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

> Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису

Кашуба Андрій Іванович

УДК 538.915, 535.552, 538.958

ДИСЕРТАЦІЯ

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

01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків

10 Природничі науки

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

А.І. Кашуба

(підпис)

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

Львів-2017

АНОТАЦІЯ

Кашуба А.І. Трансформація енергетичних зон та оптичних параметрів твердих розчинів заміщення галогенідів індію і талію. – Кваліфікаційна наукова праця на правах рукопису.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук (доктора філософії) за спеціальністю 01.04.10 «Фізика напівпровідників і діелектриків» (105 – Прикладна фізика та наноматеріали). – 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.

Монокристали галогенідів важких металів, таких як TlBr-TlI та TlCl-TlBr, представляють інтерес з можливістю застосування в інфрачервоній оптиці, тоді як TlCl та TlCl-TlBr використовуються у випромінювачах світлодіодів Черенкова. Передбачається, що кращими для практичного застосувань, у широкому діапазоні енергій, мають стати монокристали з різним вмістом катіонів InI-TlI (від $E_g = 2.01$ eB для InI до $E_g = 2.84$ eB для TlI). Також InI-TlI є перспективними для застосування у широкому спектральному діапазоні - від видимого діапазону до IЧ- області. Названі сполуки можна розглядати як певний клас бінарних напівпровідникових сполук, що мають перспективні оптичні параметри. Наприклад, спостерігається посилена увага до вивчення фізичних властивостей кристалічних напівпровідникових сполук A^{III}B^{VII}, включаючи бінарні шаруваті кристали.

Традиційні кристали з важкими катіонами, такі як TlI та Tl-In-I, можуть служити підходящими моделюючими кристалами, а також для пошуку нових кристалів. Вони мають рідкісне співіснування іонних та ковалентних хімічних зв'язків, які визначають величезну анізотропію ефективних мас і рухливості носіїв. З цих причин можна очікувати, що зростання відповідних твердокристалічних сплавів може бути перспективним для розробки принципово нових матеріалів з співіснуванням локально невпорядкованих структур. Цей факт

є також відповідальним за їх дуже багатообіцяючі фотоіндуковані особливості та дефектні структурні перетворення.

Монокристалічні тверді розчини $In_x Tl_{1-x}I$ (*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. Приводиться порівняння експериментальної енергетичної щілини, отриманої з оптичної фотопровідності, з теоретичною розрахованою. Проаналізовано суттєву роль локалізованих дефектів та екситонів у формуванні крайової фотопровідності. Обговорюється зв'язок між кристалічною структурою та фотопровідністю досліджуваних матеріалів. Також досліджується походження валентної зони та провідності. спектрів Особливості фотопровідності різних зони для кристалографічних напрямків обговорювалися з урахуванням анізотропії хімічних зв'язків.

Наводяться результати дослідження оптичних властивостей твердих розчинів $\ln_x Tl_{1-x}I$ в межах концентрації $0.4 \le x \le 0.9$. Отримано залежність відносного лінійного розширення кристалів $\ln_x Tl_{1-x}I$ (T = 300-520 K). Виходячи з цього, знайдено температурну залежність коефіцієнта теплового розширення α . Вивчено залежність двопроменезаломлення Δn_i від температури та концентрації компонента TII в твердому розчині. У рамках методу псевдопотенціалу теоретично вивчено динаміку зміни параметрів електронної підсистеми у твердих розчинах заміщення $\ln_x Tl_{1-x}I$.

Наведено розподіл густини станів та парціальних внесків окремих орбіталей у зонну структуру. Описано нелінійний характер концентраційної залежності ширини забороненої зони. Розраховано залежність ширини забороненої зони від компонентного складу In_xTl_{1-x}I. Результати розрахунків добре узгоджуються з експериментальними даними.

За допомогою співвідношення Крамерса-Кроніга визначено дійсну (ε_1) та уявну (ε_2) діелектричних констант шаруватих твердих розчинів заміщення $\ln_x Tl_{1-x}I$ для різної поляризації світла в широкому енергетичному діапазонні (0-15 еВ).

Проведено симетрійний аналіз фононних спектрів кристалів твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$ в області концентрацій $0.4 \le x \le 0.9$ при кімнатній температурі (T = 293 K). Представлено класифікацію основних фононних мод кристалу. З'ясовані правила відбору для спектрів комбінаційного розсіяння та інфрачервоних спектрів кристалів твердих розчинів. Приведено теоретично розраховані спектри комбінаційного розсіювання для зразка $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ та ідентифіковано максимуми їх положення. Приводяться результати дослідження пружних властивостей твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$.

Теоретично розраховано значення модуля Юнга, модуля зсуву та об'ємного модуля пружності. Аналізується залежність зміни пружних властивостей від компонентного складу твердого розчину $In_xTl_{1-x}I$ в межах концентрації $0.375 \le x \le 1$. Експериментально досліджено швидкість поширення звуку в досліджуваних зразках на основі значень яких розраховано пружну константу C₂₂. Наведено порівняння теоретичних та експериментальних значень, які добре узгоджуються.

Представлено результати дослідження фотолюмінесценції та спектрів збудження новосинтезованого твердого розчину $In_xTl_{1-x}I$ в області концентрацій x = 0.5. Виявлено дві широкі смуги випромінювання при 1.54 і 2.28 еВ. Встановлено температурну залежність і часи загасання цих смуг випромінювання. Встановлено, що край оптичного поглинання формується переважно з міжкатіонних переходів. Подано припущення про можливі механізми формування смуг 1.54 еВ та 2.28 еВ. Також представлено спектри збудження на довжинах хвиль 570 та 800 нм.

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

ABSTRACT

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

Thesis for the Candidate of Physics and Mathematics Sciences Degree (Doctor of Philosophy), specialty 01.04.10 – physics of semiconductors and dielectrics (105 – Applied Physics and Nanomaterials). – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2017.

The work 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.

Single crystals of heavy metal halogenides like TlBr - TlI and TlCl - TlBr are of interest for applications in infrared optics, whereas TlCl and TlCl - TlBr are used in Cherenkov-light detector radiators. A better opportunity to manage in wide energy range the band gap E_g for practical applications exists with varying the cationic content of InI - TlI (from $E_g = 2.01$ eV for InI to $E_g = 2.84$ eV for TlI). The latter content InI - TlI is also perspective for applications in the wide spectral range – from visible to IR regions. The titled compounds may be considered as a particular class of binary semiconducting compounds possessing promising optical parameters. For example, there is observed an enhanced attention to the study of physical properties of the crystalline semiconductor compounds $A^{III}B^{VII}$, including binary layered crystals.

The traditional crystals with heavy cations, like TII and Tl-In-I, may serve as the suitable modeling crystals and as those for the search and design of novel crystals. They possess a rare coexistence of the ionic and covalence chemical bonds which define a huge anisotropy of the effective masses and carrier mobility. Following these reason one can expect that growth of the corresponding solid crystalline state alloys may be perspective for the design of principally new materials with coexistence the long-range-ordered and locally disordered structures. This fact is also responsible for their very promising photo-induced features and defect-induced phase transitions.

A series of $In_x Tl_{1-x}I$ (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. Comparison with the experimental energy gap E_g obtained from the optical photoconductivity is discussed. An essential role of the localized defects and excitons in formation of the edge photoconductivity is analyzed. Relation between the crystal structure and photoconductivity of the materials studied is discussed. Also the origin of the principal valence and conduction bands is explored. Features of the photoconductivity spectra for different crystallographic directions have been discussed with taking into account the chemical bonds anisotropy.

Results of studying the optical properties of $In_xTl_{1-x}I$ solid solutions in the concentration domain of $0.4 \le x \le 0.9$ are presented. 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 TII component in the solid solution has been studied.

The dynamics of the parameters of the electron subsystem in substitutional solid solutions $In_xTl_{1-x}I$ has been studied theoretically making use of the pseudopotential method. As it is revealed the band gap width with *x*-composition changes nonlineary and can be described by the quadratic dependence. Correlations between the band dispersion, valence electron mobility, and charge density distribution are outlined. The origin of the different bands is defined and the total density of states is calculated. The theoretical results are in a good agreement with experimental data.

According to Kramers-Kronig method there have been determined the optical functions of the multilayer $In_xTl_{1-x}I$ for the different light polarizations in a broad energy range (0 – 15 eV).

Symmetrical analysis of the phonon spectra of substitutional solid solutions $In_xTl_{1-x}I$ ($0.4 \le x \le 0.9$) at room temperature (T = 293 K) are present. Classification of the main phonon modes of crystal carried out. Clarified selection rules for Raman

spectra and infrared spectra. Positions of Raman lines and their intensities were described and the assignment of lines was given.

The studies of the elastic properties substitutional solid solutions $In_xTl_{1-x}I$ are presented. The elastic properties are studied for in the generalized gradient approximation of the density-functional formalism. The elastic constants of solid solutions $In_xTl_{1-x}I$ (0.375 $\leq x \leq 1$) were determined and their concentration dependence was built up. The wave velocities necessary for completing of elastic coefficients have been measured for substitutional solid solutions of $In_xTl_{1-x}I$. On this basis the elastic coefficient C_{22} for investigated crystals has been calculated. The theoretical results are in a good agreement with experimental data.

Excitation and emission spectra of the photoluminescence of synthesized $In_xTl_{1-x}I$ (x = 0.5) solid solution are measured and analyzed. Temperature dependence and time decay of the emission bands are established. Two broad emission peaks at 1.54 and 2.28 eV are observed and the mechanism of their formation is proposed. Optical absorption edge is found to appear predominantly due intercation transitions. Photoluminescence excitation spectra are presented for wavelengths of 570 and 800 nm.

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

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

 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.

 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. 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. 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. — Т. 8, № 1. — с. 1010-1-1010–5.

5. 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, $N_{2} 4. - P. 026-030.$

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

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, No 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. - № и 201702658; заявл. 21.03.2017; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

19. Франів А.В., Кашуба А.І.. Швидкість поширення звуку в твердих розчинах заміщення $In_xTl_{1-x}I$. Міжнародна конфренція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика," Львів, 2017: с. С5.

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

21. Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В., Футей О.В., Пружні властивості твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$. Міжнародна Конфренція Студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика," Львів, 2017: с. СЗ.

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

	стор.
ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ	14
ВСТУП	15
РОЗДІЛ 1. БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТІВг _{1-х} І _х ,	TICl _{1-x} Br _x ,
InBr _{1-x} I _x та In _x Tl _{1-x} I (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)	21
1.1. Кристалічна структура TlBr _{1-x} I _x , TlCl _{1-x} Br _x та In _x Tl _{1-x} I	21
1.1.1. Кристалічна структура та діаграми стану TlBr _{1-x} I _x , TlCl _{1-x} Br _x	21
1.1.2. Кристалічна структура та діаграми стану InI, TlI та $In_x Tl_{1-x}I$	24
1.2. Зонно-енергетичні діаграми галогенідів індію та талію	27
1.2.1. Зонно-енергетична діаграма InI	27
1.2.2. Зонно-енергетична діаграма ТІІ	29
1.2.3. Зонно-енергетична діаграма $In_x Tl_{1-x}I$	31
1.3. Оптичні властивості TlBr _{1-x} I _x , TlCl _{1-x} Br _x , InBr _x I _{1-x} та In _x Tl _{1-x} I	34
1.3.1. Оптичні властивості $TlBr_{1-x}I_x$, $TlCl_{1-x}Br_x$, $InBr_xI_{1-x}$	34
1.3.2. Оптичні властивості $In_x Tl_{1-x}I$	38
Висновки до розділу 1	42
РОЗДІЛ 2. МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	43
2.1. Синтез і вирощування кристалів $In_x Tl_{1-x}I$	43
2.2. Структурні дослідження	46
2.3. Розрахунок зонно-енергетичних діаграм In _x Tl _{1-x} I	49
2.3.1. Розрахунок розподілу електронної густини	53

2.4. Дослідження фононних спектрів	54
2.5. Лінійне термічне розширення	56
2.6. Оптичні дослідження	58
2.6.1. Край фундаментального поглинання	58
2.6.2. Методика дослідження фотопровідності	59
2.6.3. Методика вимірювання дисперсійних та температурних змін показни	ка
двопроменезаломлення	60
2.6.4. Методика розрахунку сил осциляторів $In_x Tl_{1-x}I$	62
2.7. Дослідження пружних властивостей та швидкості поширення звуку	63
Висновки до розділу 2	66
РОЗДІЛ З. ТРАНСФОРМАЦІЯ КРИСТАЛО - СТРУКТУРНИХ ТА ЗОІ	HHO -
ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕНН	R
$In_xTl_{1-x}I$	67
3.1. Структура досліджуваних кристалів	67
3.1.1. Результати рентгено-структурних досліджень кристалівIn _x Tl _{1-x} I	69
3.2. Зонно-енергетична структура твердих розчинів заміщення In _x Tl _{1-x} I	77
3.2.1. Зонна структура твердих розчинів заміщення In _x Tl _{1-x} I	79
3.2.2. Розподіл щільності електронних станівкристалів $In_x Tl_{1-x}I$	85
3.2.3. Концентраційна залежність ширини забороненої зони	86
3.3. Фононний спектр твердих розчинів заміщення In _x Tl _{1-x} I	91
3.4. Нелінійний перетворювач середнього IV діапазону на основі $In_x Tl_{1-x}I$	96

РОЗДІЛ 4. ВПЛИВ КВАЗІМЕТАЛІЗАЦІЇ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСІВСЬК	ИХ
ЩІЛИН НА ОПТИЧНІ, ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ	
ХАРАКТЕРИСТЕРИСТИКИ ТРЗ In _x Tl _{1-x} I	102
4.1. Оптичні властивості твердих розчинів заміщення In _x Tl _{1-x} I	102
4.1.1. Фотопровідність твердих розчинів заміщення In _x Tl _{1-x} I	102
4.1.2. Фотолюмінесценція	112
4.1.3. Розрахунки оптичних констант	118
4.1.4. Сили осциляторів	121
4.2. Двопроменезаломлення	124
4.2.1. Температурні залежності двопроменезаломлення	126
4.3. Механічні властивості твердих розчинів заміщення In _x Tl _{1-x} I	128
4.3.1. Швидкість поширення акустичних хвиль	128
4.3.2. Пружні константи	130
4.3.3. Відносне лінійне видовження	134
4.3.4. Калориметричні дослідження	136
Висновки до розділу 4	140
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	142
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	144
ДОДАТОК А. СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ Т	Ά
ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ	157

ПЕРЕЛІК УМОВНИХ СКОРОЧЕНЬ

- ТРЗ твердий розчин заміщення
- ДПЗ двопроменезаломлення
- ІЧ інфрачервоний
- ФЛ фотолюмінесценція
- ДТА диференційний термічний аналіз
- ФЕП фотоелектронний помножувач
- DFT теорія функціонала електронної густини
- GGA наближення узагальненого градієнта
- LDA наближення локальної густини

ВСТУП

Актуальність теми. 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 Е_g, механічних фотоелектричних характеристик, a спектральної області та також рекомбінаційного випромінювання. Ці особливості роблять можливим створення на їх основі чутливих у видимій і ближній інфрачервоній (ІЧ) області спектра фотоприймачі, нелінійно-оптичні перетворювачі i інші пристрої. Використовувати їх в якості активних лазерних матеріалів зі змінною довжиною хвилі генерації, 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 $A^{3}B^{7}$ є трикомпонентна система $In_{x}Tl_{1-x}I$ 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 $A^{2}B^{7}$ та $A^{3}B^{6}$ (PbI₂, CdI₂, HgI₂, 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 $In_{x}Tl_{1-x}I$, а саме бінарному йодиді талію авторами [1] при температурі T > 451 K було встановлено існування фазового переходу 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 фотоелектричних характеристик, спектральної розширення), залежності показників заломлення та двопроменезаломлення (ДПЗ) в залежності від компонентного складу ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$. Виключення складають опубліковані раніше роботи [2-12]. В роботах [8, 13] були опубліковані результати досліджень спектрів відбивання та поглинання в екситонній області однак в дуже вузькому інтервалі зміни складу ТРЗ. В [9] була зроблена спроба визначити характер поведінки ширини забороненої зони змішаних кристалів від складу по положенню їх краю поглинання, але оскільки вимірювання проводилися на недосконалих тонких плівках, то результати виявилися суперечливими.

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 наукової тематики фізичного факультету. Виконання роботи безпосередньо пов'язано з такими держбюджетними темами Львівського національного університету:

- Фе-108П "Механізми трансформації оптичної індикатриси в кристалічних фероїках та напівпровідникових кристалах типу A₄BX₆", номер державної реєстрації 0112U001273 (01.01.2011 – 31.12.2013 р.).
- Фе-07Ф "Взаємодія іонізуючого випромінювання із нанокомпозитами на основі наночастинок диспергованих у діелектричні матриці", номер державної реєстрації 0115U003251 (01.01.2015 – 31.12.2017 р.).

 Фз-53Ф "Нові матеріали функціональної електроніки на основі напівпровідникових та діелектричних кристалів груп A₄BX₆ та A₂BX₄", номер державної реєстрації 0117U001231 (01.01.2017-31.12.2018 р.).

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи – 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 досліджень є тверді розчини заміщення галогенідів індію і талію, а **предметом дослідження** – структура, оптичні, енергетичні та механічні властивості кристалів TP3 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 та інтерференційно-поляризаційні методи, методику зонних розрахунків, спектроскопію фотолюмінесценції (ФЛ).

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

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 $In_x Tl_{1-x}I$ 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 i Tl) є квазіметалічними, а внутрішарові зв'язки (In (Tl) − I) є іонно-ковалентними.
- Виявлено структурні перетворення в ТРЗ In_xTl_{1-x}I (0.4 ≤ x ≤ 0.6), які зумовлені фазовими перетвореннями у нано- або мікрокристалах TII, 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. Вони пропонують 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 CO₂- 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 грунтуються 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 [14] є одноосібною. У працях, опублікованих дисертантом у співавторстві, внесок дисертанта переважаючий або еквівалентний до часток інших співавторів. Зокрема, автор безпосередньо синтезував і вирощував кристали [15–18], монтував і вдосконалював обладнання і окремі вузли установок [19, 20], готував експерименти [21–23], проводив дослідження термічних, електрофізичних і оптичних властивостей кристалів і обробляв результати відповідних вимірювань [24–30], а також виконував розрахунки [20, 31–33]. 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 дисертаційної роботи опубліковано в 22 працях, у тому числі 7 статтях у міжнародних та вітчизняних реферованих журналах,14 тезах доповідей на наукових конференціях та 1 патенті на корисну модель.

Структура та обсяг дисертації. 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.

РОЗДІЛ 1

БУДОВА ТА ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ ТІВ $r_{1-x}I_x$, ТІС $l_{1-x}Br_x$, InB $r_{1-x}I_x$ та In $_x$ T l_{1-x} I (ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД)

1.1. Кристалічна структура $TlBr_{1-x}I_x$, $TlCl_{1-x}Br_x$ та $In_xTl_{1-x}I$

1.1.1. Кристалічна структура та діаграми стану TlBr_{1-x}I_x, TlCl_{1-x}Br_x

До елементів III групи належать: Бор (В), Алюміній (Al), Галій (Ga), Індій (In) та Талій (Tl). Вони мають мало стабільних ізотопів, що характерно для атомів з непарними порядковими номерами, якими є представники даної групи. В основному стані вони мають один неспарений електрон, а в збудженому – три неспарених електрони, що беруть участь в утворенні трьох ковалентних зв'язків.

Властивості бору дуже відрізняються від інших елементів підгрупи, оскільки він єдиний неметал в даній групі, хімічно інертний, утворює ковалентні зв'язки. У атомів алюмінію з'являються вакантні d - орбіталі, зростає радіус атома, тому координаційне число збільшується до шести (та вище).

Для сполук із елементів III групи найбільш характерний ступінь окиснення +3. У ряду В – Al – Ga – In – Tl стійкість таких сполук зменшується, а стійкість сполук зі ступенем окиснення +1, навпаки, збільшується. Найбільш подібними є елементами III групи є Ga, In та Tl в яких знижується стійкість вищого ступеня окиснення +3 і підвищується стійкість ступеня окиснення +1. Проте для Ga найхарактернішими є сполуки зі ступенем окиснення +3, для In ступінь окиснення +3 є стійкішим, ніж +1, а для Tl стійкість обох цих ступенів окиснення приблизно однакова. Однак для Ga температура плавлення становить 29,78 °C, що обмежує його практичне застосування при кімнатній температурі, на відміну від In та Tl в яких температура плавлення 156,78 та 303,6 °C відповідно. Саме тому було обрано для дослідження найбільш стійкі сполуки III групи, а саме In та Tl. Утворення твердих розчинів заміщення із бінарних сполук галогенідів індію (I) і талію (I) з катіонним заміщенням є можливе тільки для сполук In_xTl_{1-x}I. Дослідження крайніх бінарних сполук галогенідів індію і талію розпочалось в першій половині XX століття. Через певний період увагу дослідників привернули тверді розчини на основі простих сполук. Дана цікавість обумовлена можливістю виокремити необхідні властивості, притаманні двом різним бінарним сполукам, в одному кристалі.

Тверді розчини галогенідів талію TlBr_{1-x}I_x та TlCl_{1-x}Br_xмають застосування в інфрачервоній техніці, в волоконно-оптичних світловодах та деяких акустичних приладах [34]. Сполуки TlBr_{1-x}I_x і TlCl_{1-x}Br_x, отримуються із бінарних сполук TlBr, TlCl та TlI (див. рис. 1.1). Основні структурні параметри бінарних сполук приведені в таблиці1.



Рис. 1.1. Фазова діаграма стану системи TlI–TlBr (1) та TlCl-TlBr (2) за даними авторів [35].

Таблиця 1

Структурні параметри бінарних сполук галогенідів індію і талію

Сполуки	Літ.	a, Å	b, Å	c, Å	Густина,	Просторова	Структурний
	дані				г/см ³	група	тип решітки
InI	[36,	4.673	12.781	4.909	5.37	Стст	TlI, oS8, 63
	37]						
TlI	[38]	5.264	4.587	12.92	7.05	Стст	TlI, oS8, 63
							451 K

TlI	[39,	4.211	4.211	4.211	7.37	Pm-3m	CsCl, cP2, 221
	40]						
InCl	[41]	4.242	12.32	4.689	4.07	Стст	InCl, oS8, 40
InCl	[41]	12.373	12.373	12.373	4.22	P2 ₁ 3	InCl, cP64, 198
							390 K

З рисунку 1.1 бачимо, що йодид і бромід талію необмежено розчинні в рідкому і твердому стані. Бромид і йодид талію утворюють безперервний ряд твердих розчинів, які плавляться при більш низькій температурі, ніж вихідні компоненти. При вмісті TII 58 мас. % маємо мінімальну температуру плавлення 411,7 °C. Таким чином, діаграма стану системи TlBr - TlI показує якісно виражену точку мінімуму, склад якої узгоджується з даними О. Смакули [42].

Як показано на рисинку 1.1, хлорид і бромид талію також необмежено розчинні один в одному в рідкому і твердому стані. Тверді розчини плавляться при більш низькій температурі, ніж вихідні компоненти. На діаграмі стану є область з мінімальною температурою плавлення. Так для 45% (по масі) бромиду талію температура плавлення рівна 418 – 420 °C, причому температури солідусу і ліквідусу дуже близькі. Це свідчить про те, що діаграма стану системи хлорид - бромид талію має точку мінімуму. Аналіз діаграми стану для складів 25 - 35% (по масі) бромиду талію показав, що точка мінімуму (приблизно 70% по масі TlCl) температури плавлення становить - 418 °C. Проте діаграма стану системи TlCl - TlBr немає чітко вираженої точки мінімуму [43].

