

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ЛЬВІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ІВАНА ФРАНКА

ФРАНІВ Володимир Андрійович

УДК 535.5; 537.226; 537.311; 539.2; 548.0

**СТРУКТУРА, ТЕРМІЧНІ ТА ОПТИЧНІ
ВЛАСТИВОСТІ КРИСТАЛІВ Tl_4HgI_6 І Tl_4CdI_6**

01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Автореферат
дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Львів – 2015

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана на кафедрі оптоелектроніки та інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка Міністерства освіти і науки України.

Науковий керівник: доктор фізико-математичних наук, професор
Кушнір Олег Степанович,
завідувач кафедри оптоелектроніки та інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Студеняк Ігор Петрович,
проректор з наукової роботи Ужгородського національного університету

доктор фізико-математичних наук, професор
Бойчук Василь Іванович,
завідувач кафедри теоретичної фізики та методики викладання фізики Дрогобицького державного педагогічного університету імені Івана Франка

Захист відбудеться “ ___ ” _____ 2015 року о 15 год. 30 хв. на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09 у Львівському національному університеті імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Кирила і Мефодія, 8, фізичний факультет, Велика фізична аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись у науковій бібліотеці Львівського національного університету імені Івана Франка за адресою: 79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 5.

Автореферат розіслано “ ___ ” _____ 2015 року.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради Д 35.051.09,
доктор фіз.-мат. наук, професор

Павлик Б. В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Пошук нових матеріалів, вивчення їхньої будови, фізичних властивостей і можливостей застосувань у пристроях електроніки є одними з центральних проблем сучасної фізики напівпровідників і діелектриків. Перспективними широкозонними напівпровідниковими матеріалами є потрійні сполуки групи A_4BX_6 ($A = \text{In, Tl, ...}$; $B = \text{Mg, Cr, Mn, Cd, Hg, Pb, ...}$; $X = \text{Cl, Br, I, ...}$). Хоча перші повідомлення про вирощування окремих монокристалів цієї групи з'явилися ще наприкінці 1960-х років, найбільшу увагу дослідників вони одержали лише в останнє десятиріччя через практичні потреби розвитку нелінійної оптики інфрачервоного (ІЧ) діапазону, детекторів високоенергетичного випромінювання для біомедицини, ультрашвидких сцинтиляторів, твердотільних йонних провідників, газових сенсорів і акустооптичних пристроїв.

На сьогодні нагромаджено різноманітні фактичні дані для кристалів групи A_4BX_6 , однак багато фундаментальних і практичних проблем усе ще очікують на своє розв'язання. У літературі досі дискутують питання будови і фізичних властивостей сполук A_4BX_6 . Попри універсальну хімічну формулу, ці сполуки можуть кристалізуватися в різних структурах і помітно відрізнятися за шириною забороненої зони, провідністю та іншими характеристиками. Відомо, що структура деяких сполук A_4BX_6 температурно стабільна, а інші виявляють фазові перетворення, хоча відповідні причини не з'ясовані.

Прогрес у галузі стримується недостатньою розробкою надійних і відтворюваних способів вирощування якісних монокристалів, а також визнаною різними авторами можливістю фазових включень і присутності домішок інших структурних фаз у них. Для одних із найперспективніших, але порівняно слабо досліджених представників групи – кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 – предметами дискусій є навіть такі стандартні та порівняно прості питання як просторова симетрія структури, відсутність чи наявність центра симетрії, забарвлення номінально чистих кристалічних зразків, значимість йонної складової провідності та наявність фазових переходів. Мало вивченими залишаються оптичні характеристики цих кристалів, які можуть виявитися перспективними для створення пристроїв перетворення електромагнітного випромінювання. Це стосується і таких базових характеристик як оптичне поглинання в широкій ділянці спектру, ширина забороненої зони, показники заломлення (ПЗ) та оптична анізотропія, пов'язана найперше з двопротенезаломленням (ДПЗ).

Важливими питаннями досліджень кристалічних напівпровідників є особливості формування та симетрії кристалічної структури, структура електронних зон і її відображення в оптичних спектрах, спектри електронних і граткових збуджень і електрон(екситон)-фононна взаємодія. Докладні та надійні дані для термічної поведінки сталих ґратки, теплофізичних, електрофізичних, оптичних і люмінесцентних

характеристик актуальні для оцінювання потенційних практичних застосувань. Крім того, дослідження двох різних кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , а також додаткове порівняння з результатами для інших представників родини A_4BX_6 дають перспективи прогнозування змін структурних і фізичних параметрів цих кристалів шляхом йонних заміщень.

