптичні процеси та матеріали РНОПМ» (м. Луцьк, Україна, 2016); IV Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи» (м. Луцьк, Україна, 2016);

Публікації. Основні результати дисертації опубліковано в 22 працях. Цей список налічує 7 статей у міжнародних та вітчизняних реферованих журналах, 14 тез доповідей на наукових конференціях та 1 патент на корисну модель.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та переліку літературних джерел. Загальний обсяг дисертаційної роботи становить 161 сторінок, включаючи 73 рисунків, 16 таблиць та 122 бібліографічні посилання.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми дисертації, сформульовано мету і завдання дослідження, описано наукову новизну та практичне значення одержаних результатів, а також подано інформацію про особистий внесок автора, апробацію результатів роботи, її структуру та публікації.

У **першому розділі** містяться відомості про фізичні властивості крайніх бінарних сполук йодидів індію та йодидів талію. Вказується, що на даний момент в літературі відсутні відомості про параметри кристалічної структури кристалів $In_xTl_{1-x}I$.

Наведено основні дослідження зонно-енергетичної структури бінарних сполук InI, TlI та проаналізовано зонну структуру ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$. Показується, що присутня відмінність кінцевих результатів дослідження та основні наближення які були використані авторами. Також звертається увага на той факт, що для компонентного вкладу $x \neq 0.5$ результати таких досліджень в літературі відсутні.

Описано досліджені раніше оптичні властивості ТРЗ $TlBr_{1-x}I_x$, $TlCl_{1-x}Br_x$, $InBr_xI_{1-x}$ та $In_xTl_{1-x}I$. Основну увагу приділено спектрам оптичного пропускання в області фундаментального поглинання, люмінесценції та спектрам комбінаційного розсіювання в області екситонних резонансів. Вказано на відсутність результатів теоретико-групового аналізу для елементарної комірки ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$, натомість наведено відомі результати для примітивної комірки. Аналізується залежність ширини забороненої зони від компонентного складу.

Проаналізовано основні можливості прикладного застосувань ТРЗ $TlBr_{1-x}I_x$, $TlCl_{1-x}Br_x$, $InBr_xI_{1-x}$ та $In_xTl_{1-x}I$, які вказують на перспективні напрями досліджень цих сполук.

Другий розділ дисертації присвячено опису методів синтезу та вирощування ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ ($0.4 \leq x \leq 0.9$), а також методик структурних, оптичних, енергетичних та механічних досліджень. Запропоновано, при використанні метода Бріджмена–Стокбергера, методику одержання неперервного ряду ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$. В інтервалі $0.3 < x < 1$ одержано монокристали ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ з розмірами порядку 10x10x30 мм із задовільною оптичною якістю.

Розглянуто експериментальні методики вивчення термічних змін структури та фізичних властивостей кристалів – лінійного термічного розширення,

пружних властивостей та швидкості поширення звуку, дисперсії ДПЗ, а також анізотропії фотопровідності (ФП). Приведено опис процедур першопринципних розрахунків у межах теорії функціонала електронної густини $In_xTl_{1-x}I$.

Третій розділ присвячений дослідженню трансформації кристалічної структури та зонно-енергетичних параметрів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$.

Дослідження системи сполук твердих розчинів заміщення InI-TlI на момент виконання дисертаційної роботи в літературі були відсутні. Показано, що тверді розчини заміщення $In_xTl_{1-x}I$ належать до просторової групи *Cmcm* (D_{2h}^{17}(63)). Вперше, на основі експериментальних даних, розраховано структурні параметри досліджуваних зразків $In_xTl_{1-x}I$ в області концентрацій $0.3 \le x \le 1$ з кроком $\Delta x = 0.1$. Слід зауважити, що найменш можливий вміст індію у вирощених зразках ізоструктурної просторової групи *Cmcm* $In_xTl_{1-x}I$ становить $x = 0.3$. Всі досліджувані зразки – однофазні. Це було встановлено за допомогою рентгенівської дифракції. На рисунку 1 представлено картини дифракції рентгенівських променів на досліджуваному зразку ($x = 0.4$).

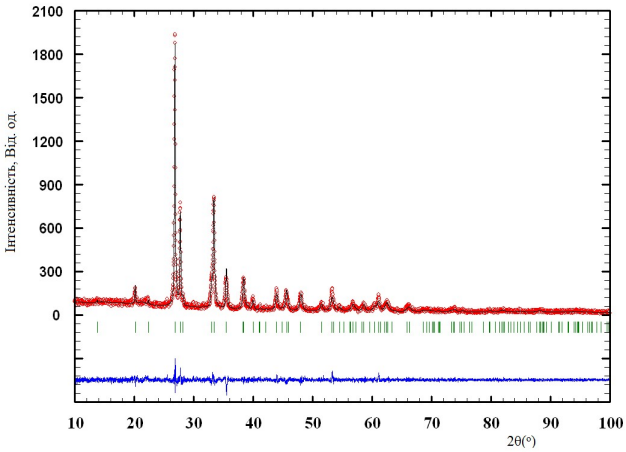


Рис. 1. Спостережувані і розраховані рентгенограми для $In_{0.4}Tl_{0.6}I$ (Cu Kα1 - випромінювання). Експериментальні дані (кола) і розраховані дані (суцільна лінія по колам), зіставлені одночасно з розрахунковими позиціями Брегга (вертикальні позначки) і різницею кривих (нижня суцільна лінія)

Формування неперервного твердого розчину заміщення між InI і TlI можливе оскільки обидві сполуки (InI та низькотемпературна модифікація TlI) є ізоструктурними. Заміна атомів In на більші атоми Tl призводить до збільшення параметрів комірки в кристалографічних *b* та *c* напрямках та зменшення в напрямку *a* (див. рис. 2), із загальним збільшенням об'єму елементарної комірки. Цікаво відзначити, що протилежна залежність має місце для діапазону значень концентрацій $0.4 < x < 0.6$. Зменшення параметрів *b*, *c* та збільшення параметра *a*, разом зі зменшенням об'єму елементарної комірки може свідчити про можливість структурного впорядкування. Тобто при концентрації $x < 0.3$ відбувається перебудова кристалічної ґратки ТРЗ, яка відображається в аномальній поведінці параметрів *b* та *c* по відношенню до *a*. Таку поведінку параметрів кристалічної ґратки можна пояснити виходячи із відносного розміру іонних радіусів катіонів In та Tl. Адже, іонний радіус Tl на 15-20 % більший від іонного радіуса In. Також враховуючи таку особливість, що область ван-дер-вальсівських міжшарових зв'язків у цих ТРЗ сформована катіонами (тобто

іонами In та Tl), які власне і спричиняють зміну постійних кристалічної ґратки. Так як, згідно нашої моделі, будови ТРЗ (див. рис. 3) в ***c*** напрямку у ван-дер-вальсівських порожнинах знаходяться катіони In та Tl, а в *b* та *a* напрямках змішаний катіон-аніонний зв'язок очевидно в таких зразках повинна спостерігатись анізотропія як оптичних так і електричних властивостей.