Компоненти TlBr, TlCl і твердий розчин TlCl_{1-x}Br_x має кубічну об'ємноцентровану решітку CsCl типу. Зміна кристалографічної a - осі в залежності від компонентного складу приведена на рисунку 1.2.



Рис. 1.2. Концентраційна залежність експериментальних (суцільна лінія) і теоретичних (пунктирна лінія) параметрів решітки TlBr_{1-x}I_x [44]. Теоретичні параметри решітки розраховано згідно правила Вегарда.

1.1.2. Кристалічна структура та діаграми стану InI, TII та In_xTl_{1-x}I

У роботах [37, 45] було показано, що монойодид індію кристалізується в орторомбічній гратці просторової групи D_{2h}^{17} (*Cmcm*). На рисунку 1.3 приведена кристалічна будова та діаграма стану InI. Як бачимо елементарна комірка побудована на чотирьох формульних одиницях InI.



Рис. 1.3. Розташування атомів в елементарній комірці (1) та діаграма стану [46] (2) InI (Іп – світлі йони, І – темні йони).

В роботі [2] показано, що шари в сполуці формуються особливо, а саме йони Іп знаходяться ззовні шару, в той час як йони І розміщуються в середині шарів. В площині шару лежать дві кристалографічні осі *a* і *c* кут між якими 90°, а вісь *b* перпендикулярна площини (*ac*).

Згідно діаграмі стану системи Tl - I (див. рис. 1.4) існує дві модифікації для TlI: вище температури 178 °C знаходиться фаза β - TlI кубічної сингонії, структурний тип CsCl, яка в результаті поліморфного перетворення нижче температури 178 °C переходить в фазу α - TlI ромбічної сингонії (табл. 2).



Рис. 1.4. Діаграма стану системи Tl - I.

Таблиця 2

Фізико-хімічні властивості йодиду одновалентного талію [43, 47, 48]

Стан, колір	Сингонія	Просторова	Параметри решітки		Структурний	
		група	a, Å	b, Å	c, Å	тип
β – TlI,	Кубічна	$Pm3m(O_h^{-1})$	4.211	-	-	CsCl, вище
червоний						178 °C
$\alpha - TII$,	Ромбічна	$Cmcm(D_{2h}^{17})$	5.252	4.582	12.920	Власний,
жовтий						нижче
						178 °C

Утворення твердих розчинів заміщення $In_x Tl_{1-x}I$ відбувається в наслідок заміщення йонів індію на йони талію у вузлах ґратки. Авторами [49] було досліджено діаграму стану системи TlI – InI, методом диференціальноготермічного аналізу (див. рис. 1.5).



Рис. 1.5. Діаграма стану системи TlI – InI [49].

В роботі [2, 13] вказано, що на основі розрахунків кристалографічних параметрів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ у діапазоні 0.2 < x < 1.0 можна отримати ряд твердих розчинів заміщенні із плавною неперервною зміною параметрів орторомбічної (D_{2h}^{17}) гратки. Параметри кристалічної ґратки та об'єм елементарної комірки плавно змінюються і їхня концентраційна залежність описується лінійною залежністю. Також вказано, що функція V(x) є лінійною і монотонною в області 1.0 > x > 0.2, що може вказувати на відсутність структурних фазових переходів (першого роду) в твердому розчині.

Проте, як показано на рисунку 1.5 твердий розчин заміщення $In_x Tl_{1-x}I$ існує тільки в межах концентрації $0.3 \le x \le 1.0$. Утворення твердого розчину заміщення

можливе при температурі вищій за 351 °С. В межах концентрації $0.0 \le x \le 0.3$ твердий розчин не утворюється, а існує тільки суміш бінарних сполук InI та TII.

1.2. Зонно-енергетичні діаграми галогенідів індію та талію

1.2.1. Зонно-енергетична діаграма InI

Для кращого розуміння процесів, які відбуваються в кристалічному напівпровіднику важливим є дослідження зонної структури та густини станів в основному стані та при дії на нього тиску чи інших фізичних чинників. Одні із перших спроб встановити зонну структуру InI кристалу приведені в роботах [50, 51].

Методика розрахунків зонної структури детально описана у роботах [52, 53]. На рисунку 1.6 приведено зонно-енергетичні діаграми шаруватого InI кристалу в основному стані та під тиском. Важливою особливістю вищевказаних результатів є той факт, що автори [50, 54] не проводили розрахунки на експериментальних значеннях параметрів елементарної комірки, а проводили їхню оптимізацію. Тобто знаходили мінімум повної енергії в залежності від об'єму елементарної комірки кристала.



Рис. 1.6. Зонно-енергетична діаграми InI в основному стані [50] (1) та під тиском: а – 0 Гпа (пунктирні лінії); б – 16 ГПа (суцільні лінії) [54] (2).

Результати роботи [54] апроксимувались рівнянням стану третього порядку Бірча-Мурнагана [55] на основі якого отримано рівноважні величини: мінімум повної енергії E₀, об'єм V₀ (об'єм елементарної комірки при якому повна енергія мінімальна), об'ємний модуль стиску B₀ та його похідну по тиску.

Автори вказують, що певна переоцінка теоретично отриманих параметрів *a*, *b* і *c* гратки зумовлена нехтуванням нульових коливань та завищенням величини енергії зв'язку у межах формалізму апроксимації локальної густини.

Виявлено, що внаслідок зближення іонів при деформації ґратки зростає дисперсія електронних зон у *k*-просторі та зменшується ширина забороненої щілини. Основним висновком роботи [54] можна вважати припущення, що при тиску 16 ГПа відбувається металізації зв'язків In-In вздовж кристалічної осі *c*. Також величина прямої забороненої щілини зменшується одночасно із скороченням міжкатіонної відстані. Розгляд густини станів (див. рис. 1.7) підтверджує вищевказані припущення авторів.



Рис. 1.7. Розподіл повної густини станів та парціальних внесків окремих орбіталей у зонну структуру InI: а) нормальні умови, б) під тиском 16 ГПа [54].

Інтерес до шаруватих бінарних сполук існує і на даний момент про, що свідчать ряд нових робіт із дослідження дефектності зразків [56, 57]. На рисунку 1.8 приведено основні структурні типи для яких проводились розрахунки. Розрахунки повної енергії кристалів проводились самоузгоджено в межах теорії функціонала густини (DFT). Для опису обмінно-кореляційного потенціалу було використано метод узагальненої градієнтної апроксимації (GGA). Представлення цього потенціалу наведені у вигляді Пердью–Бурке–Ернзергофа (PBE) [58–60]. В роботі [57] залежності від структурного типу аналізується вплив тиску на кристал InI. Авторами вказується, що при дії тиску 17 ГПа на кристал InI структурного типу Р4/*nmm* він переходить в *Стст* [58].



Рис. 1.8. Структурні типи InI: а – ТІІ тип, b – Р4/nmm, с – СsCl тип [57].

1.2.2. Зонно-енергетична діаграма ТІІ

Дещо схожі дослідження зонної структури були проведені і для бінарної сполуки TlI в роботах [54, 61, 62]. Авторами роботи [61] представлено результати розрахунку зонно-енергетичної діаграми та густини станів для основного стану TlI (див. рис. 1.9).



Рис. 1.9. Зонно-енергетична діаграма та густина станів ТІІ [61].

Дещо новіші роботи [54, 61, 62] пов'язані із встановленням впливу тичку на поведінку енергетичних зон та можливих структурних перетворень. В роботі [54] приведено розраховану зонно-енергетичну діаграму йодиду талію у кубічній структурі після фазового переходу. З розгляду діаграми (рис. 1.10) випливає, що на відміну від InI у кристалі TII перехід у металічний стан відбувається після фазового переходу у структурний тип CsCl. Граничні тиски переходів у металічний стан для TII – 14 ГПа [54].



Рис. 1.10. Зонно-енергетична діаграма TlI у кубічній структурі CsCl типу під тиском: 0.5 ГПа (пунктирні лінії), 14 ГПа (суцільні лінії)[54].

Важливим результатом для апробації теоретичних розрахунків є їхнє співставлення із експериментальними результатами. В роботі [62] аналізується вплив тиску на TlI та як змінюються параметри решітки з тиском та відстань між ними, вказується про можливі структурні перетворення (*Стет* та *Pm3m*).

1.2.3. Зонно-енергетична діаграма In_xTl_{1-x}I

Дослідження зонної структури ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ розпочалось нещодавно. Перші повідомлення про зонно-енергетичну структуру $In_xTl_{1-x}I$ з'явились в роботі [9]. Зокрема автори приводять зонно-енергетичну діаграму та густину станів для ТРЗ $In_{0,5}Tl_{0,5}I$ (див. рис. 1.11). Розрахунки повної енергії кристалів проводились самоузгоджено в межах теорії функціонала густини (DFT), в наближені віртуального кристалу (не виявився ефективним) та LDA. Важливою особливістю даної роботи [9] є те, що автори проводили розрахунки на теоретично отриманих параметрах решітки, згідно правила Вегарда.



(1)



Рис. 1.11. Зонно-енергетична діаграма (1) та густина станів (2) ТРЗ In_{0,5}Tl_{0,5}I представлена в роботі [9].

В роботі також представлено концентраційну залежність ширини забороненої зони (рис. 1.12). За даною залежністю бачимо, що в ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$, при концентрації x = 0.3 відбувається зміна прямої на непряму щілину.

Також представлено величину стріли прогину для прямого та непрямого переходу, які порівнюють із експериментально отриманою [9].



Рис. 1.12. Концентраційна залежність ширини забороненої зони ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ [9].

В новішій роботі [12] приведено дещо подібні розрахунки, однак відмінність полягає в положенні найменшої забороненої щілини (рис. 1.13). В роботі [9] бачимо її положення поза високо симетричними точками, а в роботі [12] на високо симетричній точці Q. Також, варто відмітити, що авторами [12] було не виявлено непрямого переходу.



Рис. 1.13. Зонно-енергетична діаграма (1) та концентраційна залежність ширини забороненої зони ТРЗ In_{0.5}Tl_{0.5}I [12] (квадратики – результат розрахунку,

трикутники- з використанням оператора "scissor").

1.3. Оптичні властивості TlBr_{1-x}I_x, TlCl_{1-x}Br_x, InBr_xI_{1-x} та In_xTl_{1-x}I

1.3.1. Оптичні властивості TlBr_{1-x}I_x, TlCl_{1-x}Br_x, InBr_xI_{1-x}

Однією із найважливіших властивостей будь-якої речовини є оптичні властивості. Тверді розчини заміщення $TlBr_{1-x}I_x$, $TlCl_{1-x}Br_x$, $InBr_{1-x}I_x$ та $In_xTl_{1-x}I_x$ досліджувались із 70-х років минулого століття.

На даний час детально вивчені властивості $\text{TlBr}_{1-x}I_x$, $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$ та $\text{InBr}_{1-x}I_x$, зокрема перші роботи К. Такахеї та К. Кобаяші [63] пов'язані із дослідженням спектру відбивання TP3 $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$, а група науковців К. Хейдріха та інших [44] також в 1977 році розпочали роботу над дослідженням $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$, а також $\text{TlBr}_{1-x}I_x$. Дещо пізніше Л.Г. Григорьєвим та іншими [34, 64] було продовжено дослідження оптичних властивостей $\text{TlCl}_{1-x}\text{Br}_x$ та $\text{TlBr}_{1-x}I_x$. В роботах [65, 66] М. Йошіда та інші провели одні з перших дослідження TP3 $\text{InBr}_{1-x}I_x$.

На рисунку 1.14 приведено залежність краю фундаментального поглинання ТРЗ TlBr_{1-x}I_x при температурі 300 К. Дана залежність показує зсув краю фундаментального поглинання в область низьких енергій з ростом концентрації Tll.



Рис. 1.14. Край фундаментального поглинання твердого розчину $TlBr_xI_{1-x}(1)$ та $TlCl_xBr_{1-x}(2)$, T = 300 K [34, 64].

Аналогічна залежність спостерігається і для ТРЗ TlCl_{1-x}Br_x (див. рис. 1.14), в яких край фундаментального поглинання також зміщується в сторону низьких енергій із ростом TlBr компоненти. Дослідження спектрів люмінесценції показують аналогічний хід залежності положення максимуму від концентрації TlI та TlBr в TlBr_{1-x}I_x та TlCl_{1-x}Br_x відповідно (див рис. 1.15).



Рис. 1.15. Спектри рентгенолюмінесценції TlBr_{1-x}I_x T = 80 K (1) та TlCl_{1-x}Br_x T = 85 K (2) [34, 64].

На рисунку 1.16 показано концентраційна залежність енергії, яка відповідає коефіцієнту поглинання К=50см⁻¹. В роботі [34] відмінність концентраційної залежності від лінійного ходу (прогин вниз) пояснюють із можливістю формування агрегатів домішкових центрів та із можливістю формування нової кристалічної структури.

Також важливою є спектральна залежність коефіцієнта заломлення від довжини хвилі яка була вивчена для $TlCl_{1-x}Br_x$ в роботі [63] при різних концентраціях та різних температурах. В таблиці 3 представлено концентраційна залежність коефіцієнта заломлення від температури та можливий робочий діапазон досліджуваних зразків. Як бачимо зростання TlCl компоненти зменшує

величину показника заломлення в усій ділянці спектру. Також, приведено результати досліджень спектрів відбивання та краю фундаментального поглинання твердих розчинів InBr_xI_{1-x}, які представлені на рисунку 1.17.



Рис. 1.16. Залежність енергії від концентрації Вг в TlCl та І в TlBr [34].

Таблиця 3

Залежність коефіцієнта заломлення від температури та концентрації TICI в TP3 TICI_{1-x}Br_x [66]

Концентрація	Т, К	n _o	Межі застосування (мкм)
TlCl (%)			
100	40	2.186	0.390~0.640
100	80	2.188	0.390~0.635
100	300	2.146	0.390~0.635
68	40	2.228	0.450~0.640
68	300	2.186	0.410~0.630
44	40	2.260	0.435~0.630
44	300	2.220	0.425~0.630
----	-----	-------	-------------
23	40	2.293	0.455~0.610
23	80	2.292	0.460~0.605
23	300	2.250	0.435~0.625
0	40	2.320	0.450~0.625
0	300	2.273	0.440~0.640



Рис. 1.17. Спектри відбивання та край фундаментального поглинання твердого розчину $InBr_xI_{1-x}$, T = 2 K [66].

Як бачимо зростання концентрації InBr в $InBr_xI_{1-x}$ призводить до зсуву спектрів в сторону більших енергій. Характерною відмінністю для даного твердого розчину є той факт, що в ньому присутня пряма та непряма щілини (див. рис. 1.18).

В роботі [66] також представлено рівняння залежності прямої (1.1) та непрямої (1.2) щілини від концентрації InBr (x) в ТРЗ InBr_xI_{1-x}.

$$E_d(x) = 2.02 - 0.09x + 0.40x^2 \tag{1.1}$$

$$E_i(x) = 2.07 - 0.04x + 0.10x^2 \tag{1.2}$$



Рис. 1.18. Концентраційна залежність прямої та непрямої забороненої щілини для InBr_xI_{1-x} [42].

1.3.2. Оптичні властивості In_xTl_{1-x}I

Що стосується досліджень ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ то перші спроби належать науковцям Львівського національного університету імені Івана Франка. В їхніх роботах було ретельно досліджено спектри поглинання [8, 67, 68], ІЧ-спектри [3, 6], СКР [3, 4, 7], та перші спроби із встановлення зонно-енергетичних діаграм [9].

Результати досліджень спектрів поглинання світла області фундаментального краю ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ викладені в роботах [2, 66]. На рисунку 1.19 наведено спектри крайового поглинання світла ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$. Зростання TII – компоненти в ТРЗ призводить до зсуву в короткохвильову сторону.

Аналогічно як і для крайніх бінарних сполук InI та TII [45, 69] в TP3 $In_x Tl_{1-x}I$ спостерігається незначне зростання коефіцієнта поглинання в максимумі екситонної смуги.



Дослідження спектрів люмінесценції ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ показали такі характерні особливості ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ в залежності від компонентного складу InI: зсув спектра люмінесценції зі збільшенням TII в сторону вищих енергій; розмиття структури спектра; інтегральної інтенсивності смуг люмінесценції змінюється не монотонно (див. рис. 1.20).

Зокрема, слід відзначити, що дослідження спектрів люмінесценції проводилось тільки на тонких плівках та в області краю фундаментального поглинання. Тобто невідомими залишаються люмінесцентні властивості ТРЗ In_xTl_{1-x}I в широкому спектральному діапазоні та їхня температурна поведінка.

В останніх роботах [11, 70] вказувалось, що ТРЗ In_xTl_{1-x}I можна використовувати в якості датчиків іонізаційного випромінювання, тому дослідження люмінесцентних властивостей є дуже важливим з точки зору можливого практичного їх застосування.



Рис. 1.20. Спектри екситонної люмінесценції ТРЗ In_xTl_{1-x}I при поляризованому Е **||** *с* зона-зонному збудженні і різних температурах (на вставках зображено температурні залежності смуг люмінесценції вільних C₀ та локалізованих I_n екситонів).

В роботі [10] авторами було досліджено спектри комбінаційного розсіювання ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ (x = 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.7) (див. рис. 1.21) та з використанням теоретико-групового аналізу встановлено наступні рівняння характерів вібраційних представлень:

$$\Gamma_{v} = 2A_{g} + 2B_{1g} + 2B_{3g} + 2B_{1u} + 2B_{2u} + 2B_{3u}$$

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

$$\Gamma_{\text{опт}} = 2A_g + 2B_{1g} + 2B_{3g} + B_{1u} + B_{2u} + B_{3u}$$



Рис. 1.21. Спектри комбінаційного розсіювання ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$, де суцільна лінія -Е||c, а пунктирна - Е||a|[10].

Висновки до розділу 1

Наведено загальні відомості про типову структуру відомих на сьогодні бінарних сполук за умов кімнатної температури, зокрема InI, TII, InCl, TICl, InBr та TlBr. Проаналізовано діаграми стану добре відомих твердих розчинів TlBr_{1-x}I_x та TlCl_{1-x}Br_x та умови їх утворення. Наведено основні кристалографічні параметри бінарних сполук та залежність параметрів решітки від компонентного складу для твердих розчинів. Розглядаються, також, діаграми стану бінарних сполук InI, TII та твердих розчинів на їх основі $In_xTl_{1-x}I$. 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 та TII. Проаналізовано зонну структуру твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$. 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 твердих розчинів $TlBr_{1-x}I_x$, $TlCl_{1-x}Br_x$, $InBr_xI_{1-x}$ 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 твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$, натомість наведено відомі результати для примітивної комірки. Аналізується залежність ширини забороненої зони від компонентного складу.

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

РОЗДІЛ 2

МЕТОДИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Синтез і вирощування кристалів In_xTl_{1-x}I

В якості вихідної сировини для вирощування кристалів $In_x Tl_{1-x}I$ (складу $0.4 \le x \le 0.9$) застосовувались бінарні монокристалічні сполуки TlI і InI (чистотою 98.9% ОСЧ-ХЧ), які були взяті в еквімолярних співвідношеннях, та попередньо очищені за традиційною методикою (зонної перекристалізації) до високого ступеня чистоти.

Підготовлена таким чином шихта поміщалась в кварцові ампули (Ø 12 – 18 мм) та здійснювалась відкачка за допомогою форвакуумної помпи із азотною пасткою до залишкового тиску р ~ 10^{-3} мм. рт. ст.. При попередньому синтезі вихідної шихти температуру підтримували вищою за температуру плавлення більш високотемпературної компоненти (T = 723 K) приблизно одну добу. Після синтезу проводилась зонна очистка отриманої системи $\ln_x Tl_{1-x}I$ з метою перекристалізації та отримання більшого ступеня чистоти та гомогенності зразка.

Кристали $In_x Tl_{1-x}I$ вирощували за методом Бріджмена–Стокбаргера з гостроконічної ампули у вертикальній печі із градієнтом температури $\Delta T/\Delta l \sim 1^{\circ}C/MM$ (Рис. 1). В процесі росту ампулу опускали крізь зону кристалізації із підібраною експериментально швидкістю $v \sim 3$ мм/год..

При температурі вирощування T = $450^{\circ\circ}$ C для складу системи In_{0.4}Tl_{0.6}I по мірі зростання в системі вмісту компоненти InI температура росту зменшувалась до T = $430 \,^{\circ}$ C для складу In_{0.9}Tl_{0.1}I. При даних технологічних режимах ріст тривав приблизно *t* ~ 48 годин.



Рис. 2.1. Схема установки для вирощування кристалівза методикою Бріджмена– Стокбаргера: 1 – розплав - розчин; 2 – плоский фронт кристалізації; 3 – кристал; 4 – вихідна синтезована шихта; 5 – ніхромовий резистивний нагрівнач.

З метою проведення термічного відпалу отриманої системи $In_{0.4}Tl_{0.6}I$ (T = 190 °C), а для $In_{0.9}Tl_{0.1}I$ (T = 130 °C) ампулу витримували на цих температурах ще добу [17, 18].

Встановлено, що отримані кристали $In_xTl_{1-x}I$ є твердими розчинами заміщення (TP3) як і вихідні компонент InI та TII мають шарувату структуру з двома шарами сендвічного типу в елементарній комірці та чотирма формульними одиницями в ній. Шари орієнтовані перпендикулярно до кристалографічної **b** - осі і можуть сколюватись вздовж даної осі, тобто вона є площиною стійкості в цій системі.

Кристалографічна структура твердих розчинів $In_x Tl_{1-x}I$ належить до просторової групи симетрії типу *Стст* з різними напрямки *a* і *c*, які лежать в площині шару.

На рисунку 2.2 подано типовий вигляд вирощених кристалів In_xTl_{1-x}I та їхні свіжі сколи.















x = 0,5

x = 0,4



2.2. Структурні дослідження

Дослідження дифракції Х- променів і визначення параметрів гратки, координаті атомів, об'єму елементарної комірки, густини зразків 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 STADIP" (див. рис. 2.3). Усі структурні параметри було одержано при кімнатній температурі. Також нами додатково використовувався системний блок із програмою керування WinXPOW [15, 18, 71].



Рис. 2.3. Блок-схема комплексу "STOE Transmission Diffractometer System STADIP": 1 – високовольтний автоматичний генератор Seifert ID3003; 2 – джерело йонізуючого випромінювання; 3 – гоніометр; 4 – лінійний позиційночутливий детектор; 5 – підсилювач; 6 – комп'ютер.

Для проведення вимірювань необхідно було отримати порошки досліджуваних зразків із монокристалів. Тому одержані монокристали розтирали в агатовій ступці до порошкового стану [18]. Пізніше з допомогою спеціальної лопатки порошки поміщались в форму-таблетку де їх запресовували скляною пластиною. Одержану таблетку з порошком поміщали в кювету та закривали її захисною кришкою.

Методика дослідження базується на наступних положеннях. Джерелом випромінювального пучка $K_{\alpha 1}$ слугувала рентгенівська трубка STOE C-TECH (Cuанод, потужність P = 2,2 кВт, розмір фокальної плями $0,4 \times 12 \text{ мм}^2$). Пучок променів фокусувався за допомогою (111)-кристала-монохроматора Ge (типу Йоганна – див. елемент *B* на рис. 2.4). Після проходження крізь полікристалічний зразок (елемент *C*) пучок потрапляв на спеціальну плівку для реєстрування Xпроменів (елемент *E*), яка була вставлена в півкруглу касету. Геометрія камери побудована таким чином, що при певному вигині кристала-монохроматора 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. Особливість камери Гін'є полягає в тому, що можна досліджувати одночасно чотири зразки, один з яких, як правило, – це еталонна речовина.