Наведені вище міркування доводять актуальність обраної у дисертації тематики – досліджень структури та основних теплофізичних, електрофізичних і оптичних властивостей напівпровідників Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 – з погляду наукових, і практичних перспектив.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами. Дисертаційна робота виконана на кафедрі оптоелектроніки та інформаційних технологій Львівського національного університету імені Івана Франка в межах наукової тематики факультету електроніки та фізичного факультету. Виконання роботи безпосередньо пов'язано з такими держбюджетними темами Львівського національного університету:

- Фе-61П “Оптико-спектральні характеристики діелектричних та напівпровідникових кристалів групи A_4BX_6 ”, номер державної реєстрації 0110U001368 (01.01.2009 – 31.12.2011).
- Фе-108П “Механізми трансформації оптичної індикатриси в кристалічних фероїках та напівпровідникових кристалах типу A_4BX_6 ”, номер державної реєстрації 0112U001273 (01.01.2011 – 31.12.2013).

Мета і завдання дослідження. Мета дисертаційної роботи – з'ясування закономірностей впливу структури кристалічних напівпровідників Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 на їхні термічні та оптичні властивості, зокрема встановлення взаємозв'язків структурної та оптичної анізотропії.

Щоб досягнути поставленої мети, було розв'язано такі **завдання**:

- оптимізація технології синтезу та вирощування якісних монокристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , а також дослідження параметрів структури та симетрії різних представників групи A_4BX_6 ;
- вивчення температурної стабільності структурних, теплофізичних і електрофізичних характеристик згаданих кристалів і аналіз можливих змін структури в них;
- розрахунки зонної структури та оптичних констант кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 ;
- вивчення взаємозв'язку анізотропії кристалічної структури та оптичної анізотропії кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 у крайовому та ПЧ оптичному поглинанні та заломленні; дослідження оптичних і люмінесцентних характеристик цих кристалів;
- оцінка можливих практичних застосувань досліджених напівпровідників.

Об'єктом досліджень є структура та фізичні явища в потрійних напівпровідникових сполуках групи A_4BX_6 , а **предметом дослідження** – структура та властивості кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 .

У роботі використано такі **методи дослідження**: методику вирощування монокристалів Бріджмена–Стокбаргера, X-структурний аналіз, підходи диференціального термічного аналізу (ДТА) і диференціальної сканувальної калориметрії (ДСК), дилатометрію, електрофізичні вимірювання, оптичну спектроскопію пропускання та інтерференційно-поляризаційні методи, методи нелінійної оптики, методику зонних розрахунків, спектроскопію фотолюмінесценції (ФЛ) і катодолюмінесценції (КЛ).

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

1. На підставі X-структурного аналізу і факту відсутності явища спонтанної генерації другої гармоніки (ГДГ) встановлено, що за нормальних умов сполуки Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 описуються центросиметричною групою $P4/mnc$.
2. Сукупність результатів для фотоіндукованої ГДГ, лінійного термічного розширення і теплофізичних характеристик указує на наявність структурного перетворення в кристалах Tl_4HgI_6 , близького до фазового переходу першого роду, а для кристалів Tl_4CdI_6 існування такого перетворення не підтверджено.
3. Виходячи з даних для крайового оптичного поглинання та зонних розрахунків, край фундаментального поглинання напівпровідникових кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 формується прямими зона-зонними переходами. Доведено, що температурно-спектральна поведінка довгохвильового крила фундаментального краю поглинання задовільно описується правилом Урбаха.
4. Уперше виявлено анізотропне розщеплення краю поглинання кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , крайовий дихроїзм, а також нетривіальну кореляцію знаків анізотропії параметрів ґратки та ПЗ ($n_c > n_a$, якщо $c < a$, – і навпаки). Встановлено, що кристали мають порівняно великі ПЗ і аномально велике ДПЗ.
5. На підставі розрахунків зонно-енергетичних діаграм кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 уперше проаналізовано генезис валентної зони і зони провідності та одержано спектри оптичних констант, які якісно узгоджуються з даними експериментів для ділянки краю поглинання.