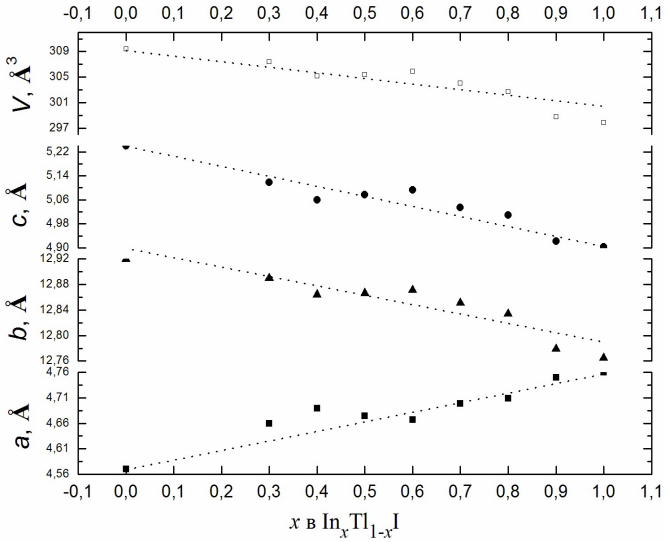


Рис. 2. Параметри *a*, *b*, *c* та V, як функція концентрації InI (*x*) в досліджуваних зразках $In_xTl_{1-x}I$ (x = 0.3 – 1.0). Експериментальні дані для TlI (x = 0) взято із літератури [1] та представлено для порівняння

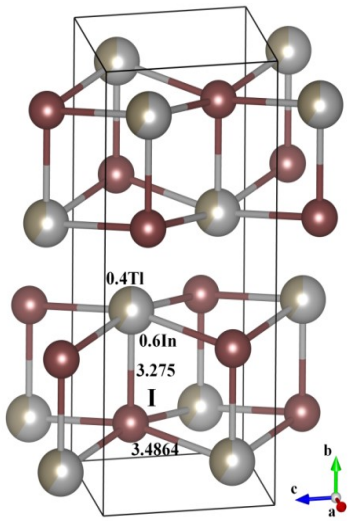


Рис. 3. Кристалічна структура $In_xTl_{1-x}I$ (x = 0.3 – 1.0) для композиційного складу $In_{0.6}Tl_{0.4}I$

Отже, можна передбачати, що в області ван-дер-вальсівських зв’язків в кристалографічному напрямку *c* у ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ утворюються катіон-катіонні ланцюжки, тобто квазіметалічні стрічки, а в напрямках *b* та *a* іонно-ковалентні зв’язки, тобто діелектричні.

Розраховано зонно-енергетичний спектр (див. рис. 4) E(*k*) монокристалів твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$ з використанням ультрам’яких псевдопотенціалів Вандербільта. Для розрахунків використовували надгратку 2x1x1, побудовану на основі елементарного осередку InI. Розглядається ряд кристалів з концентраційним внеском TlI компоненти: 0.125; 0.25; 0.375; 0.5; 0.625. Встановлено, що значення найменшої ширини забороненої зони локалізовано між точками Z і Г. Характер розподілу станів дна зон, які формують заборонену щілину, вказує на формування краю фундаментального поглинання прямозонними переходами в таллій – індієвій підгратці твердого розчину.

На рисунку 5 показані спектральні залежності повної та парціальної густини станів атомів з відповідними орбітальними моментами. Найбільш

глибокі зони в енергетичній структурі від -10 до -11 еВ формуються 5*d*- станами талію і 5*s*- станами йоду.

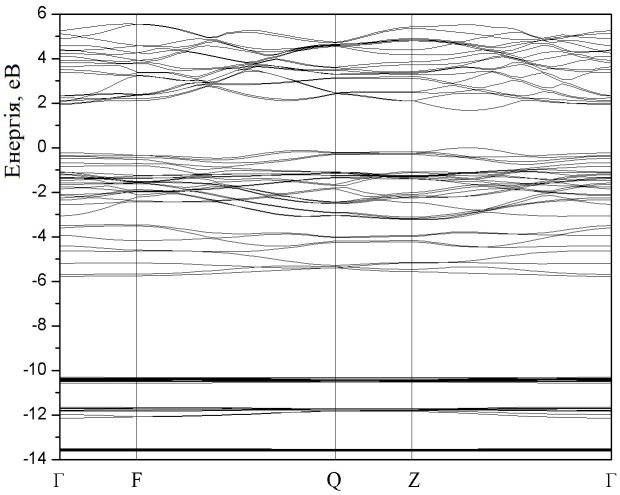


Рис. 4. Зонно-енергетична діаграма ТРЗ $In_{0.5}Tl_{0.5}I$

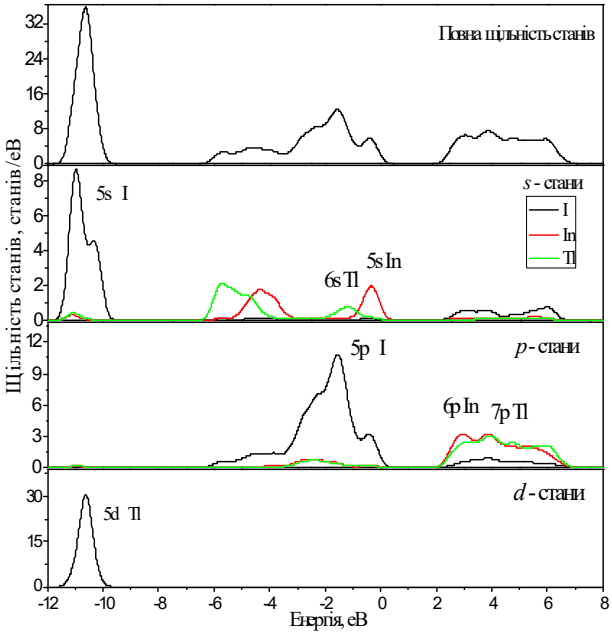


Рис. 5. Розподіл повної щільності станів та парціальних внесків окремих орбіталей у зонну структуру $In_{0.5}Tl_{0.5}I$

Формування наступних двох зон, в околі енергій від -6 до -4 еВ, відбувається вже від внесків всіх іонів (6*s* - станів Tl, 5*s* - станів In, 5*p* - станів I). У всьому *k* - просторі ці зони пов'язані з p_y - електронами йоду з підмішуванням *s* - станів електронів металу. Для цих двох зон також характерною є взаємодія між катіонами в кристалографічному напрямку z.