Рис. 2.4. Оптична схема камери Гін'є: *А* – фокус Х- трубки; *В* – монохроматор; *С* – зразок; *D* – слід від первинного пучка на плівці *E*.

Завдяки тому, що дифраговані промені фокусуються в камері Гін'є час експозиції відносно невеликий. Зменшення фону пов'язане із можливістю зйомки зразків у вакуумі. Дана особливість дозволяє проводити реєстрацію відбивань, починаючи з 1°. Великі кола гоніометра 2 θ дають можливість вимірювати досить широкий діапазон кутів дифракції (2°–136°), які дають якісні дифракційні картини.

З допомогою лінійного позиційно-чутливого детектора PSD (діапазон 5,5– 7,0 2 θ і мінімальний крок 0,005°), після зняття дифракційної картини, одержану картину передають на комп'ютер для подальшої обробки. З допомогою логарифмування відношення інтенсивності первинного променя до інтенсивності відбитого променя (тобто, первинного променя після проходження крізь фоновий і робочий зразки), одержано експериментальні лінійні коефіцієнтів поглинання. За допомогою стандартів NIST SRM 640b (Si) і NIST SRM 676 (Al₂O₃) [72] було проведено повірку всієї апаратури.

З порівняння профілів дифрактограм зразків поміж собою та з еталонами було проведено фазовий аналіз. В якості еталонних профілів використовували дифрактограми відомих сполук, а також теоретично розраховані дифрактограми [71]. Обробка експериментальних дифракційних масивів проводилась на основі пакету програм STOE WinXPOW і PowderCell (версія 2.3) [71].

З одержаних експериментальних масивів і структурних моделей проводили розрахунки теоретичних інтенсивностей, а також координати атомів, параметри комірки та ізотропні температурні параметри атомів за використанням метода Рітвельда.

Розрахунок проводився з використанням програми FullProf.2k (версія 4.40) [73], а також програмного пакету WinPLOTR [74]. Дана методика дозволила отримати параметри елементарної комірки та простежити їхню концентраційну динаміку зміни, визначити густину зразків, а також встановити положення координат атомів в елементарній комірці.

2.3. Розрахунок зонно-енергетичних діаграм $In_x Tl_{1-x}I$

Знання кількісних параметрів зонної структури кристалу необхідне для розуміння характеру хімічного зв'язку, механізмів фазових переходів, природи переходів в області краю фундаментального поглинання в досліджуваній сполуці.

Під енергетичною зонною структурою розуміють зв'язок між енергією та імпульсом носіїв в твердому тілі. Якщо для електронів у вакуумі енергія $E = \hbar^2 k^2 / 2m$, то встановлення закону дисперсії E(k) в кристалі є завданням зонної теорії кристалів.

Кристал, що знаходиться в основному стані, може бути описаний за допомогою рівняння Шредінгера, в якому враховані рух всіх електронів, всіх ядер та всі взаємодії між ними. Ця задача практично не розв'язується, тому роблять наступні припущення:

- масивні ядра не встигають у своєму русі за неперервною зміною електронного розподілу у просторі. Тому виділяють окремі частини рівняння Шредінгера для ядер та для електронів;
- рух всіх електронів можна представити у вигляді сукупності рухів окремих електронів, кожний з яких рухається в ефективному полі всіх інших електронів та ядер. В результаті електронна хвильова функція може бути представлена через хвильові функції окремих електронів ψ_i;
- вигляд хвильової функції електронної підсистеми задається слетерівським детермінантом, який враховує принцип Паулі.

Крім того, потенціал, що діє на електрон в кристалі, повинен володіти періодичністю кристалу:

$$V(\boldsymbol{r} + \boldsymbol{t}_{\nu}) = V(\boldsymbol{r}), \tag{4}$$

де t_v – вектор трансляції (радіус-вектор v - го вузла гратки).

Для трансляції t_v одноелектронна хвильова функція ψзадовольняє так званій теоремі Блоха:

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \mathbf{e}^{ikr} U_k(\mathbf{r}). \tag{6}$$

Таким чином, хвильова функція електрона в кристалі є плоскою хвилею, модульованою періодичним множником.

Для розв'язку рівняння Шредінгера:

$$\left(\widehat{H} - E\right)\psi_k(\mathbf{r}) = 0 \tag{7}$$

на практиці вибирають деяку сукупність пробних функцій φ_i , а шукана функція φ_k представляється у вигляді розкладу по φ_i з невідомими коефіцієнтами B_i^k , які треба визначити,

$$\psi_k(\mathbf{r}) = \sum_i B_i^k \varphi_i(\mathbf{r}). \tag{8}$$

Підставляючи (8) в (7), помножуючи зліва на φ_i^* та інтегруючи по всьому простору, дістаємо систему рівнянь для B_i^k :

$$\sum_{\mathbf{u}} (H_{ij} - E\delta_{ij}) B_i^{\mathbf{k}} = 0, \qquad (9)$$

де

$$H_{ij} = \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) \widehat{H} \varphi_i(\mathbf{r}) d^3 r,$$

$$\delta_{ij} = \int \varphi_j^*(\mathbf{r}) \varphi_i(\mathbf{r}) d^3 r.$$
(10)

Необхідною і достатньою умовою існування ненульових розв'язків системи лінійних однорідних рівнянь (9) є перетворення визначника системи в нуль:

$$det \left| H_{ij} - E\delta_{ij} \right| = 0. \tag{11}$$

Рівняння (2.8) називається секулярним, а детермінант, що входить в це рівняння — секулярним детермінантом. Рівняння (11) виконується лише для певних значень E, якіїє шуканими величинами $E(\mathbf{k})$. Підставляючи їх в (9), визначають коефіцієнти B_i^k , а по них – $\varphi_k(\mathbf{r})$.

Згідно з [58, 75] властивості основного стану взаємодіючої електронної системи в зовнішньому полі визначаються ефективним одноелектронним

наближенням, у якому енергія основного стану системи електронів у зовнішньому потенціалі V_{ext}, який включає поле ядер, записується як функціонал електронної густини ρ(r):

$$E(\rho) = T(\rho) + \frac{1}{2} \iint \frac{e^2 \rho(r) \rho(r')}{|r - r'|} d^3 r d^3 r' + E_{xc}(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) d^3 r, \quad (12)$$

де $T(\rho)$ – кінетична енергія, другий доданок – кулонівська взаємодії електронів між собою, $E_{xc}(\rho)$ – обмінно-кореляційна енергія. При точному значенні $\rho(\mathbf{r})$ повна енергія мінімальна і дорівнює енергії основного стану:

$$\delta\left\{E(\rho) - \mu \int \rho(r) \, d^3r\right\} = 0 \tag{13}$$

за умови, що число електронів незмінне:

$$N(\boldsymbol{\rho}) = \int \boldsymbol{\rho}(\boldsymbol{r}) \, \boldsymbol{d}^3 \boldsymbol{r} = \boldsymbol{N}. \tag{14}$$

Варіаційну похідну від $T(\rho)$ замінимо оператором кінетичної енергії:

$$\frac{\delta T(\rho)}{\delta \rho} = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2.$$
(15)

Варіаційний розв'язок рівняння (13) можна отримати шляхом самоузгодженого розв'язку [59] набору одночастинкових рівнянь:

$$\left(-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_i(r) + \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' + \mu_{xc}(\rho)\right)\psi_{nk} = E_{nk}\psi_{nk},\tag{16}$$

де E_{nk} — множники Лагранжа, що формують спектр енергій одночастинкових станів, $\mu_{xc}(\rho)$ — обмінно-кореляційний потенціал однорідного електронного газу, електронна густина:

$$\rho(r) = \sum_{n=1}^{N} |\psi_{nk}(r)|^2.$$
(17)

В даній роботі використовувались "атомні" одиниці вимірювання: борівський радіус $a_0=0.529177\ 10^{-10}$ см, $m=1,e=1,\hbar=1$.

Ультрам'які псевдопотенціали досягають значно гладкіших (м'якших) псевдохвильових функцій, ніж нормозберігаючі псевдопотенціали [76]. Як наслідок цього, для представлення таких псевдопотенціалів при збереженні точності розрахунків потрібно менший базис плоских хвиль. Рівняння Кона-Шема для ультрам'яких псевдопотенціалів можна записати у вигляді:

$$H|\varphi_i\rangle_R = \varepsilon_i S|\varphi_i\rangle_R,\tag{18}$$

де Н представляється як сума кінетичної енергії і локального потенціалу.

Для визначення зонної структури ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ з перших принципів використано метод нелокального псевдопотенціалу, що зберігає норму.

Методика розрахунку детально описана у роботах [24, 52, 77]. Деталі теорії та головні наближення, використані під час розрахунку, можна узагальнити в наступних пунктах:

- Повну електронну енергію кристалів обчислювали самоузгоджено в наближенні функціонала локальної густини; концентраційний внесок індію становив 0; 0.25; 0.5; 0.625; 0.75; 0.875 та 1.

- Електронні енергії та густини було визначено з рівняння Кона-Шема (18) [78]. Для опису обмінно-кореляційного потенціалу було використано метод узагальненої градієнтної апроксимації (GGA). Представлення цього потенціалу наведені у вигляді Пердью–Бурке–Ернзергофа (PBE) [25].

- Для іонних потенціалів використано ультрам'які псевдопотенціали Вандербільта. Для кореляційного потенціалу застосовано формулу Кеперлі-Алдера та вираз Гелл-Мана-Бракнера у границі високої густини. Розподіл зарядової густини обчислювали методом спеціальних точок із залученням техніки демпфування заряду.

Для кожної кристалічної структури проводили релаксацію позицій іонів на основі розрахованих атомних сил та визначали інтегральне напруження комірки. Збіжність релаксаційної процедури вважалась досягнутою, коли величини сил, які діють на атоми, становили менше за 0.05 eB/Å та об'ємне напруження було

меншим за 0.1 ГПа [75]. Також проводились розрахунки виключно для експериментальних значень параметрів решітки та координат атомів [59].

2.3.1. Розрахунок розподілу електронної густини

За хвильовими функціями валентних станів $\psi_{nk}(\mathbf{r})$, які обчислюються на кожному кроці самоузгодження, можна розраховувати розподіл заряду електронів

$$\rho(\mathbf{r}) = \frac{e}{\Omega} \sum_{n=1}^{N_{vb}} \int_{\Omega} |\psi_{n\mathbf{k}}(\mathbf{r})|^2 d^3 k, \qquad (19)$$

де загальне число валентних зон

$$N_{vb} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha} Z_{\alpha} N_{\alpha}, \qquad (20)$$

 Ω — об'єм зони Брилюена, N_{α} — кількість атомів α -сорту із зарядом Z_{α} в елементарній комірці.

Оскільки пряме обчислення інтеграла в (19) потребує значних комп'ютерних ресурсів, для наближеного розрахунку ρ(r) використано метод спеціальних точок Чеді-Коена [79], які запропонували метод, що дозволяє розраховувати середнє по зоні Брилюена значення функції f(k):

$$\bar{f} = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int_{\Omega} f(\mathbf{k}) d^3 k, \qquad (21)$$

за допомогою так званих спеціальних точок k_i , в яких значення функції f(k) визначають нульовий член розкладу цієї функції в ряд:

$$f(\mathbf{k}) = f_0 + \sum_{m=1}^{\infty} f_m A_m(\mathbf{k}), \qquad (22)$$

тобто

$$f_0 = \sum_{i=1}^n \alpha_i f(\boldsymbol{k}_i), \qquad (23)$$

причому вагові множники α_I та функції $A_m(\mathbf{k})$ повинні задовольняти умови

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_{i} A_{m}(\boldsymbol{k}_{i}) = 0, \qquad m = 1, \dots, N,$$
(24)

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_i = 1. \tag{25}$$

За цих умов $\bar{f} = f_0$ з доброю точністю для великого *N*. Підінтегральна функція $f(\mathbf{k})$ повинна володіти повною симетрією гратки:

$$f(\boldsymbol{k}) = \frac{1}{n_T} \sum_{i=1}^{n_T} \boldsymbol{q}(T_i, \boldsymbol{k}), \qquad (26)$$

де Т_і включає всі операції точкової групи Т, n_T – порядок фактор-групи по підгрупі трансляцій просторової групи, а g(k) – гладка періодична функція хвильового вектора (з періодичністю G_n, G_n – довільний вектор оберненої гратки).

2.4. Дослідження фононних спектрів

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 Брилюена (~ a^{-1}), а фононні спектри першого порядку обмежуються збудженням коливних мод, близьких до центра зони Брилюена. Тому при аналізі фононних спектрів обмежуються Г-точкою (k=0), коли вимагається знання лише точкових груп досліджуваних кристалів.

Моди Г-точки зони Брилюена – це тип фундаментальних нормальних коливань, коли всі конгруентні атоми ґратки зміщуються у фазі. Тому для симетричної класифікації достатньо брати за основу саме примітивну комірку кристала [3, 80, 81].

Знаючи положення атомів в елементарній комірці [15] за допомогою теоретико-групового аналізу було проведено розрахунки характерів вібраційних представлень [15, 31, 82].

Для здійснення теоретико-групової симетрійної класифікації фононних мод за стандартною методикою [83] 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:

$$\chi_{a}(R) = \pm 1 + 2\cos\theta(R). \tag{27}$$

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.

$$\chi_{\nu}(\mathbf{R}) = \mathbf{N}_{\mathbf{R}}(\pm 1 + 2\cos\theta(\mathbf{R})) \tag{28}$$

Як видно, представлення χ_{v} і χ_{a} є звідними. Розклад за характерами незвідних представлень Γ_{i} фактор-групи здійснено за співвідношенням:

$$a_{\nu,i}(R) = \frac{1}{h} \sum_{R} \chi_{\nu}(R) \chi_{i}(R)$$
⁽²⁹⁾

$$a_{a,i}(R) = \frac{1}{h} \sum_{R} \chi_a(R) \chi_i(R), \qquad (30)$$

де, коефіцієнти розкладу $a_{v,i}$ вказують на сукупність і типи усіх фононних мод в тому числі акустичних $a_{a,i}$.

2.5. Лінійне термічне розширення

Дослідження лінійного теплового розширення проводилось за допомогою дилатометра Carl Zeiss Jena [17, 22]. Схему та зображення експериментальної установки приведено на рисунку 2.5.



Рис. 2.5. Блок-схема установки для дилатометричних вимірювань (1) та зовнішній вигляд дилатометра Carl Zeiss Jena (2). Де: 1 – нерухома підставка; 2 – піч; 3 – кварцова підкладка; 4 – зразок; 5 – кварцовий шток; 6 – реєструючий елемент відносного лінійного розширення; 7 - термопара хромель-копель,або хромель-алюмелієва; 8 – вольтметр.

В якості об'єктів дослідження слугували плоско паралельні пластинки, які було отримано сколюванням монокристалу перпендикулярно до кристалографічної b – осі. Для проведення вимірювань, на першому етапі, проводилась перевірка одержаних зразків на оптичну однорідність та залишкові механічні деформації. Дана перевірка проводилась за допомогою аналізу коноскопічних картин, які були одержані з допомогою поляризаційного мікроскопа МИН-8. Температурний діапазон вимірювань становив 310 К до 520 К для твердих розчинів заміщення $In_x Tl_{1-x}I$.

Досліджувані зразки товщини ~0,5 – 2,5 мм поміщали під кварцовий шток. Перед початком вимірювань необхідно було провести належне налаштування та калібрування апаратури. Було проведено вимірювання так званого «власного ходу» кварцової комірки для подальшого врахування цієї систематичної похибки. Залежність відносного видовження $\Delta L/L(T)$ від температури для кварцової комірки приведено на рисунку 2.6.



Рис. 2.6. Залежність коефіцієнта лінійного розширення від температури для еталонного зразка кварцу.

Коли зразок змінює свої розміри, відповідне переміщення за допомогою кварцового штоку передається на датчик. Температуру зразка вимірювали термопарами хромель-копель і хромель-алюмелієва. Температуру підтримували за допомогою регулятора температури з точністю 0.1–0.5 К залежно від діапазону регульованих температур. Точність вимірювання температури складала 0.1–0.5 К [17, 19, 22].

Досліджувані зразки являли собою плоскопаралельні пластинки малої товщини (~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 $In_x Tl_{1-x}I$ було виконано в режимі нагрівання та охолодження.

Коефіцієнт термічного розширення визначався зі співвідношення [84, 85]:

$$\alpha = \frac{1}{l} \left(\frac{\Delta l}{\Delta T} \right)_P \tag{31}$$

де *l* – розмір зразка; *P* – зовнішній тиск.

2.6. Оптичні дослідження

2.6.1. Край фундаментального поглинання

3 використанням оптоволоконного спектрофотометра AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes) досліджено оптичні спектри поглинання A(λ) кристалів в діапазоні довжин хвиль від 400 до 700 нм з кроком 0.5 нм за кімнатної температури та температури рідкого азоту 78 К. На рисунку 2.7 представлено зовнішній вигляд блок-схема установки. Генератором та оптичного випромінювання слугувала імпульсна ксенонова лампа. Діапазон вимірювання даної лампи 220–1100 нм, який цілком достатній для дослідження широкозонних напівпровідників. Порівняльний промінь проходив через пластинку чорного кольору, після чого на її поверхню встановлювали зразок товщиною не більше 0.5 мм [14, 16]. Спостереження проводились паралельно до кристалофізичної **b**осі. Для достовірності результатів дослідження, також проводились на спектральному комплексі СДЛ-1.



Рис. 2.7. Зовнішній вигляд спектрофотометра AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes).

2.6.2. Методика дослідження фотопровідності

Для з'ясування механізму фотопровідності монокристалів $In_x Tl_{1-x}I$ в області краю власного поглинання було використано той факт, що, як показано в [4, 5, 86], для тонких шарів фотопровідників форма спектральної залежності фотоструму добре узгоджується із спектром оптичного поглинання, а для товстих шарів у максимумі поглинання на спектральній залежності фоточутливості існує провал.

Спектри фотопровідності вимірювали на установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-23 і персонального комп'ютера. Для низькотемпературних досліджень зразки поміщали в оптичний кріостат, температуру в якому підтримували з точністю $\pm 0.05 K$ за допомогою кріостатної системи УТРЕКС. Спектральне розділення системи становило 1 см⁻¹. Для вимірювань на грані (передню й задню) кристала наносили кільцеві контакти з In–Ga–Sn евтектики й перевіряли на омічність [87].

2.6.3. Методика вимірювання дисперсійних та температурних змін показника двопроменезаломлення

Спектроскопічний метод дозволяє вивчати дисперсію у широкому спектральному діапазоні, а також проводити точні дослідження температурних змін ДПЗ одночасно у широкій спектральній ділянці [88, 89].

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

$$I = I_o \sin\left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)(n_i - n_j)d,\tag{32}$$

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

$$d(n_i - n_j) = k\lambda, \tag{33}$$

де *k* – порядок інтерференційної смуги.

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

$$\Delta n_i(\lambda, T) = \frac{k\lambda}{d_i(T)} \tag{34}$$

Одним з кращих методів визначення двопроменезаломлення 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.

З використанням системи рівнянь (35) можна визначити k_i порядок *i*-го екстремуму і наступної нумерації усіх інших екстремумів у першому наближенні.

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

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

$$\Delta_{N-1} = (k_1 - N + 2)\lambda_{N-1} \approx (k_1 - N + 1)\lambda_N$$
(35)

Використавши перше рівняння системи (35) та виміряні експериментально значення довжин хвиль екстремумів у спектрі λ_i можна визначити порядки інтерференції за наступною формулою:

$$k_i = \frac{\lambda_{i+1}}{\lambda_{i+1} + \lambda_i} \tag{36}$$

З допомогою рівнянь (35) – (36) можна визначити двопроменезаломлення Δn_i для усіх довжин хвиль λ_i , та побудувати повну криву дисперсії $\Delta n_i(\lambda)$ за температури T = 294 К.

Дослідження в області температур 300–520 К проводили на спеціально виготовленій електронагрівальній пічці, яка містить дві незалежні нагрівальні спіралі які коаксіально розташовані і дзеркальні відбивачі для усунення градієнта температур. Температуру підтримували за допомогою регулятора температури [90] з точністю 0.1–0.5 К залежно від діапазону регульованих температур. Датчиком температури були хромель-копель і хромель-алюмелієва термопари.

Похибки зумовлені вимірюванням товщини становлять $\delta d = \pm 1 \cdot 10^{-2}$ мм. Точність визначення абсолютних величин Δn_i за формулою (15) не перевищує помилки визначення k і становить $\pm 2 \cdot 10^{-4}$. Точність визначення температурних змін Δn_i становить $\delta \Delta n_i(T) = \pm 4 \cdot 10^{-6}$. Під час розрахунків $\Delta n(T)$ враховують температурне розширення зразків. Точність визначення k становить $\delta k = \pm 3$ [32, 91].

2.6.4. Методика розрахунку сил осциляторів In_xTl_{1-x}I

Дисперсійне співвідношень Крамерса-Кроніга можуть бути сформульовані для великої кількості фізичних систем, для яких комплексна функція описує лінійний відгук системи на зовнішню взаємодію. Прикладом таких функцій є комплексна діелектрична проникність:

$$\hat{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \tag{37}$$

Оптичні функції поглинання і відбивання дозволяють вивчати дійсну ε_l та уявну ε_2 частину діелектричної функції. В уявну частину $\varepsilon_2(\omega)$ дають внески два види електронних збуджень: внутрішньозонні ($\varepsilon_2^f(\omega)$) і міжзонні ($\varepsilon_2^b(\omega)$). Внутрішньозоні збудження проявляються при малих енергіях фотонів; їх частоти в найпростіших випадках описуються теорією Друде-Лоренца. Міжзонний внесок в $\varepsilon_2(\omega)$, який при обробці експериментальних даних слід отримувати шляхом віднімання від ε_2 внутрішнього внеску, пов'язаний із структурою основного і збудженого електронних станів і при умові спрощення задачі шляхом введення ряду наближень $\varepsilon_2^b(\omega)$ може бути розрахований, виходячи із результатів зонного розрахунку. Таким спрощенням є одноелектронне наближення для розрахунку енергії збуджень, дипольне наближення в обчисленні інтенсивності переходів, а також врахування лише прямих, тобто з збереженням k - вектора, переходів із зайнятих на віртуальні стани. В цих умовах вираз для $\varepsilon_2^b(\omega)$ має вигляд:

$$\varepsilon_{2}^{b}(\omega) = \frac{4\pi^{2}e^{2}\hbar^{2}}{3m\omega^{2}} \sum_{i} \sum_{j} \int_{3E} \frac{2}{(2\pi)^{3}} \left| P_{ij}(k) \right|^{2} \delta \left[E_{j}(k) - E_{i}(k) - \hbar\omega \right] dk.$$
(38)

де $E_{j}(k)$ і $E_{i}(k)$ - відповідно енергії віртуальних і зайнятих станів, $\hbar \omega$ - енергія фотона, а $P_{ij}(k)$ - матричний елемент переходу:

$$P_{ij}(k) = \frac{1}{i\Omega_{cell}} \int_{\Omega_{cell}} \psi_i^*(k,r) \nabla \psi_j(k,r) dr, \qquad (39)$$

де Ω_{cell} - об'єм елементарної комірки, $\psi_i(k,r)$ і $\psi_j(k,r)$ - одно електронні хвильові функції. В більшості випадків матричний елемент переходу вважають постійним, тоді коли:

$$\varepsilon_2^b(\omega) = \frac{1}{\omega^2} \sum_i \sum_j \int_{3\mathcal{E}} dk \delta \left[E_j(k) - E_i(k) - \hbar \omega \right], \tag{40}$$

де $\sum_{i} \sum_{j} \int_{3E} dk \delta [E_{j}(k) - E_{i}(k) - \hbar \omega]$ називають міжзонною (приведеною) густиною станів.