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

- оптимізація методу Бріджмена–Стокбаргера для випадку вирощування кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 дала змогу одержати монокристали задовільної оптичної якості без фазових домішок;
- на підставі специфічної температурної поведінки лінійного термічного розширення кристалів Tl_4HgI_6 запропоновано терморегулятор і сенсор температури на їхній основі;

- експериментальні дані досліджень електрофізичних і люмінесцентних параметрів кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 можуть посприяти створенню високоефективних детекторів високоенергетичного випромінювання та сцинтиляторів на основі сполук групи A_4BX_6 ;
- поєднання оптичної прозорості у широкому ІЧ діапазоні з великими ПЗ і ДПЗ зумовлює перспективи кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 для оптоелектроніки. Зокрема, аномально високе ДПЗ перспективне для створення поляризаторів світла і досягнення умов фазового синхронізму для когерентних нелінійних взаємодій, а великі ПЗ мають приводити до значних нелінійних сприйнятностей за умови додаткового “ініціювання полярності” зовнішніми полями.

Особистий внесок здобувача. Експериментальні результати та розрахунки, подані в дисертаційній роботі, виконані автором особисто або за його безпосередньої участі на всіх етапах роботи. Авторіві належить формулювання тих основних висновків статей, опублікованих у співавторстві, на яких ґрунтуються висновки дисертаційної роботи.

Спільно з науковим керівником обрано напрям досліджень, поставлено мету та основні завдання дисертаційної роботи, а також проведено аналіз і обговорення одержаних результатів. За участю ст. н. с. НТНЦ НД Гірник І. С. виміряно лінійне термічне розширення, а за підтримки доктора філософії М. П’ясецького – сигнали другої оптичної гармоніки. Розрахунки зонної структури і оптичних констант кристалів виконано за сприяння доцента кафедри фізики твердого тіла Бовгири О. В. Активну участь в інтерпретації результатів брали професор Ченстоховського технологічного університету Кітик І. В. і професор Вроцлавського національного університету Чапля З.

Праці [4, 12] є одноосібними. У працях, опублікованих дисертантом у співавторстві, внесок дисертанта переважає або еквівалентний до часток інших співавторів. Зокрема, автор безпосередньо синтезував і вирощував кристали [1–3, 9, 15, 23], монтував і вдосконалював обладнання та окремі вузли установок [5, 14, 22], готував експерименти [1–3, 5, 7, 10, 15], проводив дослідження термічних, електрофізичних і оптичних властивостей кристалів і обробляв результати відповідних вимірювань [1, 2, 5, 7, 11, 13, 16, 18, 21, 24, 25], а також виконував розрахунки [5–8, 17, 19, 20, 23]. Автор 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 наукова конференція “Фізичні методи в екології, біології та медицині” (м. Львів, смт. Ворохта, смт. Шацьк, Україна, 2010, 2011, 2013, 2014); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “Еврика” (м. Львів, Україна, 2009–2011, 2013); Міжнародна

школа-конференція “Актуальні проблеми фізики напівпровідників” (м. Дрогобич, Україна, 2010, 2013); Міжнародна науково-практична конференція студентів і аспірантів “Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень” (м. Луцьк, Україна, 2011); Молодіжна конференція молодих учених і аспірантів “ІЕФ–2011” (м. Ужгород, Україна, 2011); Всеукраїнська школа-семинар з кристалооптики (м. Львів, 2011); XI Kharkiv Young Scientists Conference on Radio Physics, Electronics, Photonics and Biophysics (Kharkiv, Ukraine, 2011); II Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics (Lviv, Ukraine, 2012); IV науково-практична конференція “Електроніка та інформаційні технології” (м. Львів, 2012, 2013); XI Міжнародна наукова конференція “Фізичні явища в твердих тілах” (м. Харків, Україна, 2013); VI International Conference “Physics of Disordered Systems” (Lviv, Ukraine, 2013); XIX International Seminar on the Physics and Chemistry of Solids and Advanced Materials (Czestochowa, Poland, 2014); науковий семінар з параметричної оптики, присвячений 80-річчю від дня народження професора О. Г. Влоха (м. Львів, Україна, 2014); 7th International Workshop “Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes and Materials” (Lutsk–Lake Svityaz, Ukraine, 2014).

Публікації. Результати дисертації викладено в 8 статтях, 7 із яких опубліковано в фахових наукових виданнях, а також у 17 тезах доповідей на конференціях.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота містить вступ, чотири розділи, основні результати і висновки та список використаної літератури (150 найменувань). Загальний обсяг дисертації становить 163 сторінки, серед них суто машинописного основного тексту – 122 сторінки. Дисертація містить 84 рисунки і 9 таблиць.