Наступні зони в області -4 – 0 еВ відносяться до 5*p* - станів йоду. Вершина валентної зони практично катіонна з домішкою 5*p* - станів галогену. Дно зони провідності пов'язують з 6*p* - станами In і 7*p* - станами Tl.

Фундаментальний край поглинання ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ ідентифікований відповідно до теорій енергетичних зон кристала. Оскільки дно зони провідності між точками Z - Γ створюється головним чином талієм і індієм (6*p*- станами) з *s*-станами галогену, тоді як верх зони валентної формується 6*s*- станами Tl і In і *p*-станами I, основний внесок в прямий перехід в цій точці, яка відповідає максимуму поглинання, очевидно походить від *s*-*p* переходу в таллій- індієвій (катіон - катіонній) підгратці.

Концентраційна залежність ширини забороненої зони від вмісту талієвої компоненти представлено на рисунку 6. Відзначимо такі характерні риси залежності $E_g(x)$, як збільшення величини E_g при заміщені в катіонній підгратці атомів In на атоми Tl та нелінійність характеристики $E_g(x)$ з прогином вгору.

Нелінійність експериментальної композиційної залежності $E_g(x)$ у ТРЗ – явище, яке зустрічається досить часто.

Інтегральну величину стріли прогину можна розкласти на компоненти [2]:

1. Прогин внаслідок ефекту об’ємної деформації, який відповідає за зміну ширини забороненої зони окремих компонент InI і TlI у твердому розчині.
2. Прогин, пов'язаний із перерозподілом заряду між різними зв’язками у невпорядкованому твердому розчині.
3. Коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони при релаксації позицій іонів у ґратці ТРЗ.

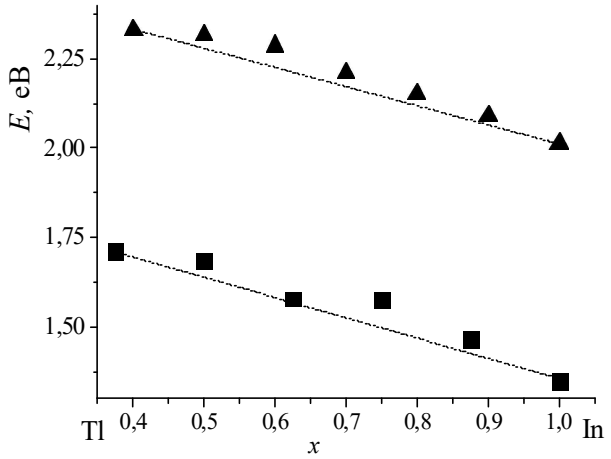


Рис. 6. Концентраційна залежність ширини забороненої зони $In_xTl_{1-x}I$, теоретично розрахована (квадрати) та визначена зі спектрів поглинання (трикутники)

Зростаючий характер залежності ширини забороненої зони на вміст індієвої компоненти (x) був встановлений експериментально та з першопринципних розрахунків (рис. 6). В обох випадках спостерігаються явні відхилення від лінійної залежності. Дане явище можливо пояснити ефектом Бурштейна-Мосса [3], який пов'язаний із надлишком носіїв (електронів і дірок) легуючих атомів. Ці надлишкові носії призводять до збільшення ширини забороненої зони E_g.

Найбільший теоретичний та експериментальний інтерес представляють фононні спектри першого порядку. Коливні моди для нульового хвильового вектора особливо важливі для інтерпретації СКР і ІЧ – спектрів кристалів. Таким чином було встановлено характери вібраційних представлень (1), оптичні (2) та акустичні (3) моди. Схематичне зображення коливань атомів в примітивній комірці та їхня відповідність модам приведені на рисунку 7.

Результати дослідження ІЧ спектрів та фононних мод у ТРЗ $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ вказують на можливість контролювати амплітудну та фазову модуляцію світла для середнього ІЧ діапазону, що дає змогу використовувати його як матеріал для нелінійного перетворювача випромінювання середнього ІЧ діапазону. За результатами досліджень було одержано патент України на корисну модель «Нелінійний перетворювач випромінювання середнього ІЧ діапазону».

$$\Gamma_v=4A_g+4B_{1g}+4B_{3g}+4B_{1u}+4B_{2u}+4B_{3u} \quad (1)$$

$$\Gamma_\alpha=B_{1u}+B_{2u}+B_{3u} \quad (2)$$

$$\Gamma_{опт}=4A_g+4B_{1g}+4B_{3g}+3B_{1u}+3B_{2u}+3B_{3u} \quad (3)$$

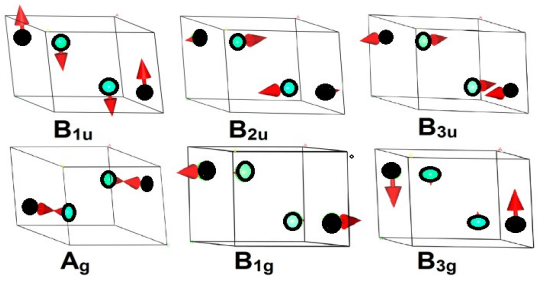


Рис. 7. Типи нормальних коливань у кристалі $In_xTl_{1-x}I$. Іони In (Tl) – чорні, I – світлі кульки

Четвертий розділ присвячений вивченню впливу анізотропії на фотоелектричні, механічні та оптичні характеристики вздовж і перпендикулярно шарам досліджуваних зразків.