Вимірянні спектри відбивання та обчисленні діелектричні функції дають все ж таки інтегральні криві, що узагальнюють висновок усіх переходів. Зрозуміло, що в нашому випадку, коли спостерігається така велика кількість близько розміщених осциляторів, внесок деяких переходів може бути замаскований. Дуже часто інтегральні спектри R і ε_2 відтворюють за моделлю N симетричних лоренцівських осциляторів з великим числом підгоночних параметрів. Для кожного осцилятора вводять три параметри: енергія максимуму E_i , півширина H_i та сила осцилятора f_i [20].

Розділити спостережувану залежність на складові та визначити їх основні параметри за допомогою діаграмної техніки Арганда [92] без підгоночних параметрів [93]. Цей метод основується на тому, що для симетричного лоренцівського осцилятора залежність $\varepsilon_2 = f(\varepsilon_1)$ має вигляд майже ідеального кола, причому координати радіуса і центра кола визначають три шукані параметри осцилятора (E_i , H_i , f_i).

2.7. Дослідження пружних властивостей та швидкості поширення звуку

Пружні властивості твердих тіл мають важливе значення як для фундаментальних досліджень так і для практичного застосування. Вони

визначаються шляхом міжатомних сил, що діють на атоми, коли вони зміщені з положень рівноваги. Метод псевдопотенціалу дозволяє проводити розрахунки повної енергії для довільних кристалічних структур. Таким чином ми можемо деформувати отриману рівноважну структуру, визначити повну енергію кристала, і з отриманих результатів встановити пружні константи. Пружні константи є пропорційні до коефіцієнта другого порядку у поліноміальному розкладі повної енергії, як функції параметра деформації δ (22). При розрахунках враховувались тільки малі деформації, які не виходять за межу пружності кристала.

$$E(V,\delta) = E(V_0,0) + V_0(\tau_1\delta + \frac{C_{11}}{2}\delta^2)$$

$$E(V,\delta) = E(V_0,0) + V_0(\tau_2\delta + \frac{C_{22}}{2}\delta^2)$$

$$E(V,\delta) = E(V_0,0) + V_0\left(\tau_3\delta + \frac{C_{33}}{2}\delta^2\right)$$

$$E(V,\delta) = E(V_0,0) + V_0(2\tau_4\delta + 2C_{44}\delta^2)$$

$$E(V,\delta) = E(V_0,0) + V_0(2\tau_5\delta + 2C_{55}\delta^2)$$

$$E(V,\delta) = E(V_0,0) + V_0[(\tau_1 - \tau_2)\delta + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{22} - 2C_{12})\delta^2]$$

$$E(V,\delta) = E(V_0,0) + V_0[(\tau_1 - \tau_3)\delta + \frac{1}{2}(C_{11} + C_{33} - 2C_{13})\delta^2]$$

$$E(V,\delta) = E(V_0,0) + V_0[(\tau_2 - \tau_3)\delta + \frac{1}{2}(C_{22} + C_{33} - 2C_{23})\delta^2]$$
(41)

Під впливом таких деформацій симетрія гратки залишається орторомбічною, проте змінюється об'єм комірки. Знаючи повну енергію кристалу і її зміну при дії деформації δ можна визначити дев'ять пружних констант (рис. 2.8). Пружні константи C₁₂, C₁₃, C₂₃ визначаються як лінійна комбінація уже отриманих констант.



Рис. 2.8. Компоненти напружень σ_{ii} на гранях одиничного куба.

Експериментальні дослідження швидкості поширення звуку в ТРЗ In_xTl_{1-x}I проводилось з використанням ультразвукового методу, відомого як метод Пападакіса [94, 95]. В основі даного методу покладено визначення часу за який звукова хвиля пройде від п'єзоперетворювача до грані кристала і повернеться назад. Розрахунок швидкості здійснювався за співвідношенням:

$$\vartheta = 2Nfl \tag{42}$$

де *N* – різниця номерів двох суміщених відбитих імпульсів, *f* – частота синхронізації, *l* – розмір кристала вздовж напрямку поширення хвилі.

Даний метод є достатньо точним, оскільки його чутливість до змін швидкості становить порядку 10⁻⁵ – 10⁻⁶ від величини самої швидкості [95]. Частота генерації сигналу становила 10 МГц, а діаметр п'єзоперетворювача складав ~ 3 мм. При таких умовах поправка до абсолютної величини швидкості, обумовленої дифракційними ефектами, не перевищувала 2% [95].

Висновки до розділу 2

Використовуючи композиційний метод отримання твердих розчинів заміщення з бінарних кристалічних сполук 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 приблизно 10*10*30 мм, із задовільною оптичною якістю.

Для опису трансформації кристалічної решітки ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$, а саме: визначення параметрів елементарної комірки, координат атомів і просторової групи симетрії проаналізована методика дифракції Х-променів на спектральному комплексі "STOE Transmission Diffractometer System STADI P". Оцінку складу речовини, якості та дефектного стану поверхні, а також оптико-поляризаційні дослідження структурної однорідності, монокристалічного стану та оптичної якості запропоновано провести з використанням електронного та оптичного мікроскопів.

Розглянуто експериментальні методики вивчення термічних змін структури та фізичних властивостей кристалів – лінійного термічного розширення, пружних властивостей та швидкості поширення звуку, абсолютних значень ПЗ, дисперсії ДПЗ та анізотропії фотопровідності.

Реалізовано апаратурно та вдосконалено низку методів оптичних досліджень монокристалів, пов'язаних з вимірюванням оптичного поглинання в широкому спектральному діапазоні (близькому ультрафіолеті, видимій та ІЧ області), визначенням краю фундаментального поглинання, абсолютних значень ПЗ і дисперсії ДПЗ, а також дослідженням люмінесцентних властивостей.

РОЗДІЛ З

ТРАНСФОРМАЦІЯ КРИСТАЛО-СТРУКТУРНИХ ТА ЗОННО-ЕНЕРГЕТИЧНИХ ПАРАМЕТРІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ЗАМІЩЕННЯ In_xTl_{1-x}I

3.1. Структурні досліджених кристалів

Бінарні сполуки TII та InI кристалізуються в ромбічній решітці просторової групи D_{2h}^{17} (*Cmcm* (63)). Структура обох бінарних компонент TP3 є шаруватою з двома шарами в елементарній комірці і чотирма формульними одиниць в ній. Шари орієнтовані перпендикулярно кристалографічної осі *b*. Параметри ґратки залежать від складу твердого розчину [67]. У шарах, в місцях з'єднання I - I відношення іонних радіусів до довжини зв'язку злегка зменшується (радіус іона I становить 2,20 Å).



Рис. 3.1. Основний хімічний зв'язок відстані І-І в структурі сполук ТІІ і ІпІ.

Можна спостерігати неперервну зміну параметрів решітки за відсутності структурних фазових перетворень. Крім того, якщо заміщуються аніонні параметри решітки (наприклад, InI_xBr_{1-x} i TII_xBr_{1-x}) ширина забороненої зони -

 $E_g(x)$ змінюється в межах від 0.05 – 0.1 eB, тоді як в синтезованих твердих розчинах $In_xTl_{1-x}I$ очікується, що ширина забороненої зони буде на порядок вищою. Зокрема, край фундаментального поглинання знаходиться в межах E_g =2.01 eB для чистого бінарного InI та E_g =2.9 eB для TII [4]. У зв'язку з цим, дослідження оптичних властивостей поблизу краю фундаментального поглинання $In_xTl_{1-x}I$ не позбавлені актуальності для з'ясування фізичних процесів та механізмів, пов'язаних з локалізованими дефектами та структурними особливостями даних зразків.

Уздовж кристалографічного напрямку *a* та *c* структура ланцюжка іонів визначається катіонною компонентою. Як показано на рисунку 2 в такій структурі можна очікувати утворення основного стану дипольного моменту відмінною від нуля. Тобто, можна припустити, що число дефектів в області міжшарового вандер-ваальсівського зв'язку має збільшуватися під час відхилень від ідеального компонентного складу сполук ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$.



Рис. 3.2. Представлення гофрованих квазіметалічних ланцюжків для основних катіонів в структурі кристалів TlI або InI.

3.1.1. Результати рентгено-структурних досліджень кристалівIn_xTl_{1-x}I

Першочерговим завданням роботи викристалізувалися детальні дослідження кристалічної структури для всіх вирощених ТРЗ In_xTl_{1-x}I з використанням рентгенівських променів на порошку (XRPD дифракції) і методу Рітвельда.

Кристалічна структура модифікованого йодиду талію вперше була досліджена в роботі [96]: власний тип структури, Z=4, oS8, орторомбічна решітка, просторова група *Стст, a* = 4.57, *b* = 12.92, *c* = 5.24 Å. Кристалічна структура йодиду індію (І) була встановлена в [36, 37]: ІпІ, структура типу ТІІ, Z=4, символ Пірсона oS8, орторомбічна решітка, просторова група *Стст, a* = 4.763, *b* = 12.781, *c* = 4.909 Å. Дослідження ІпІ під високим тиском було виконано в роботі [51]. Дослідження системи сполук твердих розчинів заміщення InI-ТІІ на момент виконання дисертаційної роботи в літературі були відсутні.

Слід зауважити, що найменш можливий вміст індію у вирощених зразках ізоструктурної просторової групи *Стст* $In_xTl_{1-x}I$ становить x = 0.3. Всі досліджувані зразки — однофазні. Це було встановлено за допомогою рентгенівської дифракції (методом XRD). На рисунку 3.3 представлено картини дифракції рентгенівських променів на досліджуваних зразках.










Рис. 3.3. Спостережувані і розраховані рентгенограми для In_xTl_{1-x}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). Де 1 - InI, 2 – In_{0.9}Tl_{0.1}I, 3 -

 $In_{0.8}Tl_{0.2}I, 4 - In_{0.7}Tl_{0.3}I, 5 - In_{0.6}Tl_{0.4}I, 6 - In_{0.5}Tl_{0.5}I, 7 - In_{0.4}Tl_{0.6}I, 8 - In_{0.3}Tl_{0.7}I.$

Як видно з рисунку 3.3 формування неперервного твердого розчину T1I замішення між InI i можливе оскільки обидві сполуки (InI) та низькотемпературна модифікація TII) є ізоструктурними. Заміна атомів In на більші атоми T1 призводить збільшення параметрів комірки ДО В кристалографічних b та c напрямках та зменшення в напрямку a (таблиця 4, рис. 3.4), з загальним збільшенням об'єму елементарної комірки. Цікаво відзначити, що протилежна залежність має місце для діапазону значень 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 перетворення поблизу стехіометричного складу InTII₂. Тобто при концентрації x < 0.3 відбувається перебудова кристалічної гратки TP3, яка відображається в аномальній поведінці параметрів *b* та *c* по відношенню до *a*. Таку поведінку параметрів кристалічної гратки 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 TP3 сформована катіонами (тобто іонами In та Tl), які власне і спричиняють зміну постійних кристалічної гратки. Так як, згідно нашої моделі, будови TP3 (див. рис. 3.5) в *c* напрямках змішаний катіон-аніонний зв'язок очевидно в таких зразках повинна спостерігатись анізотропія як оптичних так і електричних властивостей. Отже можна передбачати, що в області ван-дер-вальсівських зв'язків в *c* напрямку в TP3 In_xTl_{1-x}I утворюються катіон-катіонні ланцюжки, тобто квазіметалічні.

Таблиця 4

Кристалографічні дані і уточнення для In_xTl_{1-x}I: просторова група *Стст*, статистична суміш атомів (In, Tl) і атомів I розташовані в двох позиції Вайкоффа4 (с) (0y1/4).

x	Параме	етри <i>a</i> , <i>b</i>	, <i>с</i> та об	б'єм	Розташування	У	B_{iso} ,Å ²	R _I ,
	елемен	тарної к	омірки	V				R _p
	<i>a</i> , Å	<i>b</i> , Å	<i>c</i> , Å	V, Å ³				(%)
1.0	4.759	12.764	4.902	297.90	In	0.1029(2)	1.6(1)	4.31,
	8(2)	9(5)	9(2)	(2)	Ι	0.35637(19)	0.72(7)	6.13
0.9	4.749	12.779	4.922	298.75	0.9In+0.1Tl	0.10325(19)	1.34(9)	5.01,
	6(4)	0(10)	2(4)	(4)	Ι	0.3566(2)	0.67(7)	8.04
0.8	4.708	12.834	5.008	302.71	0.8In+0.2T1	0.10335(16)	0.78(8)	4.17,
	9(4)	2(9)	8(4)	(4)	Ι	0.35742(18)	0.91(8)	7.60

0.7	4.698	12.851	5.034	304.01	0.7In+0.3Tl	0.10374(15)	0.68(7)	4.18,
	6(4)	1(9)	8(4)	(4)	Ι	0.35795(18)	1.15(8)	6.71
0.6	4.667	12.871	5.092	305.89	0.6In+0.4Tl	0.10425(15)	0.62(6)	3.95,
	1(4)	5(10)	0(5)	(5)	Ι	0.35868(19)	1.33(9)	6.79
0.5	4.674	12.866	5.077	305.37	0.5In+0.5Tl	0.10405(18)	0.81(7)	4.72,
	2(2)	6(6)	5(3)	(3)	Ι	0.3587(2)	1.0(1)	7.92
0.4	4.689	12.864	5.059	305.19	0.4In+0.6Tl	0.10468(18)	0.7(1)	5.00,
	1(4)	3(9)	4(3)	(4)	Ι	0.3581(2)	1.00(8)	8.21
0.3	4.660	12.890	5.117	307.39	0.3In+0.7Tl	0.1053(2)	0.9(1)	6.51,
	0(7)	0(17)	4(8)	(8)	Ι	0.3591(3)	1.4(1)	8.56



Рис. 3.4. Параметри *a*, *b*, *c* та V, як функція концентрації InI (*x*) в досліджуваних зразках $In_x Tl_{1-x}I$ (*x* = 0.3 – 1.0). Експериментальні дані для TII (*x* = 0) взято із літератури [96] та представлено для порівняння.

Атоми (In, Tl) та I з'єднані однією найкоротшою відстанню ~ 3.26 Å (таблиця 5). Крім того, кожен атом (In, Tl) оточений чотирма I та відповідно кожен атом I оточений чотирма атомами (In, Tl) (рис. 3.5). Відстань від I до (In, Tl) є рівною і становить ~ 3,47 Å (зворотне твердження, також, виконується), утворюючи тим самим нескінченні, злегка спотворені, плоскі шари.



Рис. 3.5. Кристалічна структура $In_x Tl_{1-x}I \ (x = 0.3 - 1.0)$ для композиційного складу $In_{0.6}Tl_{0.4}I.$

Таблиця 5

Перші координаційні міжатомні відстані (найменший і найбільший) для In_xTl_{1-x}I (x = 0,3 - 1,0).

x	Атом	Відстань, Å
1.0	I – 1In	3.236(4)
	I - 4In	3.4560(6)
0.9	I – 1(0.9In+0.1Tl)	3.238(4)

	I – 4(0.9In+0.1Tl)	3.4583(6)
0.8	I – 1(0.8In+0.2Tl)	3.261(3)
	I - 4(0.8In+0.2Tl)	3.4740(5)
0.7	I – 1(0.7In+0.3Tl)	3.267(3)
	I - 4(0.7In+0.3Tl)	3.4783(5)
0.6	I - 1(0.6In+0.4Tl)	3.275(3)
	I-4(0.6In+0.4Tl)	3.4864(5)
0.5	I – 1(0.5In+0.5Tl)	3.277(3)
	I - 4(0.5In + 0.5Tl)	3.4839(5)
0.4	I - 1(0.4In+0.6Tl)	3.260(4)
	I-4(0.4In+0.6Tl)	3.4822(5)
0.3	I – 1(0.3In+0.7Tl)	3.271(5)
	I – 4(0.3In+0.7Tl)	3.4909(7)

Аналізуючи результати досліджень та діаграму стану яка представлена на рисунку 1.5 можна зробити висновок, що при великих концентраціях талієвої компоненти в ТРЗ ((1-x) > 0.7) є співіснування двох структурних фаз, а саме: матриці In_xTl_{1-x}I, із низькосиметричною фазою *Стст*, та включень TII в якості нано- та мікрокристалів O_h симетрії.

3.2. Зонно-енергетична структура твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I

При нормальних умовах InI кристалізується в шаруватій орторомбічній структурі α -TII типу з просторовою групою симетрії *Стем* (D_{2h}^{17}) [1, 37, 62, 81]. Орторомбічна гранецентрована решітка Браве монокристала InI містить чотири формульні одиниці. Кожен іон галогену утворює п'ять зв'язків, а іон металу - сім зв'язків з іонами протилежного знака. Як для іонів In, так і для іонів I, найближчим сусідом і чотирма сусідами в другій координації є іони протилежного знаку. Сусідами в третій координації кожного іона In є два іона In,

які лежать в суміжному шарі; вони лише трохи більше віддалені, ніж сусіди в другій координації. Взаємодія іонів І-І в цій структурі значно слабкіше.

Розглянуту структуру (координаційне число = 7) можна вважати проміжною між структурами типу NaCl (к. ч. = 6) і CsCl (к. ч. = 8). На формування структури цих сполук впливають $5s^2$ валентні електронні пари одновалентного індію. Зазвичай катіони слабкіше поляризуються в електричному полі, ніж аніони. Але катіони з конфігурацією ns^2 характеризуються більшою поляризованістю порівняно з катіонами такого ж радіуса з електронною конфігурацією інертного газу. Ймовірно, це пов'язано з меншою різницею енергій між ¹S і ¹P станами. Передбачається можливість *s-p* гібридизації валентної пари $5s^2$ під впливом деформацій її координаційного восьмигранника. Таким чином, між іонами виникає диполь-дипольна взаємодія. Зниження енергії внаслідок цієї взаємодії компенсує зростання енергії внаслідок деформації решітки під час фазового переходу.

В роботах [52, 97, 98] представлені результати розрахунку зонноенергетичної структури кристала InI з використанням псевдопотенціалу Башеле-Хаманна-Шлютера (БХШ). Даний підхід показує, що кристал має непряму заборонену щілину, яка всього на 0.04 еВ менше за пряму щілину. Близькість цих величин не дозволяє робити остаточні висновки про характер і локалізацію переходів, що відповідають за формування краю оптичного поглинання. Аналогічні дослідження з розрахунку зонно-енергетичної структури TlI наведені в роботі вказується роботі [98]. У наявність прямої шілини на для низькотемпературної структурної фази (симетрії Стст).

У ряді робіт [9, 50, 52, 77, 97–99] показано, що характерною особливістю сполук галогенідів індію які кристалізуються в структурі орторомбічного α-Tll є локалізація найменшої енергетичної щілини не в центрі, а біля краю зони Брилюена. Однак, у новій роботі [56] наведені результати першопринципних дослідження точкових дефектів в кристалі InI, з використанням ультрам'якого псевдопотенціалу Вандербільта і обмінно-кореляційного потенціалу GGA в параметризації РВЕ. У цій роботі також наведено зонна діаграма ідеального

кристала InI, згідно з якою найменша пряма щілина локалізована в точці Г зони Брилюена.

У результатах робіт [9, 12], що стосуються досліджень зонно-енергетичної структури твердих розчинів заміщення $\ln_x Tl_{1-x}I$ простежуються схожі розбіжності. В роботі [12] з використанням методики викладеної в [50, 52] (в рамках теорії функціонала електронної щільності з використанням обмінно-кореляційного потенціалу LDA) проведені дослідження зонно-енергетичної структури TP3 $\ln_x Tl_1$. "І. Параметри решітки TP3 розраховувалися теоретично шляхом лінійної інтерполяції між параметрами решітки крайніх бінарних сполук відповідно до правила Вегарда. Визначено залежність $E_g(x)$ на основі трьох значень концентрації x (0.25; 0.5; 0.75), не рахуючи крайніх бінарних сполук InI i TII для надгратки 1x1x1.

У новій роботі [12] приведення дослідження зонно-енергетичної структури $In_xTl_{1-x}I$, з використанням методики викладеної в роботі [56], в моделі надгратки 2x1x2 побудованої на основі примітивної комірки орторомбічної решітки симетрії *Стст.* Зокрема в даній статті вже вказується, що найменша енергетична щілину локалізована в точці Q зони Брилюена.

Порівняння результатів наведених досліджень вказує на їх неузгодженість в інтерпретації зонних діаграм InI і $In_xTl_{1-x}I$, в першу чергу щодо розташування найменшої прямої щілини в k - просторі.

3.2.1. Зонна структура твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I

Результати розрахунку зонної структури InI для надгратки 2x1x2, побудованої на основі примітивної комірки відповідно до методики, викладеної в роботі [12], показують, що пряма щілина на зонного діаграмі даного кристала розміщена не в Q - точці зони Брилюена, а на лінії F - Q (Рис. 3.6). Даний факт вказує на неточність даних про структуру енергетичного спектра InI і In_xTl_{1-x}I, наведену в [12].



Рис. 3.6. Зонно-енергетична діаграма кристалу InI, розрахована згідно методу приведеному в роботах [12, 100].

Для подальших розрахунків ми використовуємо надгратку 2x1x1, побудовану на основі елементарного осередку InI. Розглядається ряд кристалів з концентраційним внеском TII компоненти: 0.125; 0.25; 0.375; 0.5; 0.625. В таблиці 6 наведено теоретично встановлені параметри решітки TP3 In_xTl_{1-x}I (при даних параметрах решітки енергія зв'язку в кристалі є мінімальною).

Таблиця 5

x	a, Å	b, Å	c, Å
1	4.7509	12.7649	4.9029
0.875	4.7446	12.7790	4.9222
0.75	4.6986	12.8511	5.0348
0.625	4.6671	12.8715	5.0920
0.5	4.6742	12.8666	5.0775
0.375	4.6791	12.8643	5.0594

Теоретично встановлені параметри решітки ТРЗ In_xTl_{1-x}I.

На рисунку 3.7 наведені отримані в результаті розрахунків зонні діаграми InI та $In_x Tl_{1-x}I$, представлені уздовж основних напрямків зони Брилюена.







Рис. 3.7. Зонно-енергетичні діаграми ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I \ (x = 1 \ (1), x = 0.875 \ (2), x = 0.75 \ (3), x = 0.625 \ (4), x = 0.5 \ (5), x = 0.375 \ (6).).$

Вершина валентної зони, яку приймаємо за 0 еВ, локалізована між точками Z і Γ для ТРЗ In_xTl_{1-x}I, що узгоджується з результатами попередніх псевдопотенціальних розрахунків [9]. В роботі [9] вказувалося на те, що найменша щілину в ТРЗ In_xTl_{1-x}I для концентрацій x > 0.75 носить непрямий характер (табл. 7).