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

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

У **першому розділі** подано загальні відомості про синтез окремих представників групи кристалів A_4BX_6 , їхню структуру та основні фізичні властивості, а також термічні та оптичні властивості кристалів, споріднених до родини A_4BX_6 .

Другий розділ дисертації присвячено опису методів синтезу та вирощування монокристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , а також методик структурних, теплофізичних, електрофізичних і оптичних досліджень. Зокрема, висвітлено процес вирощування монокристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 за “вертикальним” методом Бріджмена–Стокбаргера. Одержано кристали задовільної оптичної якості з лінійними розмірами до 40 мм.

У них не зареєстровано відхилень від стехіометрії та фазових домішок, що підтвердили дані X-мікроаналізу та електронної мікроскопії. Узагальнення наших результатів і даних літератури дало змогу встановити взаємозв'язки умов вирощування кристалів, їхньої фазової однорідності та забарвлення зразків.

У **третьому розділі** основну увагу надано структурним особливостям кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 за нормальних умов, а також вивченню впливу зміни температури на поведінку низки фундаментальних характеристик цих кристалів (зокрема, лінійного термічного розширення, теплофізичних і електрофізичних властивостей).

У результаті X-структурних досліджень визначено параметри елементарної комірки кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 (див. табл. 1). За кімнатної температури вони тетрагональні (просторова група симетрії $P4/mnc$; $Z = 2$). На рис. 1 зображено схему кристалічної будови Tl_4CdI_6 . Елементарна комірка є октаедрами, у вершинах яких розташовані атоми йоду I. Атоми Tl відповідають чотирьом діагональним площинам октаедрів, а атоми Cd (для Tl_4CdI_6) або атоми Hg (для Tl_4HgI_6) розташовані в їхніх центрах.

З огляду на численні дискусії стосовно симетрії досліджуваних монокристалів і для переконливішого встановлення (чи заперечення) наявності центра симетрії ми вивчили явище ГДГ. За кімнатної температури в межах точності експерименту в обох кристалах відсутня спонтанна ГДГ. Це однозначно засвідчує, що вони центросиметричні. Разом із X-структурними даними, це додатково підтверджує приналежність досліджених кристалів до просторової групи симетрії $P4/mnc$.

Наступним предметом нашого вивчення була температурна еволюція структури кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 . Зокрема, для цього ми використали чутливий метод фотоіндукованої ГДГ. Як видно з рис. 2, кристалам Tl_4HgI_6 притаманні виразні екстремуми температурних залежностей відносної інтенсивності індукованої ГДГ $I(T)$, а також значний термічний гістерезис. Ці факти наводять на думку про можливість структурної перебудови в діапазоні 400–450 К з ознаками фазового перетворення першого роду.

Таблиця 1
Деякі структурні характеристики кристалів A_4BX_6

Кристал	Tl_4HgI_6	Tl_4CdI_6
Стала ґратки $a = b$, Å	9,446	9,231
Стала ґратки c , Å	9,260	9,592
Кут $\alpha = \beta = \gamma$, °	90	90
Густина ρ , г/см ³	7,19	6,87
Просторова група симетрії	$P4/mnc$	$P4/mnc$

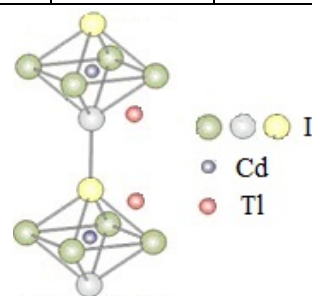


Рис. 1. Схема кристалічної структури Tl_4CdI_6

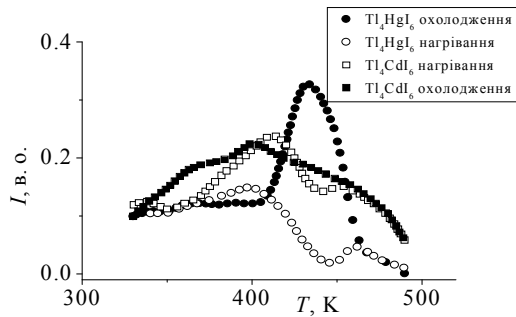


Рис. 2. Температурні залежності відносної інтенсивності I фотоіндукованої ГДГ для кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6