Спектри фотопровідності (ФП) отримані при температурі рідкого азоту (T = 78 K) на зразках із природнім сколом представлені на рисунку 8 - 10. Експериментально спостережуваний максимум (~ 1.2 еВ) вздовж ***c***- напрямку на порядок інтенсивніший за аналогічний пік в *a*- та *b*- напрямках. Вказаний максимум 1.2 еВ у спектрах ФП відповідає механізму протіканню струму в напрямку ланцюжкових утвореннях In – Tl та володіє *n*- типом провідності. На рисунку 9 в діапазоні енергій 2.1 – 2.3 еВ спостерігається характерний спад, який відповідає краю фундаментального поглинання, його зміщення в область від'ємної інтенсивності дає можливість припустити, що перпендикулярно шарам переважаючий типом провідності зразка $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ є *p*- тип провідності. З даної залежності бачимо, що пік в області енергій 1.2 еВ також присутній без прикладання напруги, що підтверджує вище викладені припущення. На рисунку 10 представлено спектри ФП ТРЗ за різної концентрації InI складової. Положення максимумів ФП зміщується в сторону більших енергій при зростанні вмісту TlI компоненти.

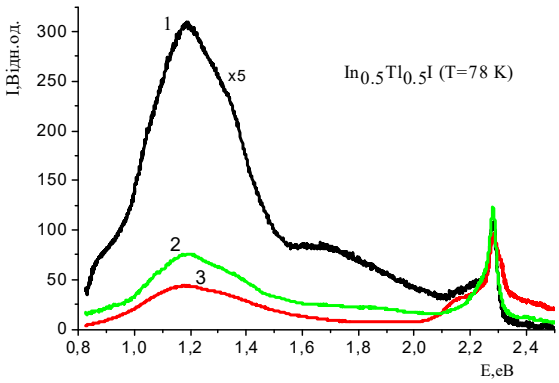


Рис. 8. Спектри ФП ТРЗ $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ у напрямах: 1 - E‖*c*, U = 50 В; 2 - E‖*b*, U = 50 В; 3 - E‖*a*, U = 50 В

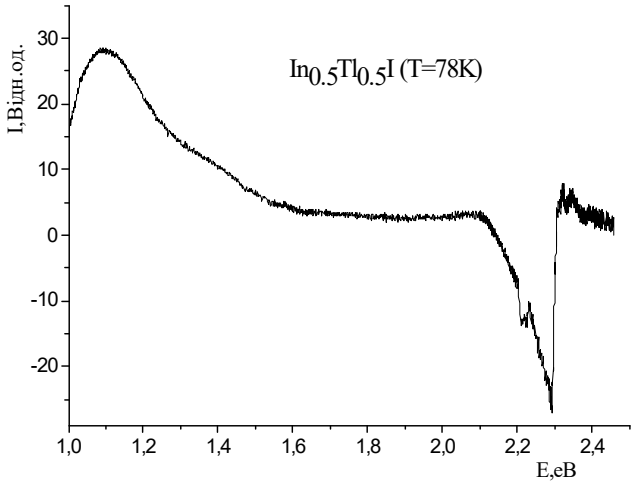


Рис. 9. Спектр ФП ТРЗ $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ у напрямку E‖*b* без прикладання напруги

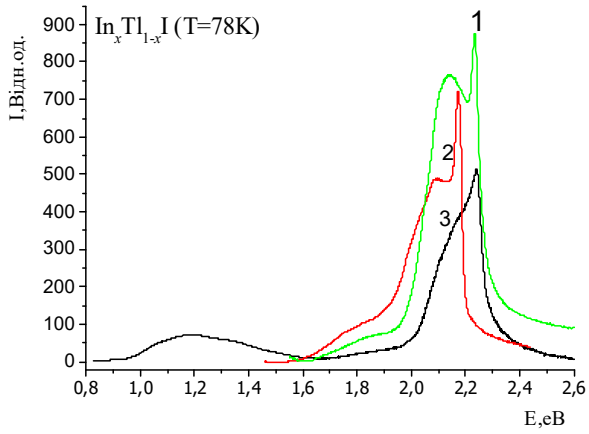


Рис. 10. Спектри ФП ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ у напрямах E‖*a* при прикладенні напруги U = 50 В (1 – *x* = 0.7, 2 - *x* = 0.8, 3 - *x* = 0.6)

Проведено результати досліджень температурної поведінки спектрів фотолюмінесценції (ФЛ) в широкому спектральному діапазоні, з метою з'ясування поведінки смуг випромінювання та можливості застосування сполук в якості детекторів іонізаційного випромінювання. Температурна залежність смуг ФЛ приведена на рисунку 11(а). Спектр складається з широкої смуги при 1.6 еВ (смуга 1) і слабкої смуги близько 2.2 еВ (смуга 2). Можна бачити, що зі збільшенням температури відбувається швидке гасіння смуг ФЛ 1 і 2. Загасання смуги 1 супроводжується її зміщенням у сторону більш низьких енергій, а смуги 2 - в сторону високих енергій (рис. 11(б)). З рисунку 11 бачимо, що смуга 2 якісно узгоджується, за своїм спектральним положенням із піком 1.2 еВ із спектрів ФП.

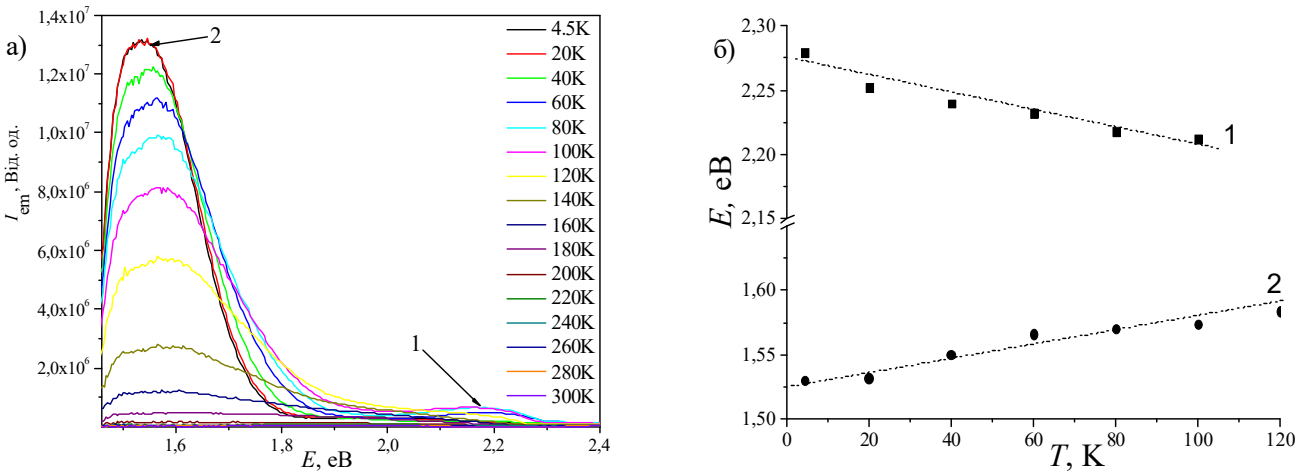
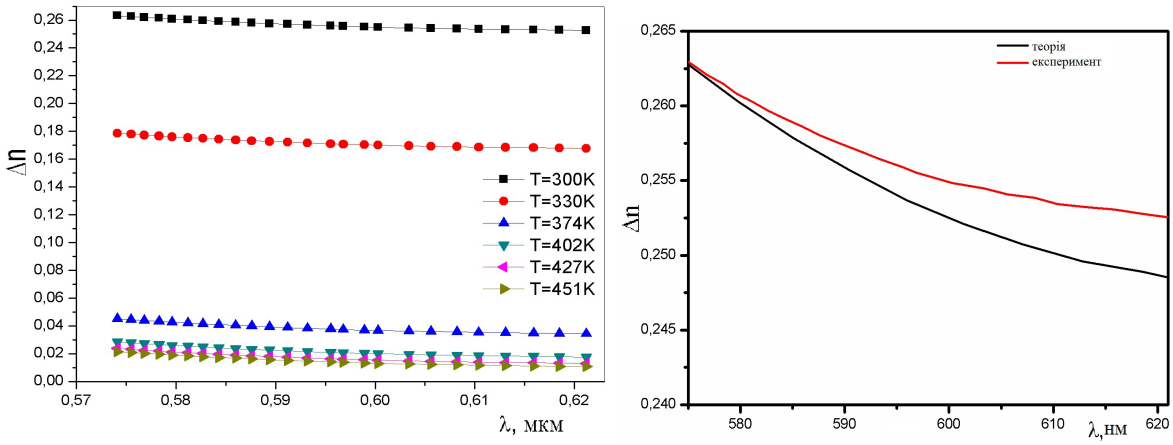