Таблиця 7

Значення ширини забороненої зони E_g TP3 In_xTl_{1-x}I (E_{gd} - пряма щілина, E_{gi} - непряма щілину).

x		-	-	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
Експ.	E _g ,									
дані	eB	-	-	2,33	2,31	2,26	2,21	2,14	2,08	-
(T=78 K)										
x		0	0,25	0,375	0,5	0,625	0,	75	0,875	1
Teop.	E _{gd} ,	2 129	2 33	_	2 268	_	2.2	202		2 13
дані [9]	eB	2,727	2,33	_	2,200	_	2,2	.02		2,13
	E _{gi} ,	2 49	2 37	_	2 29	_	2	2		2 07
	eB	2,19	2,37		2,29			,2		2,07
Teop.	E _{gd} ,									
дані	eB	2,338	1,967	-	1,73	1,621	1,5	539	1,467	1,404
[12]										
Дані	E _{gd} ,									
розрах.	eB			1,72	1,67	1,58	1,	54	1,42	1,34
$(E_{cut}=0,$		-	-	(2,36)	(2,31)	(2,22)	(2,	18)	(2,06)	(1,98)
64 eB)										

Розрахунки з використанням псевдопотенціалів Вандербільта не дали подібних результатів (для всіх ТРЗ In_xTl_{1-x}I найменшу енергію має прямий перехід на лінії Z-Г, який зміщується в бік точки Г при зменшенні концентрації *x*).

3.2.2. Розподіл густини станів твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I

На рисунку 3.8 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. 3.8. Розподіл повної щільності станів та парціальних внесків окремих орбіталей у зонну структуру In_{0.5}Tl_{0.5}I.

Формування наступних двох зон, в околиці енергій від -6 до -4 еВ, відбувається вже від внесків всіх іонів (6s - станів Tl, 5s - станів In, 5p - 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.

3.2.3. Концентраційна залежність ширини забороненої зони

Коефіцієнт оптичного поглинання α досліджуваних кристалів, як функції від довжини хвилі, вимірювали за допомогою волоконно-оптичного спектрофотометр AvaSpec-ULS2048-UA-50 (Avantes) в діапазоні довжин хвиль 450 - 700 нм з кроком 0.5 нм при температурі 78 К. Вимірювання спектрів поглинання проводилися при нормальному падінні випромінювання на поверхню кристалів (001). Товщина досліджених зразків не перевищувала ~ 1.5 мм.

Експериментально встановлені спектри поглинання ТРЗ In_xTl_{1-x}I наведені на рисунку 3.9. Аналіз отриманих залежностей показує зміщення краю фундаментального поглинання в високоенергетичну область в залежності від вкладу ТІІ компоненти.

На підставі зонних діаграм розрахована уявна частина діелектричної проникності є₂, а за допомогою співвідношень Крамерса-Кроніга розраховано коефіцієнта спектральну залежність поглинання порівняння для 3 експериментальними Теоретично розраховані даними. значення краю фундаментального поглинання представлені на рисунку 3.10. Також для кращої інтерпретації розрахункових спектрів поглинання було проведено гауссово розмиття електронних зон по енергії з шириною 0.15 eB.



Рис. 3.9. Експериментальні спектри поглинання ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ (T = 78 K).



Рис. 3.10. Теоретично розраховані спектри поглинання ТРЗ In_xTl_{1-x}I (вставка: (теоретична) залежність ширини забороненої зони від концентрації ТІІ компоненти).

Як видно з отриманих результатів композиційна залежність ширини забороненої зони зі збільшенням вмісту талію в твердому розчині носить нелінійний характер зі стрілою прогину 0.64 еВ в точці *x* = 0.375.

Нелінійність композиційної залежності в ТРЗ явище, яке зустрічається досить часто, наприклад, в таких системах як GaAs-InAs [101], а інтегральну величину стріли прогину можна розкласти на компоненти [102]:

1. Прогин в результаті ефекту об'ємної деформації, який відповідає за зміну ширини забороненої зони окремих компонент InI і Tll в твердому розчині.

2. Прогин, пов'язаний з перерозподілом заряду між різними зв'язками в неврегульованих твердому розчині.

3. Коефіцієнт прогину, який описує зміну ширини забороненої зони при релаксації позицій іонів в решітці ТРЗ.

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

Порівнюючи отримані теоретичні результати з експериментальними даними, потрібно враховувати заниження величини ширини забороненої зони в разі розрахунків в рамках теорії функціонала щільності. Найбільш простим способом отримати близькі до експерименту результати є застосування так званого "оператора ножиць" ("scissors operator"), що приводить до зміни ширини забороненої щілини шляхом зсуву зон провідності в область більш високих енергій [59, 79]. Використання оператора «scissor», можливе на тісній близькості дисперсійної залежності E(k) енергії провідності, яка визначається з рішення рівнянь Кона-Шема в рамках квазічастинкової теорії. Зсув зон провідності розрахункового енергетичного спектра зазвичай проводять до досягнення експериментального значення мінімальної ширини забороненої зони E_g кристала.

Для узгодження абсолютних значень E_g була проведена корекція розрахункової величини на значення $\Delta E = 0.64$ eB. На рисунку 3.11 подано експериментальну залежність та теоретичну залежність E_g від *x*.



Рис. 3.11. Концентраційна залежність ширини забороненої зони In_xTl_{1-x}I, теоретично розрахована (квадрати) та визначена зі спектрів поглинання (круги) (пунктирна крива – лінійна апроксимація).

Відзначимо такі характерні риси залежності $E_g(x)$:

1. Збільшення величини E_g при заміщені в катіонній підгратці атомів In на атоми Tl.

2. Нелінійність характеристики $E_g(x)$ з прогином вгору.

Нелінійність експериментальної композиційної залежності $E_g(x)$ у TP3 – явище, яке зустрічається досить часто. Існують відомі вирази, що задовільно описують такі залежності в TP3 $A_x B_{1-x} C$. У нашому випадку залежність ширини забороненої зони запишемо як:

$$E_g(x) = x E_{g,In} + (1 - x) E_{g,Tl} - \delta x (1 - x),$$
(43)

де δ – стріла прогину кривої $E_g(x)$.

Інтегральну величину стріли прогину можна розкласти на компоненти [102]:

- 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 гратці ТРЗ.

Зростаючий характер залежності ширини забороненої зони на вміст індієвої компоненти (*x*) був встановлений експериментально та з першопринципних розрахунків (рис. 3.11). В обох випадках спостерігаються явні відхилення від лінійної залежності. Дане явище можливо пояснити ефектом Бурштейна-Мосса [103], який пов'язаний із надлишком носіїв (електронів і дірок) легуючих атомів (рис. 3.10). Ці надлишкові носії призводять до збільшення ширини забороненої зони E_g.

У випадку легування напівпровідника (внесення домішки чи змішування), стани поблизу краю зони провідності мають ненульову наповненість. В результаті, енергія фотонів, що необхідна для збудження через пряму щілину стає вищою на (1+m_c/m_v)є (див. рис. 3.12). Це призводить до збільшення оптичної ширини забороненої зони (зміщення Бурштейна-Мосса). Справжня ширина забороненої зони (Е_g) залишається незмінною при внесені домішки (якщо ми розглянемо жорстку групу наближення) та передбачає не залежність від можливого електронного заповнення ширини забороненої зони.

Даний ефект використовується в електронному моделюванні термоелектричних матеріалів в широкому діапазоні температур і рівнів легування. Щілина Е_{g,тем} (теплова) має відношення до транспортних властивостей і збудження неосновних носіїв. Справжня ширина забороненої зони (E_{g,ont}) збільшується в сильно легованих напівпровідниках (для порівняння була показана експериментально за допомогою оптичних вимірюваньі теоретичних розрахунків [104–107]). Даний ефект пов'язують з кулонівським відштовхування електронів і/або обмінною взаємодією.



Рис. 3.12. Типова зонна структура напівпровідника для поясненням ефекту Бурштейна-Мосса.

3.3. Фононний спектр твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I

Результати експериментальних досліджень спектрів комбінаційного розсіювання ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ представлені в роботі [10]. Тому, з метою перевірки узгодженості теоретичних розрахунків із експериментальними даними було проведено теоретичні розрахунки фононних спектрів на основі елементарної комірки та експериментально одержаних параметрів кристалічної решітки.

Фононний спектр ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ має 24 гілки (8 атомів елементарної комірки, отже, число гілок дорівнює 8×3=24). Три з них – акустичні, коли k \rightarrow 0 частота ω \rightarrow 0. Решта 21 гілки – оптична.

Найбільший теоретичний та експериментальний інтерес представляють фононні спектри першого порядку [108]. Коливні моди для нульового хвильового вектора особливо важливі для інтерпретації СКР і ІЧ – спектрів кристалів.

Відомо, що для просторової групи симетрії *Стст* мають місце наступні операції: $h_1 = (x, y, z), h_2 = (x, -y, -z), h_3 = (-x, y, 1/2-z), h_4 = (-x, -y, 1/2+z), h_{25} = (-x, -y, -z), h_{26} = (-x, y, z), h_{27} = (x, -y, z+1/2), h_{28} = (x, y, 1/2-z) [84, 110].$

Встановивши операції просторової групи і перевіривши груповий закон множення, можна задати вектор так званої непримітивної трансляції, який в даному випадку матиме вигляд:

$$\overrightarrow{\vartheta_{\mathbf{a}}} = \left(0, 0, 0\right) \tag{44}$$

В таблиці 8 приведено характери незвідних представлень, в якій кожен елемент групи окремо складає клас.

Таблиця 8

Стст	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	C ₂ (x)	i	σ(xy)	σ(xz)	σ(yz)	Пр	авила
	h_1	h ₄	h ₃	h ₂	h ₂₅	h ₂₈	h ₂₇	h ₂₆	Bi,	дбору
Ag	1	1	1	1	1	1	1	1		$x^{2}, y^{2},$
										z^2
B _{1g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	R _z	Ху
B _{2g}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	Ry	Xz
B _{3g}	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	R _x	Yz
A _u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1		
B _{1u}	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	Z	
B _{2u}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	У	
B _{3u}	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	X	

Характери незвідних представлень Стст.

В таблиці 9 наведено характери представлень χ_v і χ_a встановлені згідно співвідношень (27) – (28). Як видно, представлення χ_v і χ_a є звідними.

Таблиця 9

Характери представлень χ_v і χ_a .

$In_{x}Tl_{1-x}I$	E	C ₂ (z)	C ₂ (y)	$C_2(x)$	i	σ(xy)	σ(xz)	σ(yz)
θ_R , град.	0	180	180	180	80	0	0	0
$2\cos\theta_R$	2	-2	-2	-2	-2	2	2	2

N _R	8	0	8	0	0	8	0	8
χa	3	-1	-1	-1	-3	1	1	1
χν	24	0	0	0	0	0	0	8

Розклад за характерами незвідних представлень фактор-групи здійснено за співвідношенням (29) – (30) в яких коефіцієнти розкладу (табл. 10) вказують на сукупність всіх типів фононних мод $(a_{v,i})$ в тому числі акустичних $(a_{a,i})$.

Таблиця 10

Коефіцієнти розкладу представлень Г_v і Г_a.

In _x Tl _{1-x} I	Ag	B _{1g}	B _{2g}	B _{3g}	A _u	B _{1u}	B _{2u}	B _{3u}
a_i	4	4	4	4	4	4	4	4
a _a	0	0	0	0	0	1	1	1

Таким чином було встановлено характери вібраційних представлень (45), оптичні (46) та акустичні (47) моди які доповняють результати представлені в роботах [3, 7, 10].

$$\Gamma_{\nu} = 4A_g + 4B_{1g} + 4B_{3g} + 4B_{1u} + 4B_{2u} + 4B_{3u} \tag{45}$$

$$\Gamma_a = B_{1u} + B_{2u} + B_{3u} \tag{46}$$

$$\Gamma_{\text{опт}} = 4A_g + 4B_{1g} + 4B_{3g} + 3B_{1u} + 3B_{2u} + 3B_{3u}$$
(47)

Рівняння (45) показує, що акустичні гілки відповідають трансляційним (зовнішнім) модам, які виникають внаслідок зміщення векторів у напрямку Х, Ү, Z. Оптичні моди (47) відповідають:

Трансляціям - В_{1и}, В_{2и}, В_{3и}.

Внутрішнім коливанням (повносиметричні) - А_g.

Обертанням - B_{1g}, B_{3g}.

Знаючи симетрію компонент дипольного моменту (Γ_v) і пам'ятаючи, що в ІЧ- спектрах активні коливання, при яких змінюється будь-яка компонента дипольного моменту, неважко показати, які саме з фундаментальних коливань будуть проявлятися в ІЧ- спектрах. Тому в ІЧ- спектрах будуть активні A_g , B_{1g} , та B_{3g} моди.

В СКР проявляється ті коливання, симетрія яких збігається з симетрією компонент тензора поляризованості. У спектрах комбінаційного розсіювання будуть активні наступні типи коливань:В₁, B₂ i B₃.

Інтенсивність смуг СКР описує формула:

$$I_{\rm ckp} = I_0 \frac{\omega^4}{4\pi c^3} \alpha_{ij}^2 \tag{48}$$

Таким чином в СКР повинні бути інтенсивні повносиметричні коливання типу A_g, які поляризовані. Решта мод в порівнянні з A_g будуть слабшими.

Розраховані криві дисперсії фононів для кристалів ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ (див. рис. 3.13). Бачимо 24 гілки, що відповідають 8 атомам елементарної комірки кристала. Три нижні гілки відповідають акустичним коливанням, усі решта – оптичним. Частоти фононів у Г - точці зони Брилюена, отримані під час розрахунку, приведені у таблиці 11 із позначенням типів нормальних коливань, що відповідають цим модам. Обчислено також спектр комбінаційного розсіювання світла (рис. 3.14).



Рис. 3.13. Фононний спектр кристала In_{0.5}Tl_{0.5}I

Таблиця 11

Частоти фононів у центрі зони Брилюена, які проявляються в ІЧ – спектрах та СКР.

N⁰	Частота, см ⁻¹	Мода	ІЧ активність	СКР
				активність
1	1,55	B_{1g}	-	ТАК
2	7,06	B _{3u}	ТАК	-
3	9,20	B _{1u}	ТАК	-
4	11,78	B _{2u}	ТАК	-
5	23,23	B _{3g}	-	ТАК
6	53,80	B _{1g}	-	ТАК
7	54,65	B _{3g}	-	ТАК
8	56,82	Ag	-	ТАК
9	77,81	Ag	-	ТАК



Рис. 3.14. Розрахований спектр комбінаційного розсіювання кристала In_{0.5}Tl_{0.5}I.

Приведено розрахунки кривих дисперсії фононів для кристалів TP3 $In_x Tl_{1-x}I$, які добре узгоджується із експериментальними результатами. Зображення коливань атомів в примітивній комірці та їхня відповідність модам приведені на рисунку 3.15.



Рис. 3.15. Типи нормальних коливань у кристалі $In_x Tl_{1-x}I$. Іони In (Tl) – зелені, I – сині кульки.

3.4. Нелінійний перетворювач середнього ІЧ діапазону на основі In_xTl_{1-x}I

В основу дослідження було поставлено задачу, удосконалити нелінійний перетворювач випромінювання середнього IЧ діапазону шляхом використання оптичного матеріалу на основі твердого розчину $In_xTl_{1-x}I$, що дасть змогу одержати амплітудно-фазову модуляцію CO₂- лазера.

Відомо декілька перетворювачів нелінійної оптики IU діапазону в основі яких використано різні матеріали. Зокрема тіогалат срібла AgGaS₂ [110] та монокристалічний твердий розчин Zn_{1-x}Mg_xSe, де концентрація Mg у кристалі становить 0.1 < x < 0.13.

Недоліком тіогалат срібла є наявність трифононного поглинання поблизу λ = 9.8 мкм, що обмежує використання такого матеріалу для CO₂- лазера найбільш поширеного квантового генератора середнього ІЧ діапазону [111]. Недоліком твердого розчину $Zn_{1-x}Mg_xSe$ є складний метод отримання, обмеженість інтервалу концентрацій магнію та руйнуванням твердого розчину в повітряній атмосфері при x > 0.6.

Поставлена задача досягається тим, що у нелінійному перетворювачі фазові пластини виготовлені з монокристалічного матеріалу, причому як монокристалічний матеріал використано $\ln_x Tl_{1-x}I$ в інтервалі талію x = 0.5.

Відомо, що матеріал In_xTl_{1-x}I існує в інтервалі концентрацій талію 0.1≤(1x)≤0.7. Вперше використано цей матеріал як нелінійний перетворювач середнього IЧ діапазону.

Експериментально встановлено, що уведення талій (І) йодиду призводить до відносного збільшення параметрів кристалічної ґратки. В інтервалі концентрацій талію 0.4 ≤ *x* ≤ 0.5 відбувається структурне впорядкування, що забезпечує збереження структурної досконалості кристалічної матриці.

Експериментально встановлено, що оптимальний діапазон концентрації талію складає x = 0.5. У кристалах $\ln_x Tl_{1-x}I$, вирощених у вказаному діапазоні концентрацій, величина коефіцієнта оптичного відбивання R(v), для поляризації $E \parallel a$, має максимум з значенням R = 0.5. А для поляризації $E \parallel c$ - мінімум із R = 0.05. Частота v = 950 см⁻¹ відповідає довжині хвилі генерації CO₂– лазера ($\lambda = 10.6$ мкм). Тобто поляризоване випромінювання CO₂- лазера може розповсюджуватися перпендикулярно (ac) — площині кристалу з різним загасанням в залежності від поляризації. Різниця інтенсивностей вздовж кристалографічних a і c — напрямків складає $\Delta I = 0.45$. Спектри відбивання для поляризації світла $E \parallel a$ та $E \parallel c$ представлено на рисунку 3.16.

Ефект антирезонансу в кристалах In_xTl_{1-x}I дає змогу практичного застосувати ці кристали як елементи для амплітудних модуляторів випромінювання CO₂- лазера.



Рис. 3.16. ІЧ спектри оптичного відбивання монокристалу In_{0.5}Tl_{0.5}I.

При додатковому коливанні пластинки в напрямку, перпендикулярному до поширення випромінювання, отримаємо часову зміну оптичного шляху, пройденого світлом в кристалічній пластині за рахунок зміни товщини пластинки, тобто дістаємо зміну фази випромінювання або фазову модуляцію світла. Блоксхема робочого макету модулятора представлена на рисунку 3.17.



Рис. 3.17. Блок-схема оптичного модулятора СО₂ лазера.

У матеріалі існує можливість контролювати амплітудну та фазову модуляцію світла для середнього ІЧ діапазону, що дає змогу використовувати його як нелінійний перетворювач середнього ІЧ діапазону.

За результатами було одержано патент України на корисну модель «Нелінійний перетворювач середнього ІЧ діапазону» [30].

Висновки до розділу 3

Показано, що тверді розчини заміщення $In_x Tl_{1-x}I$ належать до просторової групи *Стст* ($D_{2h}^{17}(63)$). Вперше, на основі експериментальних даних, розраховано структурні параметри досліджуваних зразків $In_x Tl_{1-x}I$ в області концентрацій $0.3 \le x \le 1$ з кроком $\Delta x = 0.1$.

Важливим являється встановлений нами той факт, що в області концентрацій 0<*x*<0.3 неперервний ряд ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ не є ізоструктурним. Відмінність ізоструктурності ряду ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$, на нашу думку, обумовлена наявністю нано-, мікрокристалічних включень об'ємоцентричної O_h фази кристалів ТІІ. Це в свою чергу приводить до розорієнтації ТРЗ і до утворення нано-, мікрокристалічних β-TІІ фаз в орторомбічній решітці твердого розчину $In_xTl_{1-x}I$.

Розраховано зонно-енергетичний спектр E(k) монокристалів твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$ з використанням ультрам'яких псевдопотенціалів Вандербільта. Значення найменшої ширини забороненої зони локалізовано між точками Z і Г, яка нелінійно зміщується з ростом InI компоненти. Характер розподілу станів дна зон, які формують заборонену щілину, вказує на формування краю фундаментального поглинання прямозонними переходами в таллій – індієвій підгратці твердого розчину.

Теоретично визначено характер вібраційних представлень кристалів ТРЗ базуються $In_rTl_{1-r}I$ $(0.4 \le x \le 0.9),$ приведених які на результатах рентгеноструктурного аналізу. Встановлено, що в кристалах In_xTl_{1-x}I наявні поміж сукупності нормальних коливань, 3 можна виокремити яких повносиметричні, зовнішні трансляційні та близькі до лібраційних. Приведено розрахунки кривих дисперсії фононів для кристалів ТРЗ In_xTl_{1-x}I, які добре узгоджується із експериментальними результатами. Встановлено напрямки основних коливань для елементарної комірки.

Вперше показано, що в In_{0.5}Tl_{0.5}I існує можливість контролювати амплітудну та фазову модуляцію світла для середнього IЧ діапазону, що дає змогу використовувати його як нелінійний перетворювач середнього IЧ діапазону.

РОЗДІЛ 4

ВПЛИВ КВАЗІМЕТАЛІЗАЦІЇ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСІВСЬКИХ ЩІЛИН НА ОПТИЧНІ, ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТЕРИСТИКИ ТРЗ In_xTl_{1-x}I

Наявність різкої анізотропії хімічних зв'язків в напрямках *a*, *b* та *c* у ТРЗ повинно проявлятися у відмінностях поведінки фізичних характеристик у цих речовинах, а саме: залежності пружних констант і швидкості поширення звуку від напрямку поширення; величини струму електро- і фотопровідності від орієнтації зразка, а також оптичних властивостей від зміни концентраційного складу кристалу.

У зв'язку з цим представляється перспективним дослідження оптикофізичних властивостей, а саме фотопровідності, акустооптичних та пружних властивостей, оптичних функцій, дисперсії показника двопромензаломлення та люмінесценції ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ з метою підтвердження анізотропії цих показників в *a*, *b* та *c* напрямках. Саме результати таких досліджень представлено в даному розділі.

4.1.Фотоелектричні та оптичні властивості твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I

4.1.1. Фотопровідність твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I

Спектри фотопровідності вимірювали на установці, змонтованій на базі монохроматора МДР-23 і персонального комп'ютера. Для низькотемпературних досліджень зразки поміщали в оптичний кріостат, температуру в якому підтримували з точністю $\pm 0,05$ К за допомогою кріостатної системи УТРЕКС. Спектральне розділення системи становило 1 см⁻¹. Для вимірювань на плоско

паралельні грані, передню й задню, наносили кільцеві контакти з In–Ga–Sn евтектики й перевіряли накомічність [87].

Для з'ясування механізму фотопровідності монокристалів $In_x Tl_{1-x}I$ в області краю власного поглинання було використано той факт, що, як показано в [4], для тонких шарів фотопровідників форма спектральної залежності фотоструму добре узгоджується із спектром оптичного поглинання, а для товстих шарів у максимумі поглинання на спектральній залежності фоточутливості існує провал.

На рисунку 4.1 зображено спектри фотопровідності твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$ за кімнатної температури. Вважаючи, що за максимуми спектрального розподілу фотопровідності відповідають власні фотопереходи, можна оцінити ширину забороненої зони (E_g). Вона виявилась близькою до величини E_g , оціненої по положенню краю смуги власного поглинання зразків.



Рис. 4.1. Спектри фотопровідності ТРЗ $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ у напрямах $E \parallel c$ (1) та $E \parallel b$ (2), при прикладанні напруги U=0.1 В.

Велика розмитість максимумів фотопровідності та залежність їх положення від складу твердого розчину ставить тверді розчини $In_xTl_{1-x}I$ в ряд перспективних матеріалів для фотодавачів світла з широкою спектральною фоточутливістю.