раметрів кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 . Ми зупинилися найперше на термічному розширенні, яке, до того ж, ілюструє термічну еволюцію кристалічної комірки. У результаті виявлено аномальні зміни відносного розширення і коефіцієнта розширення для кристалів Tl_4HgI_6 (за 410–450 К – див. рис. 3 а) і підтверджено існування помітного гістерезису (~ 40 К). Це теж указує на нестабільність структури та деяке її перетворення, близьке за характером до переходу першого роду. Зазначимо, що якісно схожу до Tl_4HgI_6 термічну поведінку ми знайшли також для кристалів Tl_4PbI_6 . На цій підставі запропоновано схему терморегулятора і сенсора температури з кристалом Tl_4HgI_6 як робочим елементом.

Експериментальна залежність $\Delta L/L(T)$ для кристалів Tl_4CdI_6 монотонна (див. рис. 3 б), а температурні аномалії, ми виявили у кристалах Tl_4HgI_6 . Температурний нахил кривої плавно зменшується зі зростанням температури, а залежність коефіцієнта розширення наближено лінійна $\alpha(T) = A + BT$ ($A = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ і $B = -2,97 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-2}$). Не виявлено і відмінностей між кривими $\Delta L/L(T)$ під час нагрівання та охолодження. Ці факти мають означати стабільність кристалічної структури Tl_4CdI_6 .

Інформативними засобами дальшого аналізу можливих термічних змін структури кристалів є методики ДТА або ДСК. Ми виявили, що в діапазоні температур 77–300 К в обох кристалах відсутні процеси, які б супроводжувалися вби-

Для кристалів Tl_4CdI_6 максимуми кривих $I(T)$ у діапазоні 400–410 К не такі виразні, (порівн. із режимом охолодження для Tl_4HgI_6), а гістерезис набагато слабший. Не виключено, що останнє явище є артефактом і пов'язане зі скінченною точністю стабілізації температури. Тоді припущення про структурну перебудову в кристалах Tl_4CdI_6 не підтверджується.

Виявлення температурних аномалій фотоіндукованої ГДГ актуалізують дослідження температурної поведінки інших фізичних па-

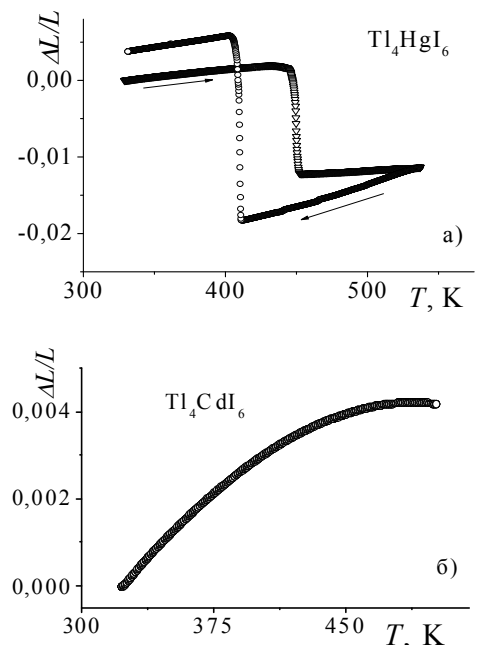


Рис. 3. Температурні залежності відносного лінійного розширення $\Delta L/L$ кристалів Tl_4HgI_6 (а) і Tl_4CdI_6 (б)

ранням чи виділенням теплоти (на рис. 4 ці ділянки не показано). Для кристалів Tl_4CdI_6 таких процесів немає також у діапазоні вищих температур; не зареєстровано їх і на кривій охолодження $\Delta U(T)$ для кристалів Tl_4HgI_6 . Водночас, на вітці нагрівання для Tl_4HgI_6 спостерігаємо дві аномальні ділянки – за ~ 455 К і поблизу точки плавлення (~ 635 К). Перша з них відповідає ендотермічному процесові з “ентальпією” $\Delta H = -1,780$ мкВ с/мг. Докладніший аналіз показав, що ненульова прихована теплота цього процесу має відповідати структурному перетворенню першого роду, а не впливу домішкових структурних фаз. Ці результати, зокрема гістерезис, підтверджено даними ДСК у вузкому околі температур. За аналогією до відомого поліморфного переходу в кристалах In_4CdI_6 , перетворення в Tl_4HgI_6 можна пов’язати з частковим розупорядкуванням структури за вищих температур, яке, як відомо, приведе до появи ендотермічного процесу під час нагрівання.