Рис. 11.Температурна залежність спектрів ФЛ (а) та положення максимуму піків (б) $In_{0.5}Tl_{0.5}I$

На рисунку 12 наведено дисперсійну залежність ДПЗ досліджуваних кристалів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ у видимій області спектра. Видно, що дисперсія є нормальною ($d\Delta n/d\lambda < 0$), а сама зміна ДПЗ з довжиною хвилі є значною ($d\Delta n/d\lambda \sim -4.2\cdot10^{-3}$ нм$^{-1}$). Дана тенденція зберігається при зміні температури кристала. Також приведено для порівняння теоретичну та експериментальну спектральну залежність ДПЗ ТРЗ, які між собою добре узгоджуються (з точністю до сотих).



а) б)

Рис. 12. Експериментальна залежність ДПЗ $\Delta n(\lambda, T)$ для кристалу $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ (а) та порівняння теоретичної спектральної залежності ДПЗ Δn із експериментальною

З метою з'ясування впливу анізотропії на механічні властивості було проведено вимірювання швидкості поширення ультразвукових хвиль в ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ (x = 0.9; 0.6; 0.5; 0.4).

Таблиця 1

Експериментальні (е. з.) та теоретично розраховані (т. р. з.) значення пружної константи C_{22} (ГПа)та швидкості поширення звуку (км/с) в ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$.

x	C_{22}	$\upsilon_{\parallel}$	$\upsilon_{\perp}$	x	C_{22}	$\upsilon_{\parallel}$
	т. р. з.				е. з.	
1	27.2±0.9	2.64	1.49	0.9	28.3	2.254
0.875	27.9±0.6	2.61	1.48	0.8	-	-
0.75	28.0±0.7	2.57	1.46	0.7	-	-
0.625	28.8±1.7	2.54	1.44	0.6	30.2	2.238
0.5	29.2±1.0	2.51	1.42	0.5	30.6	2.214
0.375	29.4±1.1	2.49	1.41	0.4	31.4	2.206

Часовий інтервал між імпульсами становив 4.2 мкс, а товщина кристала 4.65 мм. Отже, швидкість поширення ультразвукових хвиль паралельно до площини (*a*,*c*) у кристалі $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ становить 2.214 км/с, а перпендикулярно — 1.42 км/с (див. табл. 1). З експериментально встановленими значеннями швидкості звуку в ТРЗ та враховуючи густини кристалів, можна за рівнянням Крістоффеля обчислити пружну константу $C_{22}=\rho\upsilon^2$.

Для встановлення температурної поведінки лінійних розмірів зразків та наявності температурно незворотних процесів проведено експериментальні дослідження відносного лінійного видовження для режиму нагрівання та охолодження (рис. 13).