Спектри отримані при температурі рідкого азоту (T = 78 K) на зразках із природнім сколом представлені на рисунку 4.2 - 4.4. Експериментально спостережуваний вздовж *с*- напрямку на порядок інтенсивніший максимум (~ 1.2 eB) в спектрах фотопровідності відповідає механізму протіканню струму в напрямку ланцюжкових утвореннях In – Tl та володіє *n*- типом провідності.



Рис. 4.2. Спектри фотопровідності ТРЗ $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ у напрямах: 1 - E || c, U = 50 B; 2 - E || b, U = 50 B; 3 - E || a, U = 50 B.

Для з'ясування характеру протікання струму, який відповідає пікові 1.2 еВ розглянемо розташування атомів в кристалі та канали можливого перенесення струму. На рисунку 4.3 представлено зображення кристалу ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ побудованого на експериментальних даних елементарної комірки для надгратки 2x2x2.

З рисунку видно, що b та a напрямки сформовані із чергування катіонаніонних In(Tl)-I ланцюжків, тобто вздовж них реалізується іонно-ковалентний зв'язок, а в напрямку c утворюються з'єднання катіон-катіонних (In-Tl) ланцюжків (квазіметалічний зв'язок). Відстань між катіонами (In-Tl) становить 4.674 Å, відстань між сусідніми ланцюжками, в цьому ж напрямку-порядку 5.038 Å. Тому в a та b- напрямках можливе протікання струму, але набагато менше за інтенсивністю в порівнянні із напрямком c.



Рис. 4.3. Зображення кристалічної ґратки $In_x Tl_{1-x}I$, де I – червоні кульки, In – зелені кульки та Tl – сині кульки.

Розглядаючи міжатомні відстані в кристалічній структурі бачимо, що відстань між I – I та In – Tl є практично однаковою. Проте, враховуючи, що

іонний та атомний радіус йоду є меншим в порівнянні із індієм та талієм, можемо припустити, що утворення ланцюжкових з'єднань в напрямку із чергування І – І є малоймовірним. Проте чергування атомів In – Tl може спричиняти утворювати ланцюжків із квазіметалічним з'єднання за рахунок дуже близького розташування зовнішніх електронних орбіталей.

На рисунку 4.4 представлено зображення кристалічної ґратки In_xTl_{1-x}I із виділеними елементарними структурними утвореннями.



Рис. 4.4. Зображення кристалічної гратки $In_x Tl_{1-x}I$ та можливих площин сколу, де І –червоні кульки, In – зелені кульки та Tl –сині кульки.

З рисунку 4.4 (1) бачимо, що періодичність структури в напрямку c із чергуванням атомів In – Tl. Тобто в площині (b,c) отримуються ланцюжки з іонноковалентним зв'язком, які чергується з ланцюжками металічного зв'язку. Тобто, в даному випадку реалізується чергування метал-діелектрик, що робить досліджувані зразки перспективними, для створення нано - конденсаторів на основі TP3 In_xTl_{1-x}I.

Оскільки, мінімальною структурною одиницею є примітивна комірка (див. рис. 4.4 (2)) площина шару формуватиметься саме із них. Беручи до уваги той

факт, що ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ легко сколюються перпендикулярно *b* –напрямку, то мінімальна товщина такого конденсатора може становити ~ 1 нм (див. рис. 4.4 (3)) та залежатиме від кількості шарів у площині сколу. Бачимо, що в основі площини сколу (*ac*) існує чергування металічних ланцюжків та діелектричних, що підтверджується спектром фотопровідності в різних напрямках приведеному на рисунку 4.2. Регулюючи кількість шарів в площині сколу та саму площу можна змінювати ємність конденсатора для необхідного значення. Проте можливість застосування даного матеріалу в якості нано – конденсаторів є складною з технологічної точки зору, оскільки необхідно нанести контакти на дуже малі структури.

Для підтвердження вище наведених припущень, було проведено дослідження зонної структури ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ з дефектами. У випадку присутності вакансій в зразках не було виявлено суттєвих змін в зонній структурі (див. рис. 4.5 та 4.6).



(1)



Рис. 4.5. Зонно-енергетична діаграма (1) та щільність станів (2) ТРЗ In_{0.5}Tl_{0.5}I із вакансією Tl в решітці.



Рис. 4.6. Зображення кристалічної гратки $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ із вакансією Tl в решітці.

Якщо внести додатковий атом In чи Tl у досліджувані зразки (див. рис. 4.7) відбувається перекривання енергетичних орбіталей, що підтверджує вище
наведені припущення. Як бачимо з рисунку 4.8 відбувається зміщення рівня Фермі в зону провідності в напрямку с. Дана особливість може спричиняти виникнення металічних зв'язків у с напрямку в ТРЗ In_{0.5}Tl_{0.5}I.



Рис. 4.7. Зображення кристалічної ґратки In_{0.5}Tl_{0.5}I із внесеним атомом Tl у міжвузля.





Рис. 4.8. Зонно-енергетична діаграма (1) та щільність станів (2) ТРЗ In_{0.5}Tl_{0.5}I із внесеним атомом Tl у міжвузля.

Наявність власних точкових дефектів, таких як вакансії, міжвузля і антиструктурні дефекти грають домінуючу роль на оптичні і електричні властивості ТРЗ $In_{0.5}Tl_{0.5}I$. Катіонні вакансії або аніонні міжвузля призводять до *p*-типу провідності, в той час, вакансій аніонів або катіонні міжвузля призводить до *n*-типу провідності [112, 113]. Заниження рівня Фермі в зону провідності (див. рис. 4.8) дозволяє припустити, що провідность в *c* напрямку є *n*-типом (аналогічна ситуація реалізується в зразках CuInSe₂ [114]).

На рисунку 4.9 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 переважаючий типом провідності зразка In_{0.5}Tl_{0.5}I є *p*-тип (в даному діапазоні енергій). З приведеної залежності бачимо, що пік в області енергій 1.2 еВ також присутній без прикладання напруги, що підтверджує наші вище викладені припущення.



Рис. 4.9. Спектр фотопровідності ТРЗ $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ у напрямку Е $\| b$ без прикладання напруги.

На рисунку 4.10 представлено спектри фотопровідності ТРЗ за різної концентрації InI складової. Положення в максимумі фотопровідності зміщується в сторону більших енергій при зростанні вмісту Tll компоненти.



Рис. 4.10. Спектри фотопровідності ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ у напрямах $E \parallel a$ при прикладенні напруги U = 50 B (1 – x = 0.7, 2 – x = 0.8, 3 – x = 0.6).

4.1.2. Фотолюмінесценція

На даний час є відомі дослідження спектрів люмінесценції ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ [11, 70], проте в них досліджено тільки ексинонні спектри в області краю власного поглинання. Тому, було поставлено завдання дослідити температурну поведінку 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 фотолюмінесценції показана на рисунку 4.11. Спектр складається з широкої смуги при 1.6 eB і слабкої смуги близько 2.2 eB. Можна бачити, що зі збільшенням температури відбувається швидке гасіння смуг ФЛ 1 і 2. Таким чином при температурах Т≥180 К ідентифікувати ці піки стає проблематично. Загасання смуги 1супроводжується її зміщенням у сторону більш низьких енергій, а смуги 2 - в сторонум високих енергій (рис. 4.12). Енергетичний пік 2 широкої смуги показує велике Стоксівське зміщення, а форма широкої лінії є гауссівського типу (ширина смуги ~ 0.12 eB). Ймовірно, цей пік формується в локалізованих глибоких станах, але його природа, в даний час, не з'ясована.

Подібна ситуація реалізується в бінарному йодиді талію [115], що підтверджує припущення викладені у розділі 3 про те, що ТІІ входить в ТРЗ в якості нано-, мікро- кристалів. Спектр представлений на рисунку 4.12 підтверджує припущення про можливість застосування ТРЗ $\ln_x Tl_{1-x}I$ (при вмісті талієвої компоненти на менше 0.4) в якості датчиків іонізаційного випромінювання.

Коли InI змішують з TII, катіони TI замінюють катіони In. Вершина валентної зони в $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ складається з TI 6s (In 5s) і I 5p - орбіталей (рис. 3.8). У той час як дно зони провідності формується станами 5p In (6p Tl), а найменша заборонена щілина розміщена на краю Z - Г. В результаті край оптичного поглинання формується переважно міжкатіонними переходами.



Рис. 4.11. Температурна залежність спектрів ФЛ In_{0.5}Tl_{0.5}I.



Рис. 4.12. Температурна залежність положення максимуму піків (див. рис. 4.11) ФЛ In_{0.5}Tl_{0.5}I.

При низькій температурі, заборонена зона буде формуватись іонами Tl⁺ (In⁺), які є найближчими сусідами іона I⁻. Локалізований екситон пов'язаний з I⁻ іоном утворюється в результаті рекомбінації захопленої дірки і електрона.

Випромінювання при 2.2 eB спадає з температурою. Цей факт свідчить про те, що авто локалізовані дірки є термічно активовані і мігрують через кристал з утворенням локалізованого екситона який, як описано раніше, випромінює на 2.2 eB.

На рисунку 4.13 показано кінетику загасання фотолюмінесценції при 2.2 eB (а) і 1.6 eB (б). Як видно з напівлогарифмічних ділянок на рис. 4.13, стандартна одноекспоненційна функція (49) є поганою моделлю для опису часової релаксації інтенсивності ФЛ в $In_{0.5}Tl_{0.5}I$. Добре відповідне нелінійне прилягання, очевидно, недостатнє, при цьому коефіцієнт відхилення становить лише $R^2 \approx 0.94 \div 0.95$.

$$I_{em}(t) \propto \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)(\tau = const)$$
 (49)

Параметр R^2 стає трохи більшим ($R^2 \approx 0.97 \div 0.99$) якщо спробувати узагальнену гіперболічну функцію (50) та функцію розширеної експоненти (51). При проведені апроксимації даними функціями ми одержуємо наступні параметри: $\alpha \sim 0.5$ і $\beta \sim 0.1 \div 0.2$ для обох кінетик ФЛ піка 1 і 2.

$$I_{em}(t) \propto \left(\frac{t}{\tau}\right)^{-\alpha} (\tau, \alpha = const)$$
 (50)

$$I_{em}(t) \propto \exp\left[\left(-\frac{t}{\tau}\right)^{\beta}\right](\tau, \beta = const)$$
 (51)

Оскільки відповідні моделі відносно добре описують експериментально одержані результати, тому нехтувати ними є не правильно. Відомо, що модель, наведена за рівнянням (50), означає вплив деяких процесів рекомбінації. А модель (51) характеризує час розпаду τ , на який мають вплив структурні неоднорідності, або з деяких інших причин.

Проте найкраще релаксацію спектрів ФЛ кристала In_{0.5}Tl_{0.5}I можна описати за допомогою подвійної експоненційної функції (52).

$$I_{em}(t) \propto A_1 \exp\left(\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(\frac{t}{\tau_2}\right)$$
 (52)



Рис. 4.13. Кінетика загасання смуг фотолюмінесценції 2.2 еВ (λ_{exc} =371 нм, T=100 K) - а і 1.6 еВ (λ_{exc} =450 нм, T=4.5 K) – b (червона лінія - апроксимація).

Ми отримуємо надзвичайно високі значення $R^2 = 0.999 \div 0.9999$. Дві компоненти розпаду в рівнянні (4) для випромінювального діапазону 1 описуються характеристичними моментами $\tau_1 = 181.6 \pm 3.7$ мкс і $\tau_2 = 1.236 \pm 0.02$ мкс, тоді як смуга випромінювання 2, розташована на 1.6 eB, характеризується часами розпаду $\tau_1 = 16.9 \pm 0.4$ мкс і $\tau_2 = 1.05 \pm 0.01$ мкс.

Смуга випромінювання при 2.2 eB може бути пов'язана з рекомбінацією локалізаційного стану непрямого екситона, сформованого Г іонами. Швидка компонента загасання смуги випромінювання при 2.2 eB, як показано на рисунку 4.13, буде формуватись за рахунок синглет-триплетного змішаного стану екситона. Повільна компонента загасання пов'язана з триплетним станом екситона, який буде слабо дозволеним внеском p i/aбo d стану ioна галогену [116, 117]. Ми припускаємо, що смуга випромінювання 1.6 eB може бути пов'язана із релаксацією електрон-діркової пари за участі донорних чи акцепторних рівнів.

На рисунку 4.14 показано спектри збудження In_{0.5}Tl_{0.5}I при 4.5 і 100 К. Результати апроксимації спектрів збудження гауссіаном представлені в таблиці 12.

Таблиця 12

λ _{ет} =570 нм	Положення	Півширина, нм	Інтенсивність,	
	максимуму, нм		В. О.	
1	280.7	47.9	119671.1	
2	338.6	26.7	403625.3	
3	352.3	14.3	630146.1	
4	360.4	9.1	691114.6	
λ _{ет} =800 нм	Положення	Півширина, нм	Інтенсивність,	
	максимуму, нм		В.О.	
1	278.1	41.8	179661.6	
2	324.8	28.9	152284.5	
3	385.4	67.7	545666.9	

Розраховані коефіцієнти піків у спектрах збудження кристалу In_{0.5}Tl_{0.5}I.

4	452.5	62.8	785015.3
5	504.3	34.9	360650.9



Рис. 4.14. Спектри збудження кристалу $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ при а - 100 К (λ_{em} =570 нм) і б – 4.5 К (λ_{em} =800 нм). Пунктирна лінія - результат апроксимації функцією Гаусса.

4.1.3. Розрахунки оптичних констант

Спектри уявної частини ε_2 діелектричної функції можна отримати із результатів зонно-енергетичних розрахунків хвильових функцій і власних значень енергії валентних і віртуальних станів. До уявної частини ε_2 дають внески два види електронних збуджень – внутрішньозонні і міжзонні.

Оптичні константи, розраховані на основі коефіцієнта відбивання дають лише інтегральну криву як суму внесків всіх переходів по всьому об'єму зони Брилюена [118].

Спектральні залежності реальної ε_1 і уявної ε_2 частини діелектричної проникності, розрахованої на основі результатів енергетичної зони [24], володіють анізотропією, що підтверджується шляхом порівняння даних для двох поляризацій світла: Е||*a* і Е||*c* (див. рис. 4.15, 4.16).





Рис. 4.15. Реальна частина діелектричної проникності ε_1 , отримана на основі зонних розрахунків для кристалів $In_x Tl_{1-x}I$ (E||a - 1; E||c - 2).





Рис. 4.16. Уявна частина діелектричної проникності ε_2 , отримана на основі зонних розрахунків для кристалів $\ln_x Tl_{1-x}I$ (Е||a-1; E||c-2).

Спектральні залежності оптичних констант, отримані для кристалів ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$, виявляють три головні групи піків, локалізовані в спектральних областях:1.5–3 eV, 3–7 eV, і 7–14 eV. Змінна знаку ε_1 поблизу енергій 4 еВ вказує на прояв колективних ефектів.

Розрахована дисперсія ДПЗ, представлена на рисунку 4.17, для ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ є анізотропною. Концентраційна залежність ДПЗ показує, що зі збільшенням TII зменшується Δn , який пов'язаний зі структурними розупорядкуванням (параметр $a \rightarrow c$). Це є наслідком конкуренції між двома оптичними процесами поблизу забороненої зони, що формують оптичні функції. Також ми не виключаємо можливість присутності фазового переходу в даного типу кристалів, що зумовлено наявністю TII компоненти.



Рис. 4.17. Розрахована спектральна залежність ДПЗ Δn для ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$.

4.1.4. Сили осциляторів

Дійсна ε_1 і уявна ε_2 частина діелектричної проникності, які встановлюють безпосередній зв'язок між мікро- та макроскопічними характеристиками кристалу In_{0.5}Tl_{0.5}I приведенні на рисунку 4.15, 4.16 для поляризації Е||*a* та Е||*c*. Між спектрами функцій, отриманих для різних поляризацій світла, спостерігається виразна анізотропія, особливо в області поблизу краю фундаментального поглинання.

На основі інтегральних спектрів ε_1 , ε_2 кристала будується їхня загальна діаграма Арганда (рис. 4.18). Аналіз цієї діаграми дозволяє однозначно, без під гоночних параметрів, здійснити розклад інтегрального спектра ε_2 на елементарні компоненти і визначити їх характеристики.



Рис. 4.20. Діаграма Арганда для кристала $In_{0,5}Tl_{0,5}I$.

На рисунку 4.19 та в таблиці 13 представлено результати розкладу інтегральної кривої $\varepsilon_2 \, \ln_{0,5} T l_{0,5} I$ для E || a та E || c поляризацій на компоненти в області 0 – 15 еВ.





Рис. 4.19. Інтегральний спектр ε_2 (1 - E||*a*, 2 - E||*c*) In_{0.5}Tl_{0.5}I і його розклад на компоненти. Суцільна крива є сумою розрахованих компонент.

Таблиця 13

O_i	Ella			E c		
	f_i	H_i	E_i	f_i	H_i	E_i
O_1	1,61962	0,21967	2,62251	1,12E+10	4,49E+07	7,30E+08
O_2	3,86522	0,39325	3,00524	7,70234	0,35901	2,75678
O_3	11,5823	0,43891	3,69598	5,89697	0,33073	3,33236
O_4	13,10872	0,85134	4,22957	9,9974	0,7606	3,7307
O_5	2,6269	0,78873	5,24043	14,95053	1,20253	4,48377
O_6	0,70267	0,26828	5,76228	1,21915	0,29065	5,55757
<i>O</i> ₇	0,87611	0,35648	6,4296	10,23483	2,3639	7,61526
O_8	19,61689	4,21513	8,057	13,76662	9,50737	11,53487

Параметри E_i, H_i, f_i осцилятора (O_i) In_{0.5}Tl_{0.5}I.

Часто силу осцилятора f_i усереднюють по загальній кількості валентних електронів і в цьому випадку f_i пропорційна площі смуги в спектрі $\varepsilon_2(E)$. Але коли відомі значення ефективної кількості валентних електронів, які беруть участь в квантових міжзонних переходах $N_{e\phi}$, правильніше розраховувати f_i з врахуванням $N_{e\phi}$.

Слід зазначити, що в загальноприйнятому наближенні представлення інтегральної діелектричної проникності як суми внесків лоренцівських осциляторів застосований метод Арганда дозволяє однозначно розкласти інтегральний спектр ε_2 на мінімальний набір смуг без будь-яких підгоночних параметрів. У кожній смузі підсумовані переходи з близькими енергіями, але не обов'язково близької природи. Тому на основі теоретичних моделей, які припускають тонку структуру смуг, вони можуть бути додатково розкладенні на декілька компонент кожна.

4.2. Двопроменезаломлення

Експерименти показали, що дисперсія ДПЗ для досліджуваних кристалів є нормальною у видимій області спектра. Графік показника ДПЗ як функції довжини хвилі для ТРЗ можна побачити на рисунку 4.20. Видно, що в основній області спектра пропускання показник заломлення зростає в бік більш коротких довжин хвиль.

Таку поведінку може викликати зростання ефектів екситон-фононної взаємодії та внесок від коефіцієнта поглинання в процесі формування краю фундаментального поглинання твердого розчину [14].

Аномально великі значення різниці показників заломлення ($\Delta n > 0,25$) привертають нашу увагу. На наш погляд, така поведінка викликана сильною анізотропії оптичних функцій ε_1 , ε_2 . Схожі випадки реалізуються для чистого бінарного з'єднання InI і TII, а отже і для кристалів ТРЗ In_xTl_{1-x}I.

На рисунку 4.21 приведено для порівняння теоретичну та експериментальну спектральну залежність ДПЗ ТРЗ, які між собою добре узгоджуються (з точністю до сотих).



Рис. 4.20. Експериментальна залежність ДПЗ Δn для кристалів In_xTl_{1-x}I.



Рис. 4.21. Експериментальна і теоретична спектральна залежність ДПЗ Δn для кристала In_{0.5}Tl_{0.5}I (d = 0.46 мм).

Для встановлення температурної поведінки ДПЗ ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ згідно методики викладеної вище та залежності (15) необхідно встановити зміну лінійних розмірів зразка з температурою.

4.2.1. Температурні залежності подвійного заломлення

На рисунку 4.22 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 ($d\Delta n/d\lambda \sim -4.2 \cdot 10^{-3}$ нм⁻¹). Дана тенденція зберігається при зміні температури кристала.



Рис. 4.22. Еекспериментальна залежність ДПЗ $\Delta n(\lambda, T)$ для кристалів In_{0.5}Tl_{0.5}I.

В міру зростання температури величина ДПЗ швидко зменшується, а починаючи від температури T ~ 425 К - слабо змінюється. При охолодженні зразків величина ДПЗ Δn починає монотонно зростати до величини ~ 0.253. Розбіжність між значенням ДПЗ Δn при нагріванні та охолоджені обумовлена інерційністю системи.

Використовуючи експериментально отримані залежності $\Delta n(\lambda)$ для різних значень температури побудовано температурну залежність ДПЗ, яка представлена на рисунку 4.23.



Рис. 4.23. Експериментальна залежність ДПЗ $\Delta n(T)$ для TP3 In_xTl_{1-x}I для довжини світлової хвилі $\lambda = 600$ нм.

Аналогічна поведінка ДПЗ простежується для ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ в області концентрацій $x = 0.4 \div 0.6$.

Величина ДПЗ Δn_i по мірі зростання температури зменшується від ~0.26 до величини ~ 0.249. При температурі 451 К і вище величина ДПЗ не змінюється (зміна в межах похибки), це дозволяє припустити, що при даній температурі є можливою присутність фазового переходу в ТРЗ $\ln_x Tl_{1-x}I$. А саме досліджувані кристали $\ln_x Tl_{1-x}I$ ($0.4 \le x \le 0.6$) із двовісного переходить в одновісний. Аналогічна температурна поведінка притаманна бінарним кристалам TII [119]. Дані залежності дозволяють нам припустити, що ТРЗ $\ln_x Tl_{1-x}I$ ($0.4 \le x \le 0.9$) являє собою матрицю InI із квантовими точками TII компоненти. Відсутність можливості утворення монокристалічного твердого розчину [46] при концентрації x < 0.4 може бути пов'язана з даною особливістю твердого розчину. Залежність величини ДПЗ Δn_i від концентрації ТІІ компоненти представлена на рисунку 4.24.



Рис. 4.24. Експериментальна залежність ДПЗ $\Delta n(x)$ для ТРЗ $\ln_x Tl_{1-x}I$ (λ =600 нм, T = 300 K).

З рисунку 4.24 бачимо, що зростання TlI компоненти в TP3 $In_xTl_{1-x}I$ призводить до зменшення величини ДПЗ за майже лінійним законом:

$$\Delta n \approx 0.384 * x + 0.069 \tag{53}$$

Незначне відхилення $\Delta n_i(x)$ в гору лежить в межах похибки. Таким чином, за допомогою залежності (53) можна визначити необхідне співвідношення компонент InI та TII в TP3 In_xTl_{1-x}I, при наперед відомому значенні показника ДПЗ Δn_i .

4.3. Механічні властивості твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I

4.3.1. Швидкість поширення акустичних хвиль

За методом Пападакіса було проведено експериментальне дослідження швидкості поширення ультразвукових хвиль у ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ (x = 0.9; 0.6; 0.5; 0.4).

Шаруваті кристали легко сколюються вздовж шарів, а для проведення досліджень у напрямках, що лежать у площині шару, кристали потребують спеціального шліфування.

У ланій результати роботі приведено вимірювання швидкості ультразвукових хвиль, які поширюються перпендикулярно до *b* – напрямку осі Робочі об'ємних зразків відповідала кристала. поверхні орієнтація V кристалографічній площині (a,c). Вісь c перпендикулярна до a в площині сколу, а вісь *b*- орієнтована перпендикулярно до площини (a,c).

Ультразвукові хвилі в кристалах збуджувались за допомогою п'єзоперетворювачів, виготовлених із кристалу LiNbO₃. Для збудження повздовжніх ультразвукових хвиль використовувались пластинки Y+36⁰ – зрізу цього кристалу. Із п'єзоперетворювачів знімався сигнал, який відповідає серії відбитих акустичних імпульсів із спадною амплітудою (рис. 4.27).



Рис. 4.27. Схема ехо-імпульсів ультразвукових хвиль у кристалі In_{0.5}Tl_{0.5}I.

Часовий інтервал між імпульсами становить 4.2 мкс. Товщина кристала 4.65 мм. Отже, швидкість поширення ультразвукових хвиль перпендикулярно до b - осі у кристалі In_{0.5}Tl_{0.5}I дорівнює 2.214 км/с.

4.3.2. Пружні константи

Приведено результати теоретично розрахованих пружнихконстант згідно рівняння (22), а саме C₁₁, C₂₂, C₃₃ C₄₄, C₅₅, C₆₆, C₁₂, C₁₃, C₂₃ для TP3 In_xTl_{1-x}I ($0.375 \le x \le 0.125$). Результати для TP3 In_xTl_{1-x}I ($0.375 \le x \le 0.125$), наведені в таблиці 14. Зміна пружних констант в залежності від компонентного складу *x* зображено на рисунку 4.28. Зауважимо, що при зростанніTlI компоненти пружні константи показують якісно аналогічну поведінку. Тоді можна зробити висновок, що зростання Tl в TP3 In_xTl_{1-x}I, призводить до збільшення міцності матеріалу в усіх площинах крім (*a*,*c*) – площини.



Рис. 4.28. Залежність пружних констант від компонентного вмісту талій йодиду в ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$.

Таблиця 14

 C_{11} C₂₂ C_{44} C₅₅ C_{13} C_{33} C_{66} C_{12} C_{23} х 1 27.2 23.1 48.0 36.7 28.0 22.5 23.6 31.0 18.8 0.875 48.0 27.9 36.2 22.7 27.3 22.7 23.8 27.8 19.1 0.75 48.5 28.0 35.9 22.5 27.4 22.8 23.9 26.6 19.9 0.625 49.3 20.5 24.9 23.1 22.9 20.3 28.8 35.7 24.3 0.5 49.7 29.2 35.1 20.1 22.9 23.4 24.6 22.3 20.7 0.375 50.8 34.3 19.8 29.4 21.8 23.5 25.2 20.8 21.8

Пружні константи в ГПа ТРЗ In_xTl_{1-x}I в залежності від компонентного складу ТІІ.

Знаючи пружні константиможна встановити значення величини об'ємного модуля пружності (B₀), [100] модуль Юнга (Y₀) і модуль зсуву (C') [121, 122] з використанням наступних співвідношень:

$$B_{0} = \frac{C_{11} + 2C_{12}}{3}$$

$$Y_{0} = \frac{(C_{11} + 2C_{12})(C_{11} - C_{12})}{C_{11} + C_{12}}$$

$$C' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2}$$
(54)

Значення B₀, Y₀ і C' наведені в таблиці 15. Композиційна залежність B₀, Y₀ і C' показана на рисунку 4.29. Зверніть увагу, що при зростанні TII компоненти всі параметри, а саме B₀, Y₀ і C', монотонно зростають. Об'ємний модуль пружності речовини визначає опір цієї речовини до рівномірного стиснення. Таким чином, збільшення B₀ з включенням TII, дозволяє припустити, що TP3 In_xTl_{1-x}I стає менш стисливим. Модуль Юнга є мірою жорсткості даного матеріалу. Отже, збільшення Y₀ дозволяє припустити, що досліджуваний матеріал стає більш стійким до прогину, або деформації за допомогою прикладеної сили. Модуль зсуву визначається як відношення напруги зсуву додеформації зсуву. Зростання С' в ТРЗ In_xTl_{1-x}I показує, що матеріал стає більш жорстким.



Рис. 4.29. Залежність об'ємного модуля пружності (В₀), [100] модуль Юнга (Y₀) і модуль зсуву (С') від компонентного складу ТРЗ In_xTl_{1-x}I.

Таблиця 15

Об'ємний модуля пружності (B_0), [100] модуль Юнга (Y_0) і модуль зсуву (C') ТРЗ In_xTl_{1-x}I.

x	В ₀ , ГПа	Υ ₀ , ГПа	С', ГПа
1	31.7	38.0	12.2
0.825	31.9	38.0	12.2
0.75	32.1	38.3	12.3
0.625	32.6	38.9	12.5
0.5	33.0	39.1	12.6
0.375	33.7	39.8	12.8

З експериментально встановленими значеннями швидкості звуку в ТРЗ та враховуючи густини кристалів [15], можна за рівнянням Крістоффеля обчислити пружну константу С₂₂:

$$C_{22} = \rho \vartheta^2 \tag{55}$$

Використовуючи класичну методику викладену в роботі [120] теоретично розраховуємо значення поперечних і повздовжніх хвиль які поширюються в кристалі. Швидкість поширення поперечних хвиль (паралельних до площини (*a*,*c*) - шару) визначається за співвідношенням:

$$\vartheta_{||} = \sqrt{\frac{Y_0}{\rho}} \tag{56}$$

де ρ – густина кристалу.

Натомість швидкість поширення повздовжніх хвиль (перпендикулярних до площини сколу) визначається за величиною модуля зсуву:

$$\vartheta_{\perp} = \sqrt{\frac{\mathsf{C}'}{\rho}} \tag{57}$$

В таблиці 16 наведено експериментальні та теоретичні значення пружної константи C₂₂ та швидкості поширення звуку в кристалах.

Таблиця 16

Експериментальні (е. з.) та теоретично розраховані (т. р. з.) значення пружної константи С₂₂ та швидкості поширення звуку в ТРЗ In_xTl_{1-x}I.

x	С ₂₂ , (ГПа) т. р. з.	υ _∥ , (км/с)	∂ ⊥,(км/с)	x	С ₂₂ , (ГПа) е. з.	υ , (км/с)
		т. р. з.	т. р. з.			e. 3.
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

Порівнюючи отримані результати із експериментальними даними для різних шаруватих кристалів (GaS, GaSe, TiS₂, TiSi₂) [121, 122] бачимо значну анізотропію пружних властивостей орторомбічних сполук індію, зокрема, для напрямків, що лежать у площині шарів кристала. Також швидкість поширення звуку між шарами кристала $\vartheta_{||}$ є вищою ніж перпендикулярно до них ϑ_{\perp} , яка по мірі зростання TII компоненти зменшуються.

4.3.3. Відносне лінійне видовження

Для встановлення температурної поведінки лінійних розмірів зразків та встановлення наявності температурних незворотних процесів експеримент проводився в режимі нагрівання та охолодження. Залежність відносного лінійного розширення від температури TP3 In_{0,5}Tl_{0,5}I приведено на рисунку 4.25.



Рис. 4.25. Температурна залежність відносного лінійного видоження $\Delta l/l$ для ТРЗ In_{0.5}Tl_{0.5}I.

Кристали $\ln_x Tl_{1-x}I$ ($x = 0.4 \div 0.9$) нагрівали від 310 К до 520 К, а потім охолоджували до початкової температури. При нагріванні до температури ~ 450 К кристал видовжується – ділянка кривої $\Delta l/l = f(T)$ на проміжку від 355°К до 450 К монотонно зростаюча. Приблизно при температурі 450 К і вище розміри кристала змінюються без стрибків. Процес охолодження кристала супроводжувався різким монотонним зменшенням відносного лінійного розширення від температури ~ 500 К аж до 420 К.

В міру зростання талієвої компоненти гістерезис слабо зміщується в сторону вищих температур. Проте для малого вмісту талієвої компоненти (< 0.4) – гістерезис не проявляється. З експериментальних досліджень температурної залежності відносного лінійного розширення видно, що вузькі області аномальних змін термічного розширення при нагріванні та охолодженні не збігаються, що свідчить про наявність значного гістерезису (~ 30 K). Останній може вказувати на наявність фазового перетворення в кристалі, яке близьке за характером до переходу першого роду.

З використанням рівняння (12) визначено величину коефіцієнта термічного розширення α (див. рис. 4.26). Наявність двох дещо «розмитих» піків підтверджує можливість існування структурного перетворення в ТРЗ In_xTl_{1-x}I. Відмінність точки фазового переходу, для різних зразків, одержаної з залежності лінійного видовження лежить в межах похибки вимірювань.

Необхідно зазначити, що з досліджень відносного лінійного видовження нами було отримано тільки інтервал температур в межах якого спостерігається структурне перетворення. Проте для встановлення кількісних параметрів ділянок нагрівання та охолодження необхідно провести калориметричні дослідження ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$. Даний експеримент також дасть відомості про присутність (відсутність) проміжних перетворень в структурі ТРЗ.



Рис. 4.26. Температурна залежність коефіцієнта лінійного термічного розширення ТРЗ In_{0.5}Tl_{0.5}I.

4.3.4. Калориметричні дослідження

Для підтвердження припущення про присутність структурних перетворень в ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ 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 фазових трансформацій у досліджуваних зразках.

Термічні дослідження зразків кристалів ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$ (x = 0.5; 0.8) було здійснено за допомогою методики ДТА. Діапазон досліджень простягався від кімнатної температури (~300 K) до температури 560 K, з кроком зміни $dT/dt \approx$ 5 K/xB. На рисунку 4.27 наведено температурні залежності відносного сигналу ДТА $\Delta U(T)$ для кристалів $In_{0.8}Tl_{0.2}I$ (a) 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 $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ маємо чотири виразних аномальних ділянок, одна з яких спостерігається при охолодженні.

Перша аномальна ділянка для ТРЗ $In_{0.5}Tl_{0.5}I$, яка припадає на діапазон температур ~ 170–190 К (див. рис. 4.276), відповідає ендотермічному процесові з "ентальпією" $\Delta H = -3.44$ мкВ*с/мг, розрахованою нами як площа над "від'ємним піком" кривої $\Delta U(T)$. Наступна аномальна ділянка спостерігається в діапазоні температур ~ 200-208 К з $\Delta H = -1,01$ мкВ*с/мг. Нарешті, третя аномальна ділянка, яка відповідає процесу нагрівання, спостерігається за температури ~ 216-222 К з $\Delta H = -1,43$ мкВ*с/мг.

Наявність трьох аномальних ділянок свідчить про можливість структурного перетворення першого роду в TP3 $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ та вказує на той факт, що в зразках існують проміжні структурні перетворення.





Рис. 4.27. Температурні залежності відносного сигналу ДТА Δ*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.

Аномальні ділянки можуть бути пов'язаним із частковим розупорядкуванням структури високотемпературної фази, що означатиме наявність ендотермічного процесу при нагріванні. Натомість, при охолодженні TP3 In_{0.5}Tl_{0.5}I спостерігається одна аномальна ділянка за температури ~ 147–150 К та $\Delta H = 1,09$ мкВ*с/мг.

Порівнюючи результати дослідження ДТА та відносного лінійного розширення (див. рис. 4.25) для ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ спостерігаємо добре узгодження результатів експериментальних досліджнь, 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.

Оскільки при температурі порядку 176 °С в ТІІ 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-, мікро- кристалів ТІІ в матриці InI. А наявність трьох аномальних ділянок може бути обумовлена проміжними перетвореннями симетрії в талієвій компоненті. Остаточно стверджувати, які саме розміри кристалів ТІІ (нано чи мікро) утворюються є проблематично.

Висновки до розділу 4

З спектрів фотопровідності встановлено, що найбільш інтенсивний максимум (~1.2 eB) відповідає механізму протіканню струму в напрямку ланцюжкових утвореннях In – Tl та відповідає *n*- типу провідності. А максимум 2.1 – 2.3 eB відповідає краю фундаментального поглинання та переходам вздовж ланцюжкових з'єднань I – I, з *p*- типом провідності. Запропоновано можливість застосування досліджуваного матеріалу в якості робочого елемента нано– чи мікро- конденсатора.

Досліджено температурну поведінку спектрів ΦЛ В широкому температурному діапазоні (4.5 – 300 К). У спектрах спостерігаються два піки (1.6 і 2.2 eV). Встановлено, що край оптичного поглинання формується переважно міжкатіонними переходами. Смуга випромінювання при 2.2 eB супроводжується зміщенням в сторону нижчих енергій, а смуга при 1.6 еВ – зміщенням положення максимуму в сторону вищих енергій. Ми припускаємо, що смуга ФЛ при 1.6 еВ пов'язана з анігіляцією зв'язаного екситона, а смуга при 2.2 еВ – з поверхневими ефектами. Встановлено, що кінетика загасання смуг фотолюмінесценції складається з двох компонент з часами релаксації 181.6 нс і 1.236 мкс для піку при 2.2 еВ та 16.9 мкс і 1.05 мкс для піку при 1.6 еВ. Досліджено спектри збудження $\Phi Л$ кристалу In_{0.5}Tl_{0.5}I.

Спектральні залежності реальної ε_1 і уявної ε_2 частини діелектричної проникності, розрахованої на основі результатів енергетичної зони з використанням методу Крамерса-Кронігера.

Розраховано залежність ДПЗ Δn_i в залежності від вкладу *х* компоненти. Концентраційна залежність ДПЗ показала, що при зростанні ТІІ компоненти величина Δn зменшується. З поведінки ДПЗ з $\ln_x Tl_{1-x}I$, ми припускаємо, що даний кристал володіє фазовим переходом.

Загальний спектр діелектричної проникності розкладено на 8 смуг переходів без застосування підгоночних параметрів. Визначенні основні параметри осциляторів переходів.

Виміряне ДПЗ для твердого розчину заміщення $In_x Tl_{1-x}I$. Встановлено аномально велике значення ДПЗ ($\Delta n > 0.25$) у видимому діапазоні довжин хвиль (570 – 680 нм).

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 Δn_i по мірі зростання температури зменшується від ~ 0.26 до величини ~ 0.249. При температурі 451 К і вище інтерференційна картина не змінювалась, а пізніше «зникала».

Представлено концентраційну залежність ДПЗ Δn_i та встановлено її лінійний характер. Запропоновано рівняння для розрахунку концентраційного вкладу компонент ТРЗ $\ln_x Tl_{1-x}I$ в залежності від необхідного показника ДПЗ Δn_i .

Обчислено енергію напруження для дев'яти деформацій ґратки кристалів, на основі яких отримано компоненти тензора пружних констант. Величини об'ємного модуля пружності (B_0), [100] модуль Юнга (Y_0) і модуль зсуву (C') розраховано із використанням пружних констант. Наведено їхня концентраційна залежність від компоненти InI в TP3In_xTl_{1-x}I.

Виявлено сильну анізотропію модуля об'ємного стиску вздовж кристалофізичних осей.

На основі пружних констант розраховано швидкість поширення повздовжніх і поперечних звукових хвиль в досліджуваних зразках.

Експериментально встановлено швидкість поширення ультразвукових хвиль вздовж (a,c) - площини сколу в ТРЗ $In_x Tl_{1-x}I$. На основі експериментальних значень розраховано пружну константу C_{22} .

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ І 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 Г 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 TI. 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 – T1 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 °C < T < 222 °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 TII, яка в свою чергу приводить до розорієнтації твердого розчину і до утворення нано-, мікро- кристалічних фаз ТІІ (O_h симетрії).

6. Експериментальними дослідженнями спектральної та температурної залежності двопроменезаломлення підтверджено присутність структурного перетворення в TP3 $In_xTl_{1-x}I$ та виявлено аномально велике значення величини двопроменезаломлення ($\Delta n_i = 0.25$).

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 СО₂- 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 ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

- Samara G.A. Polymorphism, compressibility and thermal expansion of thallous iodide / G.A. Samara, L.C. Walters, D.A. Northrop // Journal of Physics and Chemistry of Solids. — 1967. — Vol. 28, № 10. — P. 1875–1883.
- Франів А.В. Кристалічна структура та оптичні властивості ТРЗ In_xTl_{1-x}I // А.В. Франів, О.В. Франів, І.М. Кравчук, О.М. Савчук // Фіз. зб. НТШ. – 2001. – Т. 4. – С. 75–79.
- Довгий Я.О. Фононні спектри твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I / Я.О. Довгий, С.В. Тернавська, А.В. Франів// Фіз. зб. НТШ. — 2002. — Т. 5. — С. 210–240.
- Блонський І.В. Екситони в твердих розчинах заміщення з композиційним розупорядкуванням гратки In_xTl_{1-x}I / I.В. Блонський, М.І. Бігун, Ю.О. Лунь, А.В. Франів // УФЖ. 1992. Т. 37, №4. С. 547-551.
- 5. Франів А.В. Фотопровідність твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I / А.В. Франів // Вісн. Львів. ун-ту. Серія фізична. 1998. Вип. 30. С. 92–96.
- Довгий Я.О. ІЧ-спектри твердих розчинів In_xTl_{1-x}I. / Я.О. Довгий, А.В. Франів, С.В. Тернавська // Вісник Львів. університету, сер. Фізична. — 2001. — Вип. 34. – С. 49-52.
- Довгий Я.О. Комбінаційне розсіювання світла в системі In_xTl_{1-x}I: теоретикогруповий аналіз / Я.О. Довгий, С.В. Тернавська, А.В. Франів // Вісн. Львів. унту. Серія фізична. — 2003. — Вип. 36. – С. 34-41.
- Довгий Я.О. Оптичні функції твердих розчинів In_xTl_{1-x}I / Я.О. Довгий,
 I.Д. Карбовник, А.В. Франів, С.В. Тернавська // Вісн. Львів. ун-ту. Серія фіз. — 2003. — Вип. 36. С. 255-259.
- 9. Franiv A. Electron and phonon spectra of In_xTl_{1-x}I substitutional solid solutions / A. Franiv, O. Bovgyra, O. Savchyn // UJP. 2006. Vol. 51, № 3. P. 269–274.
- 10. Dovhyi Ya.O. Raman spectra of $In_x Tl_{1-x}I$ substitutional solid solutions / Ya.O. Dovhyi, S.V.Ternavska, A.V. Franiv, O.V. Bovgyra, O.V. Savchyn //
Functional materials. — 2005. — Vol. 12, № 3. — P. 503–506.

- 11. Franiv A.V. Luminescence of In_xTl_{1-x}I nanocrystals embedded in dielectric matrixes
 / A.V. Franiv, O.V. Bovgyra, O.V. Franiv , D.B. Goyer // Nanosystems,
 Nanomaterials, Nanotechnologies. 2008. Vol. 6, № 1. P. 75–81.
- 12. Xu Z.P. First-principle study on the effects of tl doping on the band gap and the band-edge of optical absorption of InI / Z.P. Xu, Y.Z. Wang, W. Zhang [et al.] // Acta Physica Sinica. 2014. Vol. 63, № 14. P. 147102.
- 13. Франів А.В. Про структуру і оптичні властивості твердих розчинів In_xTl_{1-x}I / А.В. Франів // УФЖ. 2001. Vol. 46, № 4. С. 461–465.
- 14. Кашуба А.І. Концентраційна залежність ширини забороненої зони твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I / А.І. Кашуба // Вісн. Львів. ун-ту. Серія фізична. 2015. Вип. 50. С. 3–9.
- 15. Кашуба А.І. Фононний спектр твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I / А.І. Кашуба, С.В. Апуневич // Журнал нано- та електронної фізики. 2016. Вип. 8, № 1. С. 1010-1-1010–5.
- 16. Кашуба А., Семків І., Бовгира О., Франів А., Соловйов М. Трансформація ширини забороненої зони твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених і студентів «Перспективні напрямки сучасної електроніки, інформаційних та комп'ютерних систем» MEICS, Дніпропетровськ, 2015: с. 195–197.
- 17. Кашуба А.І., Франів А.В., Брезвін Р.С., Бовгира О.В., Франів В.А. Синтез, вирощування та температурна залежність відносного лінійного розширення твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», Кременчук, 2016: с. 174–175.
- 18. Кашуба А.І., Демченко П.Ю., Бовгира О.В., Франів В.А., Франів А.В. Синтез, вирощування та структурні дослідження твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» з міжнародною участю, Київ, 2016: с. 76–77.
- 19. Franiv A.V. Temperature behavior of thermal expansion and birefringence of $In_x Tl_1$.

_xI -substitution solid solutions / A.V. Franiv, V.Y. Stadnyk, A.I. Kashuba [et al.] // Optics and Spectroscopy. — 2017. — Vol. 123, № 1. — P. 177–180.

- Кашуба А.І. Діаграми Арганда та сили осциляторів кристала In_{0.5}Tl_{0.5}I / А.І. Кашуба, О.В. Бовгира, А.В. Франів, С.В. Апуневич // Фізика і хімія твердого тіла. 2016. Vol. 17, № 3. С. 350–356.
- 21. Kashuba A.I. Birefringence of In_xTl_{1-x}I solid state solution / A.I. Kashuba,
 A.V. Franiv, O.V. Bovgyra, R.S. Brezvyn // Functional materials. 2017. Vol. 23, № 4. P. 026–030.
- Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В., Франів В.А. Лінійне розширення та оптична анізотропія твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. Матеріали IV Всеукраїнської науково-практичної конференції молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла. Стан, досягнення і перспективи», Луцьк, 2016: с. 29–31.
- 23. Кашуба А.І., Франів А.В., Бовгира О.В. Температурна поведінка двопроменезаломлення твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» з міжнародною участю, Київ, 2017: с. 28–29.
- 24. Кашуба А.І. Особливості зонної структури твердих розчинів заміщення In_xTl₁.
 _xI / А.І. Кашуба, О.В. Бовгира, О.В. Футей, А.В. Франів // Електроніка та інформаційні технології. 2016. Вип. 6. С. 32–38.
- 25. Кашуба А., Бовгира О., Франів А. Зонна енергетична структура твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «Еврика», Львів, 2015: с. С10.
- 26. Кашуба А.І., Бовгира О.В. А.В. Франів. Аb initio розрахунки електронної структури твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка», Суми, 2017: с. 42.
- 27. Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В., Футей О.В. Пружні властивості твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. Міжнародна конфренція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика"

Львів, 2017: с. СЗ.

- 28. Франів А.В., Кашуба А.І. Швидкість поширення звуку в твердих розчинах заміщення In_xTl_{1-x}I. Міжнародна конфренція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика" Львів, 2017: с. С5.
- 29. A.I. Kashuba, I.V. Semkiv, O.V. Bovgyra, A.V. Franiv. Photoluminescence studies of In_xTl_{1-x}I. Int. Conf. Sudents Young Sci. Teor. Exp. Phys. "Heureka," Lviv, 2017: p. B1.
- 30. 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. № и 201702658; заявл. 21.03.2017; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16.
- 31. Franiv A.V., Kashuba A.I. First principles study of vibrational properties of $In_x Tl_{1-x}I$ substitutional solid soltions. VII Int. Conf. Young Sci. "LOW Temp. Phys. " Kharkiv, 2016: p. 175.
- 32. Кашуба А.І., Франів А.В., Бовгира О.В., Франів В.А. Дисперсія показника двопроменезаломлення та концентраційна залежність оптичних функцій твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. VIII Міжнародна наукова конференція «Релаксаційно, нелінійно, акустооптичні процеси та матеріали РНАОПМ-2016», Луцьк, 2016: с. 118–121.
- 33. 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.
- 34. Григорьева Д.Г. Электронные процессы в твердых растворах галогенидов таллия / Д.Г. Григорьева, Д.К. Миллере, А.В. Номоев, И.С. Лисицкий, Т.Л. Лихолетова// Изв. АН Латв. ССР. Сер.: Физ. и техн. наук. 1988. №3. С.46-49.
- 35. Ольская М.А. Изучение диаграмм состояния систем TlCl-TlBr и TlBr-TlJ

методом термического анализа / М.А. Ольская, О.Н. Постникова, П.И. Федоров, Т.И. Дарвойд, Л.А. Радушкевич.// Научные труды ГИРЕДМЕТа, т. XXIX, Москва, 1970. Издат. МЕТАЛЛУРГИЯ, с.3.