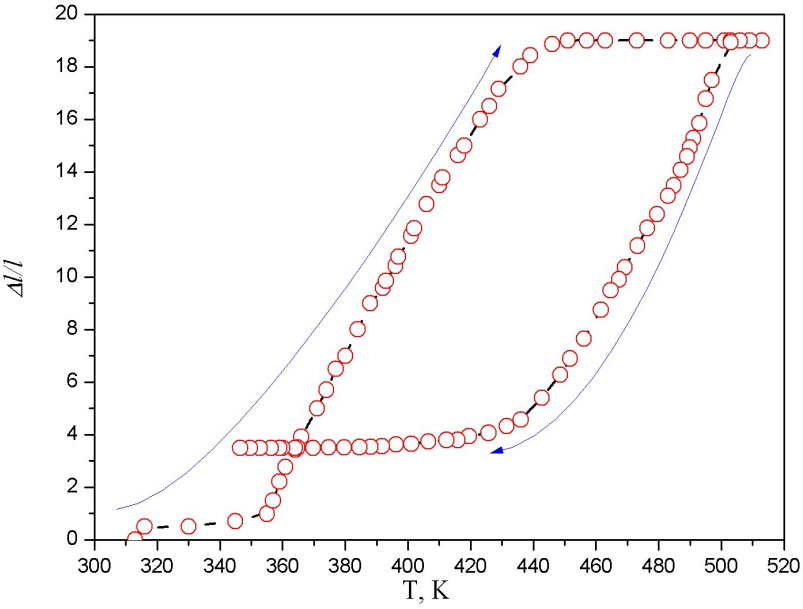


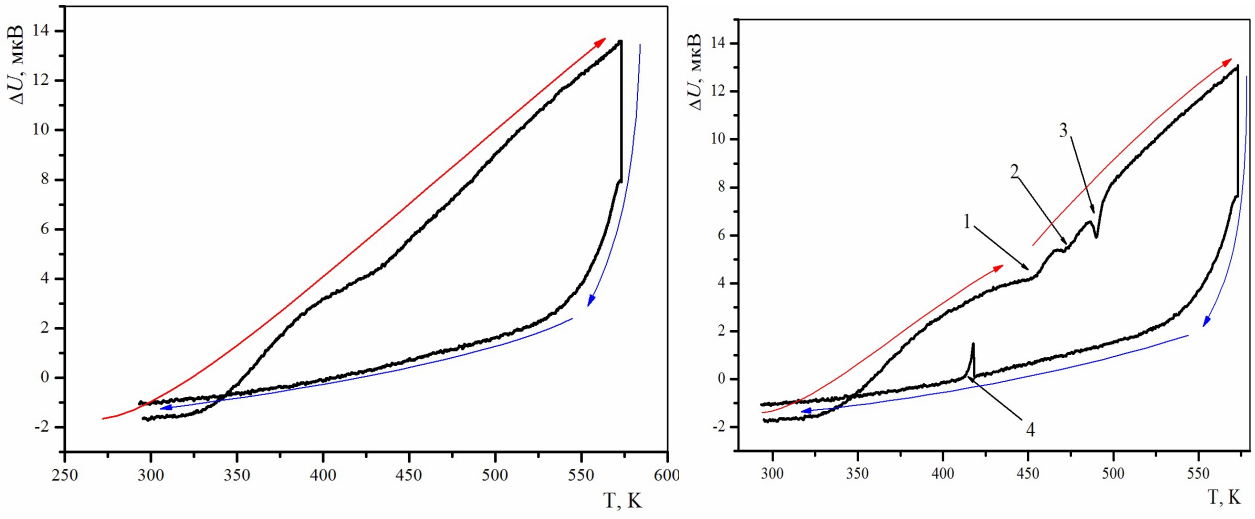
Рис. 13. Температурна залежність відносного лінійного видовження $\Delta l/l$ для ТРЗ $In_{0.5}Tl_{0.5}I$

Для підтвердження припущення про присутність структурних перетворень в ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ було проведено калориметричні дослідження. Даний експеримент повинен дати якісні та кількісні свідчення про температурні зміни термодинамічних функцій речовини, а тому обґрунтувати або спростувати факт наявності структурних перетворень у досліджуваних зразках.

Термічні дослідження зразків кристалів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ було здійснено за допомогою методики ДТА. Діапазон досліджень простягався від кімнатної температури (~300 К) до температури 560 К, з кроком зміни $dT/dt \approx 5$ К/хв. На рисунку 14 наведено температурні залежності відносного сигналу ДТА $\Delta U(T)$ для кристалів $In_{0.8}Tl_{0.2}I$ (а) та $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ (б). Для кристалів $In_{0.8}Tl_{0.2}I$ процеси вбирання, або поглинання теплоти фактично відсутні в діапазоні температур вищих за кімнатну. Проте, на кривій нагрівання $\Delta U(T)$ для $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ спостерігаємо чотири виразні аномальні ділянки, одна з яких спостерігається при охолодженні.

Порівнюючи результати дослідження ДТА та відносного лінійного розширення (див. рис. 13) для ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ спостерігаємо добре узгодження результатів експериментальних досліджень, що підтверджує присутність структурного перетворення близького до фазового переходу першого роду в ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ для концентрації талієвої компоненти в межах $x = 0.4$ до $x = 0.6$ включно,

однак при малій концентрації талієвої компоненти структурні перетворення не спостерігаються.



а) б)

Рис. 14. Температурні залежності відносного сигналу ДТА $\Delta U(T)$ для ТРЗ $In_{0.8}Tl_{0.2}I$ (а) та $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ (б) в області високих температур: стрілки вказують на режими нагрівання та охолодження

Оскільки при температурі порядку 451 K в TlI спостерігається фазовий перехід з D_{2h} симетрії в O_h, тому природно припустити, що причиною виникнення структурного перетворення в ТРЗ $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ є утворення нано-, мікрокристалів TlI в матриці InI. А наявність трьох аномальних ділянок може бути обумовлена проміжними перетвореннями симетрії в талієвій компоненті.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

У роботі наведено результати експериментальних досліджень і теоретичних розрахунків трансформації зонно-енергетичного спектру та оптичних параметрів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ отримані на основі рентгеноструктурних досліджень, люмінесценції, двопроменезаломлення, фотопровідності, диференціального термічного аналізу, швидкості поширення ультразвуку та зонно-енергетичних розрахунків. Основні результати і висновки роботи полягають у такому:

1. Згідно результатів рентгеноструктурного аналізу розраховано концентраційну залежність *a, b, c*- постійних кристалічної ґратки та встановлено, що ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ в області концентрації $0.3 \le x \le 0.9$ кристалізуються в орторомбічній симетрії D_{2h}^{17} і володіють шаруватою структурою.

2. Розраховано зонно-енергетичний спектр $E(k)$ монокристалів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ з використанням ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта. Встановлено, що найменша ширина забороненої зони локалізована між точками Z і Γ зони Брилюена та нелінійно зменшується з ростом концентрації InI компоненти. Характер розподілу щільності станів екстремумів зон вказує, що вершина

валентної зони формується катіонами з домішкою 5*p* - станів галогену, а дно зони провідності визначається 6*p* - станами In і 7*p* - станами Tl. Фотопереходи між екстремумами зон формують прямозонний тип краю фундаментального поглинання в талій – індієвій підгратці твердого розчину.

3. На основі досліджень спектрів фотопровідності встановлено, що вздовж *c*- осі, в області ~ 1.2 еВ, спостерігається інтенсивний максимум, який визначається механізмом протікання струму в напрямку ланцюжкових утворень In – Tl та відповідає провідності *n*- типу. Вперше проведено дослідження спектрів фотолюмінесценції в широкому температурному діапазоні (4.5 – 300 K) згідно яких виявлено, що смуга випромінювання 1.6 еВ має аналогічну поведінку до смуги в спектрах фотопровідності і може бути обумовлена внутріцентровими переходами в катіонах талію (індію).

4. Експериментальні дослідження швидкості поширення ультразвукових хвиль вздовж (*a,c*) - площини кристала та перпендикулярно до неї вказують на сильну (на порядок більшу) анізотропію модуля об'ємного стиску та швидкості ультразвуку. Отримані експериментальні результати підтверджують існування різкої анізотропії фізичних параметрів вздовж і перпендикулярно шарам, а саме: наявність квазіметалічних зв'язків в області ван-дер-ваальсівських щілин і іонно-ковалентних перпендикулярно до них.

5. Дослідження температурної залежності відносного лінійного розширення та диференціального термічного аналізу виявили існування гістерезису в області температур 170 ^{o}C < T < 222 ^{o}C, який вказує на наявність структурних перетворень в ТРЗ. Встановлено, що в області концентрацій x = 0 – 0.3 неперервний ряд ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ не є ізоструктурним. Відмінність ізоструктурності ряду ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$, обумовлена наявністю компоненти TlI, яка в свою чергу приводить до розорієнтації твердого розчину і до утворення нано-, мікро- кристалічних фаз TlI (O_h симетрії).

6. Експериментальними дослідженнями спектральної та температурної залежності двопроменезаломлення підтверджено присутність структурного перетворення в ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ та виявлено аномально велике значення величини двопроменезаломлення (Δn_i = 0.25).

7. З практичної точки зору, на основі результатів дослідження фононних мод та спектрів відбивання в ІЧ- області запропоновано використання досліджуваних сполук в якості матеріалів для фазових пластин оптичного модулятора CO_2- лазера, а наявність різного типу провідності (вздовж шарів та перпендикулярно до них) дозволяє використовувати досліджуваний матеріал в якості робочого елемента нано- чи мікро- конденсатора.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Helmholz L. The crystal structure of the low temperature modification of thallous iodide/ L. Helmholz // Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials. — 1936. — Vol. 95, № 1–6. — P. 129–137.

2. Bernard J.E. Electronic structure of ZnS, ZnSe, ZnTe, and their pseudobinary alloys/ J.E. Bernard, A. Zunger // Physical Review B. — 1987. — Vol. 36, № 6. — P. 3199–3228.

3. Grundmann M. The physics of semiconductors/ Grundmann M. — Springer Berlin Heidelberg, 2006.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Кашуба А.І. Концентраційна залежність ширини забороненої зони твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І. // Вісн. Львів. ун-ту. Серія фізична. — 2015. — № 50. — С. 3–9.

2. Кашуба А.І. Особливості зонної структури твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І., Бовгира О.В., Футей О.В., Франів А.В. // Електроніка та інформаційні технології. — 2016. — № 6. — С. 32–38.

3. Кашуба А.І. Діаграми Арганда та сили осциляторів кристала $In_{0.5}Tl_{0.5}I$/ Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В., Апуневич С.В. // Фізика і хімія твердого тіла. — 2016. — Т. 17, №. 3. — С. 350–356.

4. Kashuba A.I. Birefringence of $In_xTl_{1-x}I$ solid state solution/ Kashuba A.I., Franiv A.V., Brezvin R.S., Bovgyra O.V. // Functional materials. — 2017. — Vol. 23, № 4. — P. 026–030.

5. Franiv A.V. Elastic properties of substitutional solid solutions $In_xTl_{1-x}I$ and sounds wave velocities in them/ Franiv A.V., Kashuba A.I., Bovgyra O.V., Futey O.V.// Ukr. J.Phys. — 2017. — Vol. 62, № 8. —P. 679-684.

6. Кашуба А.І. Фононний спектр твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І., Апуневич С.В. // Журнал нано- та електронної фізики. — 2016. — Вип. 8, № 1. — С. 1010-1-1010–5.

7. Franiv A.V. Temperature behavior of thermal expansion and birefringence of $In_xTl_{1-x}I$ - substitution solid solutions/ Franiv A.V., Stadnyk V.Y., Kashuba A.I., Brezvin R.S., Bovgira O.V., Futei A.V. // Optics and Spectroscopy. — 2017. — Vol. 123, № 1. — P. 177-180.

8. Пат. 118818 Україна, МПК G02F 1/11 (2006.01). Нелінійний перетворювач випромінювання середнього ІЧ діапазону/ Франів А.В., Кашуба А.І., Бовгира О.В.; заявник і власник: Львівський національний університет імені Івана Франка. - № u 201702658; заявл. 21.03.2017; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16.

9. Фотопровідність твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$ ($0.4 \leq x \leq 0.9$)/ Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В.// Науково-технічна конференція «Фізика, Електроніка, Електротехніка», Суми, 2016: С. 41.

10. Дисперсія показника двопроменезаломлення та концентраційна залежність оптичних функцій твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І., Франів А.В., Бовгира О.В., Франів В.А.// VIII Міжнародна наукова конференція «Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ-2016», Луцьк, 2016: С. 118–121.

11. Ab initio розрахунки електронної структури твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В.// Науково-технічна конференція «Фізика, Електроніка, Електротехніка», Суми, 2017: С. 42.

12. Лінійне розширення та оптична анізотропія твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В., Франів В.А.// Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи», Луцьк, 2016: С. 29–31.

13. Швидкість поширення звуку в твердих розчинах заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Франів А.В., Кашуба А.І.// Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика,” Львів, 2017: С. С5.

14. Синтез, вирощування та температурна залежність відносного лінійного розширення твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І., Франів А.В., Брезвін Р.С., Бовгира О.В., Франів В.А.// IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», Кременчук, 2016: С. 174–175.

15. Зонна енергетична структура твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В.// Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика», Львів, 2015: С. С10.

16. Синтез, вирощування та структурні дослідження твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І., Демченко П.Ю., Бовгира О.В., Франів В.А., Франів А.В.// Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські Читання» з міжнародною участю, Київ, 2016: С. 76–77.

17. Температурна поведінка двопроменезаломлення твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І., Франів А.В., Бовгира О.В.// Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські Читання» з міжнародною участю, Київ, 2017: С. 28–29.

18. Пружні властивості твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В., Футей О.В.// Міжнародна Конфренція Студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика,” Львів, 2017: С. С3.

19. Трансформація ширини забороненої зони твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$/ Кашуба А.І., Семків І.В., Бовгира О.В., Франів А.В., Соловйов М.В.// Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених і студентів «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS, Дніпропетровськ, 2015: С. 195–197.

20. First principles study of vibrational properties of $In_xTl_{1-x}I$ substitutional solid soltions/ Franiv A.V., Kashuba A.I. // VII Int. Conf. Young Sci. "LOW Temp. Phys. " Kharkiv, 2016: P. 175.

21. Photoluminescence studies of $In_xTl_{1-x}I$/ Kashuba A.I., Semkiv I.V., Bovgyra O.V., Franiv A.V.// Int. Conf. sudents young sci. teor. and exp. phys. "Heureka," Lviv, 2017: P. B1.