- 36. Meyer G. Notiz zur kenntnis der roten monohalogenide des indiums, InX (X= Cl, Br, I) / G. Meyer, T. Staffel // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 1989. Vol. 574, № 1. P. 114–118.
- 37. Jones R.E. The crystal structure of indium iodide / R.E.Jones, D.H. Templeton // Acta crystal. 1955. Vol. 8. P. 847.
- 38. Stepipa S.B. Study of solubility and of solid phases in CsI-TlI-H₂O system / S.B. Stepipa, G.V. Zimina, F.M. Spiridonov // Russ. J. Inorg. Chem. 1986. Vol. 31, № 6. P. 1556–1558.
- 39. Brightwell J.W. The silver iodide-thallium iodide pseudo-binary system / J.W. Brightwell, L.S. Miller, A. Munday, B. Ray // Physica Status Solidi (a). 1983. Vol. 79, № 1. P. 293–300.
- 40. Müürsepp T. X-ray diffraction study of the systems TII-CsI, TII-RbI, and TII-TICI / T. Müürsepp, A. Haav // Physica Status Solidi (a). 1974. Vol. 21, № 2. P. K81–K83.
- 41. C.P.J.M. van der Vorst. The structures of yellow and red indium monochloride / C.P.J.M. van der Vorst, G.C. Verschoor, W.J.A. Maaskant // Acta Crystallographica Section B Structural Crystallography and Crystal Chemistry. 1978. Vol. 34, № 11. P. 3333–3335.
- 42. Жукова Л.В. Материалы микро- и оптоэлектроники: кристаллы и световоды : учебное пособие для вузов / Л.В. Жукова, А.С. Корсаков, Д.С. Врублевский ; под науч. ред. Б.В. Шульгина. — М. : Издательство Юрайт, 2017. — 279 с.
- 43. Жукова Л.В. Инфракрасные кристаллы. Теория и практика : учебник / Л.В. Жукова, А.С. Корсаков, Д.Д. Салимгареев. Екатеринбург: Издательство УМЦ УПИ, 2015. 215 с.
- 44. Heidrich K. Optical properties of polymorphous thallous halide mixed crystal layers
 / K. Heidrich, W. Schäfer, M. Schreiber [et al.] // Physica Status Solidi (b). —
 1977. Vol. 84, № 2. P. 629–635.

- 45. Блонский И.В. Оптические свойства слоистого InI в области края фундаментального поглощения / Блонский И.В., Крочук А.С., Стецишин Т.Л. Франив А.В. // ФТТ. — 1986. — Т 28, № 10. — С. 3136–3139.
- 46. Коршунов В.Г. Фазовые равновесия в галогенидных системах / В.Г. Коршунов
 1979. 180 с.
- 47. Воронкова Е.М. Оптические материалы для инфракрасной техники / Е.М. Воронкова, Б.Н. Гречушников, Г.И. Дистлер, И.П. Петров. М.: 1965. 335 с.
- 48. Блистанов А.А. Акустические кристаллы: справочник / А.А. Блистанов,
 В.С. Бондаренко, Н.В. Переломова и др. М.: 1982. 632 с.
- 49. Постникова О.Н. Система InI-TII / О.Н. Постникова, Ю.Н. Денисов, П.И. Федоров, Н.С. Малова, Л.С. Радушкевич // Ж.неорг. химии. 1973. Т 18, № 5. С. 1436.
- 50. Kolinko M.I. Density of states of InI: theoretical and experimental investigation /
 M.I. Kolinko // Physical Review B. 1997. Vol. 55, № 7. P. 4007–4010.
- 51. Becker D. Ab initio high pressure investigations of InI / D. Becker, H.P. Beck // Zeitschrift f
 ür anorganische und allgemeine Chemie. 2004. Vol. 630, № 1. P. 41–50.
- 52. Kolinko M.I. Characterization of X-ray photo- and inverse photoelectron spectra of orthorhombic III–VII compounds in terms of norm-conserving pseudopotential calculation: Application to TII / M.I. Kolinko, R.Y. Bibikov // Zeitschrift für Physik B Condensed Matter. — 1994. — Vol. 95, № 2. — P. 167–172.
- 53. Колінько М.І. Зонно-енергетична діаграма броміду індію / М.І. Колінько, О.В. Бовгира. // УФЖ. 2001. Т 46, № 7. С. 707–719.
- 54. Бовгира О.В. Вплив тиску на електронний спектр галогенідів індію і талію / О.В. Бовгира, М.В. Охримчук, А.В. Франів // УФЖ. 2010. Т 55, № 9. С. 1013–1019.
- 55. Cohen R.E. Accuracy of equation-of-state formulations / R.E. Cohen, O.Gülseren, R.J. Hemley // American Mineralogist. 2000. Vol. 85, № 2. P. 338–344.
- 56. Biswas K. First principles study of native defects in InI / K. Biswas, M.-H. Du //

Journal of Applied Physics. — 2011. — Vol. 109, № 11. — P. 113518.

- 57. Zhang M. Tetragonal high-pressure phase of InI predicted from first principles / M. Zhang, H. Yan, G. Zhang [et al.] // Physica B: Condensed Matter. 2012. Vol. 407, № 3. P. 398–402.
- 58. Kohn W. Self-consistent equations including exchange and correlation effects / W. Kohn, L.J. Sham // Physical Review. 1965. Vol. 140, № 4A. P. A1133–A1138.
- 59. Perdew J.P. Generalized gradient approximation made simple / J.P. Perdew,
 K. Burke, M. Ernzerhof // Physical Review Letters. 1996. Vol. 77, № 18. —
 P. 3865–3868.
- 60. Kresse G. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method
 / G. Kresse, D. Joubert // Physical Review B. 1999. Vol. 59, № 3. —
 P. 1758–1775.
- 61. Dovgii Y.O. Band structure and charge density distribution of cubic face-centred TII single crystals / Y.O. Dovgii, I.V. Kityk, M.I. Kolinko [et al.] // physica status solidi (b). 1991. Vol. 167, № 2. P. 637–646.
- 62. Becker D. Ab initio investigations of TlI-type compounds under high pressure / D. Becker, H.P. Beck // Zeitschrift f
 ür Kristallographie Crystalline Materials. 2004. Vol. 219, № 6. P. 348–358.
- 63. Takahei K. Reflectivity spectra of TlCl-TlBr mixed crystals / K. Takahei,
 K. Kobayashi // Journal of the Physical Society of Japan. 1977. Vol. 43, № 3.
 P. 891–898.
- 64. Григорьева Л.Г. Край фундаментального поглощения и люминесценция в системе TlCl-TlBr / Л.Г. Григорьева, Д.К. Миллере, И.С. Лисицкий, Т.Л. Лихолетова // Изв. АН Латв.ССР. Сер.: Физ. и техн. наук. 1985. № 6. С. 37-41.
- 65. Yoshida M. Exciton transitions in indium halides / M. Yoshida, N. Ohno,
 H. Watanabe [et al.] // Journal of the Physical Society of Japan. 1984. Vol. 53, № 1. P. 408–418.
- 66. Yoshida M. Direct and indirect exciton transitions in InBr_xI_{1-x} mixed crystals /

M. Yoshida, N. Ohno, K. Nakamura, Y. Nakai // Journal of the Physical Society of Japan. — 1983. — Vol. 52, № 4. — P. 1108–1110.

- Blonskij I.V. Influence of static lattice disordering on optical properties of In_xTl_{1-x}I crystals / I.V. Blonskij, M.I. Kolinko, Yu.O. Lun, A.V. Franiv. Proc. SPIE 2647, International Conference on Holography and Correlation Optics, 452 (November 10, 1995).
- 68. Довгий Я.О. Явище автоінтеркаляції у шаруватих кристалах In_xTl_{1-x}I / Я.О. Довгий, С.В. Тернавська, А.В. Франів // УФЖ. 2002. Т 47, № 1. С. 54–60.
- 69. Ohno N. Optical properties of orthorhombic thallous iodide / N. Ohno, K. Nakamura, Y. Nakai // Journal of the Physical Society of Japan. 1986. Vol. 55, № 10. P. 3659–3663.
- 70. Franiv A.V. Optical properties of quantum size nanocrystals In_xTl_{1-x}I embedded in solid matrices / A.V. Franiv, R.V. Peleshchyshyn, Yu.M. Kolosivski // Ukrainian Journal of Physical Optics. 2000. Vol. 1, № 1. P. 24–27.
- 71. STOE &Cie GmbH, WinXPOW 3.03, Powder Diffraction Software Package, Darmstadt, Germany, 2010.
- 72. 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.
- 73. J. Rodriguez-Carvajal, Recent developments of the program FULLPROF, Commission on Powder Diffraction (IUCr), Newsletter 26 (2001) 12–19.
- 74. T. Roisnel, J. Rodriguez-Carvajal, WinPLOTR: a Windows tool for powder diffraction patterns analysis, Mater. Sci. Forum 378–381 (2001) 118–123.
- 75. Hohenberg P. Inhomogeneous electron gas / P. Hohenberg, W. Kohn // Physical Review. 1964. Vol. 136, № 3В. P. B864–B871.
- 76. Bachelet G.B. Pseudopotentials that work: from H to Pu / G.B. Bachelet,
 D.R. Hamann, M. Schlüter // Physical Review B. 1982. Vol. 26, № 8. —
 P. 4199–4228.
- 77. Kolinko M.I. Band energy diagram of indium bromide / M.I. Kolinko,

O.V. Bovgyra // Ukr. J. of Phys. — 2001. — Vol. 46, № 7. — P. 707–719.

- 78. Бовгира О., Кашуба А., Рудко М., Франів В. Зонна енергетична структура кристалів Tl₄CdI₆. Міжнародна конфренція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика" Львів, 2013: с. А11.
- 79. Chadi D.J. Special points in the brillouin zone / D.J. Chadi, M.L. Cohen // Physical Review B. — 1973. — Vol. 8, № 12. — P. 5747–5753.
- Кашуба А.І. Теоретико-груповий аналіз фононних спектрів кристалу Tl₄HgI₆ / Кашуба А.І., Попель О.М., Бовгира О.В., Франів А.В. Соловйов М.В. // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика. 2015. С. 64–69.
- 81. Франів А.В. Спектри комбінаційного розсіювання кристалів групи А₄BX₆ / Франів А.В., Соловйов М.В., Футей О.В., Гомоннай О.О. Кашуба А.І. // Вісн. Львів. ун-ту. Серія фізична. 2016. Вип. 51. С. 62–67.
- Кашуба А., Попель О., Соловйов М., Франів А. Теоретико-груповий аналіз фононних мод кристалу Tl₄HgI₆. Міжнародна конфренція молодих вчених і аспірантів "IEФ-2015" Ужгород, 2015: с. 135.
- 83. Пуле А. Колебательные спектры и симметрия кристаллов / А. Пуле, Ж.-П. Матье — М.: Мир 1973. — 437 с.
- 84. Piasecki M. Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on Tl₄HgI₆ / M. Piasecki, G. Lakshminarayana, A.O. Fedorchuk [et al.] // Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2013. Vol. 24, № 4. P. 1187–1193.
- 85. Franiv A. Growth, crystal structure, thermal properties and optical anisotropy of Tl₄CdI₆ single crystals / A. Franiv, O. Kushnir, I. Girnyk [et al.] // Ukrainian Journal of Physical Optics. — 2013. — Vol. 14, № 1. — P. 6.
- 86. Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В. Фотопровідність твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I (0.4≤x≤0.9). Науково-технічна конференція «Фізика, електроніка, електротехніка», Суми, 2016: с. 41.
- 87. Гамерник Р.В. Оптична та фотоелектрична спектроскопія дефектів у фоторефрактивних кристалах Sn₂P₂S₆ та (Sn,Pn)₂P₂S₆ / P.B. Гамерник,

Ю.П. Гнатенко, О.Г. Сливка // Журнал фізичних досліджень. - 2008. - Т. 12, № 4. - С. 4703(1)-4703(6).

- 88. Романюк М.О. Практикум з кристалооптики / М.О. Романюк Львів : 2012.
 234 с.
- 89. Стадник В.И. Двулучепреломляющие свойства механически зажатых кристаллов K₂ZnCl₄ / В.И. Стадник, В.М. Габа, Б.В. Андриевский, З.О. Когут // Физика твердого тела. 2011. Т. 53, № 1. С. 125–130.
- 90. Габа В.М. Устройство для регулирования температуры / В.М. Габа, З.М. Урсул, Н.А. Романюк // А.С. 1374962 (СССР).
- 91. Kashuba A.I., Franiv A.V., Brezvin R.S., Bovgyra O.V., Apunevych S.V. Birefringence of $In_xTl_{1-x}I$ solid solutions. IX Int. Conf. "TOPICAL Probl. Semicond. PHYSICS," Truskavets, 2016: pp. 54–55.
- 92. Witten T.A. Argand diagrams of dielectric response / T.A. Witten, S.R. Nagel // Solid State Communications. 1975. Vol. 16, № 2. P. 185–188.
- 93. Соболев В.В. Методи вычислительной физики твердого тела. Электронная структура полупроводников / В.В. Соболев, В.В. Немошкаленко Наукова думка 1988. 422 с.
- 94. Влох О.Г., Мокрый О.М., Китык А.В. Устройство для измерения скорости ультразвука в твердых и жидких средах. Авт.свид. СССР, N 1608432 от 22.07.1990.
- 95. Papadakis E.P. Ultrasonic phase velocity by the pulse-echo-overlap method incorporating diffraction phase corrections / E.P. Papadakis // The Journal of the Acoustical Society of America. 1967. Vol. 42, № 5. P. 1045–1051.
- 96. Helmholz L. The crystal structure of the low temperature modification of thallous iodide / L. Helmholz // Zeitschrift f
 ür Kristallographie Crystalline Materials. 1936. Vol. 95, № 1–6. P. 129–137.
- 97. Колінько М.І. Розподіл заряду і хемічний зв'язок у шаруватих монокристалах йодиду індію / М.І. Колінько // Жур. фіз. досл. 1998. Т. 2 С. 70–75.
- 98. Kolinko M.I. Band energy parameters and density functions of orthorhombic tli / M.I. Kolinko, I.V. Kityk, A.S. Krochuk // Journal of Physics and Chemistry of

Solids. — 1992. — Vol. 53, № 10. — P. 1315–1320.

- 99. Kolinko M.I. Parameters of the electron spectrum of orthorhombic indium chloride single crystals / M.I. Kolinko, A.H. Nevidomskyy // Journal of Physical Studies. — 2000. — Vol. 4, № 4. — P. 437–447.
- 100. Kolinko M.I. Optical constants of indium bromide / M.I. Kolinko, O.V. Bovgyra,
 M. Piasecki // Low Temperature Physics. 2001. Vol. 27, № 2. P. 153–157.
- 101. Woolley J.C. Reflectivity of GaAs1-xPx alloys / J. C. Woolley, A. G. Thompson,
 M. Rubenstein // Physical Review Letters. 1965. Vol. 15, № 16. P. 670–672.
- 102. 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.
- Grundmann M. The physics of semiconductors / Grundmann M. Springer Berlin Heidelberg, 2006.
- 104. Schmid P.E. Optical absorption in heavily doped silicon / P.E. Schmid // Physical Review B. 1981. Vol. 23, № 10. P. 5531–5536.
- 105. Bugajski M. Concentration-dependent absorption and photoluminescence of n -type InP / M. Bugajski, W. Lewandowski // Journal of Applied Physics. — 1985. — Vol. 57, № 2. — P. 521–530.
- 106. R.J. Van Overstraeten. Heavy doping effects in silicon / R.J. Van Overstraeten,
 R.P. Mertens // Solid-State Electronics. 1987. Vol. 30, № 11. P. 1077–1087.
- 107. Gibbs Z.M. Optical band gap and the burstein-moss effect in iodine doped PbTe using diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy / Z.M. Gibbs, A. LaLonde, G.J. Snyder // New Journal of Physics. 2013. Vol. 15, № 7. P. 75020.
- 108. Семків І.В. Симетрійний аналіз фононних мод кристалу β-Ag₈SnSe₆ / І.В. Семків, А.І. Кашуба, Г.А. Ільчук, М.В. Чекайло // Фізика і хімія твердого тіла. — 2015. — Т. 16, № 2. — 257-260.
- 109. Болеста І.М. Фізика твердого тіла: навчальний посібник / І.М. Болеста —

Львів : Видавн. Центр ЛНУ імені Івана Франка, 2003. — 480 с.

- 110. Бадиков В.В. Эффективные параметрические генераторы пикосекундных импульсов среднего ИК диапазона на основе кристаллов AgGaS₂/ В.В. Бадиков, П.С. Блинов, А.А. Костерев, В.С. Летохов, А.Л. Малиновский, Е.А. Рябов // Квантовая электроника, 1997, Т.24, № 6, С.537-540.
- 111. Bhar G. Silver thiogallate (AgGaS₂) Part II: Linear optical properties / G. Bhar,
 R. Smith // IEEE Journal of Quantum Electronics. 1974. Vol. 10, № 7. P. 546–550.
- 112. Franiv V. Simulation of optical spectra of novel Tl₄CdI₆ and Tl₄HgI₆ optoelectronic crystals / V. Franiv, O. Bovgyra, O. Kushnir, A. Franiv, K.J. Plucinski // Optica Applicata. 2014. Vol. XLIV, № 2. P. 317–326.
- 113. Studenyak I.P. Birefringence in Cu₆PS₅Br crystals / I.P. Studenyak, M. Kranjcec, L.M. Suslikov, Gy.S. Kovacs, Z.P. Hagymasi // Ukr. J. of Phys. 2002. Vol. 47, № 5. P. 447–450.
- 114. Neumann H. Optical properties and electronic band structure of CuInSe₂ / H. Neumann // Solar Cells. 1986. Vol. 16. P. 317–333.
- 115. Lowndes R.P. Molecular structure and anharmonicity in thallium iodide / R.P. Lowndes, C.H. Perry // The Journal of Chemical Physics. 1973. Vol. 58, № 1. P. 271–278.
- 116. Fujii A. Time-resolved photoluminescence due to STE in TlBr doped with I- ions /
 A. Fujii, K. Takiyama, T. Haraguchi [et al.] // Journal of Luminescence. 2004.
 Vol. 108, № 1–4. P. 81–84.
- 117. Ohno N. Time-resolved photoluminescence of exciton–polaritons in orthorhombic TlI / N. Ohno // Journal of Luminescence. 2006. Vol. 119–120. P. 47–50.
- 118. Bellouche A. Elastic properties and optical spectra of ZnS_{1-x}O_x dilute semiconductor alloys / A. Bellouche, A. Gueddim, S. Zerroug, N. Bouarissa // Optik International Journal for Light and Electron Optics. 2016. Vol. 127, No 23. P. 11374–11378.
- 119. Bouarissa N. Elastic modulus, optical phonon modes and polaron properties in $Al_{1-x}B_xN$ alloys / N. Bouarissa, S. Saib // Current Applied Physics. 2013. Vol.

13, № 3. — P. 493–499.

- 120. Мудрий С.І. Акустичні методи аналізу речовини: навч. посібник. / Мудрий С.І. Львів : 2008. 234 с.
- 121. Honma Y. Elastic constants of gas and gase layered crystals determined by brillouin scattering / Y. Honma, M. Yamada, K. Yamamoto, K. Abe // Journal of the Physical Society of Japan. — 1983. — Vol. 52, № 8. — P. 2777–2783.
- 122. Ravindran P. Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: application to TiSi₂ / P. Ravindran, L. Fast, P.A. Korzhavyi [et al.] // Journal of Applied Physics. — 1998. — Vol. 84, № 9. — P. 4891–4904.

Додаток А

СПИСОК ПУБЛІКАЦІЙ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ ТА ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

 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.

 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. 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. — Т. 8, № 1. — с. 1010-1-1010–5.

5. Kashuba A.I. Birefringence of $In_x Tl_{1-x}I$ solid state solution / Kashuba A.I., Franiv A.V., Brezvin R.S., Bovgyra O.V. // Functional materials. — 2017. — Vol. 23, $N_{2} 4$. — P. 026–030.

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

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, No 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. - № и 201702658; заявл. 21.03.2017; опубл. 28.08.2017, Бюл. № 16.

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

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

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

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

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

14. Кашуба А.І., Франів А.В., Брезвін Р.С., Бовгира О.В., Франів В.А. Синтез, вирощування та температурна залежність відносного лінійного розширення твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$. IV Міжнародна науковопрактична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», Кременчук, 2016: с. 174–175. 15. Кашуба А.І., Демченко П.Ю., Бовгира О.В., Франів В.А., Франів А.В. Синтез, вирощування та структурні дослідження твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські Читання» з міжнародною участю, Київ, 2016: с. 76–77.

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

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

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

19. Франів А.В., Кашуба А.І.. Швидкість поширення звуку в твердих розчинах заміщення $In_xTl_{1-x}I$. Міжнародна конфренція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика," Львів, 2017: с. С5.

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

21. Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В., Футей О.В.. Пружні властивості твердих розчинів заміщення $In_xTl_{1-x}I$. Міжнародна Конфренція Студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика," Львів, 2017: с. СЗ.

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

АПРОБАЦІЯ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ

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

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

3. Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В.. Фотопровідність твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I (0.4≤ x ≤0.9). Науково-технічна конференція «Фізика, Електроніка, Електротехніка», Суми, 2016: с. 41. – заочна участь.

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

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

6. Кашуба А.І., Франів А.В., Брезвін Р.С., Бовгира О.В., Франів В.А. Синтез, вирощування та температурна залежність відносного лінійного розширення твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. IV Міжнародна науково-практична конференція «Напівпровідникові матеріали, інформаційні технології та фотовольтаїка», Кременчук, 2016: с. 174–175. – стендова доповідь. 7. Кашуба А.І., Демченко П.Ю., Бовгира О.В., Франів В.А., Франів А.В. Синтез, вирощування та структурні дослідження твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські Читання» з міжнародною участю, Київ, 2016: с. 76–77. – заочна участь.

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

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

10. Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В. Аb initio розрахунки електронної структури твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. Науково-технічна конференція «Фізика, Електроніка, Електротехніка», Суми, 2017: с. 42. – заочна участь.

11. Франів А.В., Кашуба А.І.. Швидкість поширення звуку в твердих розчинах заміщення $In_xTl_{1-x}I$. Міжнародна конфренція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика," Львів, 2017: с. С5. – усна доповідь.

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

13. Кашуба А.І., Бовгира О.В., Франів А.В., Футей О.В., Пружні властивості твердих розчинів заміщення In_xTl_{1-x}I. Міжнародна Конфренція Студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики "Еврика," Львів, 2017: с. СЗ. – усна доповідь.

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