22. Birefringence of $In_xTl_{1-x}I$ solid solutions/ Kashuba A.I., Franiv A.V., Brezvin R.S., Bovgyra O.V., Apunevych S.V.// IX Int. Conf. "TOPICAL Probl. Semicond. PHYSICS," Truskavets, 2016: P. 54–55.

Анотація

Кашуба А.І. Трансформація енергетичних зон та оптичних параметрів твердих розчинів заміщення галогенідів індію і талію. – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10. – фізика напівпровідників і діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2017.

Робота присвячена систематичному експериментальному і теоретичному дослідженню структурних, електронних, оптичних та механічних властивостей твердих розчинів заміщення галогенідів індію і талію.

Монокристалічні тверді розчини $In_xTl_{1-x}I$ ($x = 0.4$-0.9) було успішно синтезовано вертикальним методом Бриджмана-Стокбаргера. Вперше проведено розрахунки зонної структури на основі теорії функціонала щільності та обговорюються особливості дисперсії енергетичних рівнів. Також досліджується походження валентної зони та зони провідності.

Отримано залежність відносного лінійного розширення кристалів $In_xTl_{1-x}I$ (T = 300-520 K). Виходячи з цього, знайдено температурну залежність коефіцієнта теплового розширення α. Вивчено залежність двопроменезаломлення Δn_i від температури та концентрації компонента TlI в твердому розчині.

Вивчені еластичні властивості твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$. Розраховано теоретично модуль Юнга, зсуву та стиснення. Аналізується залежність пружних властивостей твердого розчину $In_xTl_{1-x}I$ від компонентного складу ($0.375 \leq x \leq 1$). Швидкість поширення звуку в досліджених зразках досліджено експериментально. Отримані дані використовуються для розрахунку пружної постійної C_{22}.

Особливості спектрів фотопровідності для різних кристалографічних напрямків обговорювалися з урахуванням анізотропії хімічних зв'язків. Представлено результати дослідження фотолюмінесценції та спектрів збудження твердого розчину $In_{0.5}Tl_{0.5}I$.

Ключові слова: спектри фотопровідності, розрахунки зонної структури, зона провідності, екситон, релаксація, двопроменезаломлення, фотолюмінесценція, відносне лінійне видовження, тверді розчини заміщення, пружні константи, ультразвукові хвилі.

Аннотация

Кашуба А.И. Трансформация энергетических зон и оптических параметров твердых растворов замещения галогенидов индия и таллия.– Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10. - физика полупроводников и диэлектриков.– Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2017.

Работа посвящена систематическому экспериментальному и теоретическому исследованию структурных, электронных, оптических и механических свойств твердых растворов замещения галогенидов индия и таллия.

Монокристаллические твердые растворы $In_xTl_{1-x}I$ ($x = 0.4$-0.9) успешно синтезированы вертикальным методом Бриджмана-Стокбаргера. Впервые проведены расчеты зонной структуры на основе теории функционала плотности и обсуждаются особенности дисперсии энергетических уровней. Также исследуется происхождение валентной зоны и зоны проводимости.

Получена зависимость относительного линейного расширения кристаллов $In_xTl_{1-x}I$ (T = 300-520 K). Исходя из этого, найдено температурную зависимость коэффициента теплового расширения α. Изучена зависимость двулучепреломления Δn_i от температуры и концентрации компонента TlI в твердом растворе.

Изучены упругие свойства твердых растворов замещения $In_xTl_{1-x}I$. Вычислено теоретически модуль Юнга, сдвига и сжатия. Анализируется зависимость упругих свойств твердых растворов $In_xTl_{1-x}I$ от содержания x ($0.375 \leq x \leq 1$). Скорость распространения звука в исследуемых образцах изучается экспериментально. Полученные данные используются для расчета коэффициента упругости C_{22}.

Особенности спектров фотопроводимости для различных кристаллографических направлений обсуждались с учетом анизотропии химических связей. Представлены результаты исследования фотолюминесценции и спектров возбуждения твердого раствора $In_{0.5}Tl_{0.5}I$.

Ключевые слова: спектры фотопроводимости, расчеты зонной структуры, зона проводимости, экситоны, релаксация, двулучепреломления, фотолюминесценция, относительное линейное удлинение, твердые растворы замещения, упругие константы, ультразвуковые волны.

Abstract

Kashuba A.I. Transformation of electronic energy structures and optical parameters of substitutional solid solutions of halides indium and thallium. – Manuscript.

Thesis for degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences by speciality 01.04.10. – Physics of semiconductors and dielectrics. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2017.

The thesis is devoted to the systematic experimental and first principles investigation of structural, electronic, optical and mechanical properties of $In_xTl_{1-x}I$ substitution solid solutions.

A series of $In_xTl_{1-x}I$ ($x = 0.4 – 0.9$) single crystalline solid state alloys were successfully synthesized by the vertical Bridgman- Stockbarger method. For the first time the density functional theory based band structure calculations are performed and features of the band energy dispersion are discussed. Also the origin of the principal valence and conduction bands is explored.

The dependence of relative linear expansion of $In_xTl_{1-x}I$ crystals (T = 300–520 K) has been obtained. Based on this, the temperature dependence of thermal-expansion coefficient α has been found. Dependence of birefringence Δn_i on temperature and concentration of the TlI component in the solid solution has been studied.

Elastic properties of substitutional solid solutions $In_xTl_{1-x}I$ have been studied. The corresponding Young modulus, shear modulus, and compression modulus are calculated theoretically. The dependence of the elastic properties of the $In_xTl_{1-x}I$ solid solution on the content x within the interval $0.375 \leq x \leq 1$ is analyzed. The velocity of sound propagation in examined specimens is studied experimentally. The obtained data are used to calculate the elastic coefficient C_{22}.

Features of the photoconductivity spectra for different crystallographic directions have been discussed with taking into account the chemical bonds anisotropy. Excitation and emission spectra of the photoluminescence of synthesized $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ solid solution are measured and analyzed.

Key words: photoconductivity spectra, DFT band structure calculations, conduction band, exciton, relaxation, photoluminescence, birefringence, relative linear elongation, substitutional solid solutions, elastic constants, ultrasonic waves.

Підписано до друку 16.11.17. Формат 60х84/16.
Папір друк. Друк на різогр. Умовн. друк. арк. 1.0.
Наклад 100 прим.

Львівський національний університет імені Івана Франка.
вул. Університетська, 1, м. Львів, 79000.
Свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготівників
і розповсюджувачів видавничої продукції.
Серія ДК №3059 від 13.12.2007 р.