Ендотермічний процес за ~ 635 К у кристалах Tl_4HgI_6 , який більше ніж у чотири рази слабший, ніж за ~ 455 К, можливо, відображає слабку структурну перебудову, яку важко зареєструвати іншими методами через близькість до точки плавлення кристала. Ймовірно, що йдеться про плавлення деякої неконтрольованої домішки. У роботі обговорено можливі причини відмінностей термічної поведінки кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , які, як припускали деякі дослідники, мають бути ізоструктурними.

Електрофізичні властивості напівпровідників теж чутливі до їхніх структурних змін. Ми вивчали температурні залежності електричної провідності і дійсної частини діелектричної проникності на кількох частотах вимірювального поля (див. рис. 5). Температурні залежності провідності $\sigma(T)$ в модифікованих ареніусових координатах $\log(\sigma T) = f(10^3/T)$ для кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 наближено лінійні, з плавним перегином всередині вивченого діапазону. Залежності в традиційних ареніусових координатах $\log \sigma = f(10^3/T)$ виявилися суттєво нелінійнішими. Це засвідчує істотність йонної складової провідності обох кристалів, пов’язаної, швидше за все, з йонами Tl. Із нахилів наближено лінійних високо- і низькотемпературних ділянок залежностей $\log(\sigma T) = f(10^3/T)$ на рис. 3.14 і рис. 3.16 знаходимо відповідні енергії активації: $E_a \approx 0,82$ і $0,02$ еВ для Tl_4HgI_6 і $E_a \approx 0,46$ і $0,01$ еВ для Tl_4CdI_6 . Прямий взаємозв’язок цих параметрів із ширинами забороненої зони цих кристалів (див. нижче) встановити важко. Нарешті, аналіз показав, що за типовими величинами провідності та її фізичними механізмами кристали Tl_4HgI_6 можна кваліфікувати як йонний провідник, а кристали Tl_4CdI_6 виявляють нижчу провідність, аніж Tl_4HgI_6 .

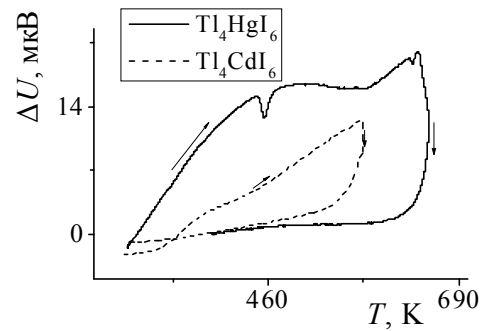


Рис. 4. Температурні залежності відносного сигналу ДТА $\Delta U(T)$ для кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6

Рис. 5 демонструє також відсутність стрибків або розривів на температурних залежностях провідності, притаманних фазовим переходам лад–безлад у деяких подібних за структурою йонних провідниках групи A_4BX_6 . Відповідно, структурне перетворення в кристалах Tl_4HgI_6 безпосередньо не пов'язане зі змінами провідності.

Нарешті, на температурних залежностях діелектричної сталої $\epsilon(T)$ для обох кристалів відсутні виразні аномалії, а тому можлива фазова трансформація безпосередньо не пов'язана і з діелектричними властивостями.

Як наслідок усієї

сукупності виконаних досліджень та аналізу літератури, ми припускаємо, що термічна трансформація структури кристалів Tl_4HgI_6 має бути наявна, а наявність такої трансформації в кристалах Tl_4CdI_6 не підтверджено. Фазове перетворення в Tl_4HgI_6 близьке до переходу першого роду, а його природа та мікроскопічні фізичні механізми потребують додаткового різнобічного вивчення. Зокрема, наш аналіз фактично вилучив припущення про його зв'язок із наявністю в Tl_4HgI_6 домішок структурних фаз TlI і HgI_2 , які за даними літератури часто притаманні цим кристалам.

Четвертий розділ присвячений вивченню оптичних властивостей кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 (пропускання в ІЧ ділянці та в ділянці краю фундаментального поглинання, поведінка ПЗ і дисперсії ДПЗ, ФЛ і КЛ), розрахункам їхньої зонної структури та оптичних констант, а також порівнянню відповідних результатів із даними експериментів.

Спектри оптичного пропускання було вивчено в діапазоні від 200 нм до ~ 50 мкм (див. рис. 6). Обидва кристали виявляють низку локальних смуг поглинання (5,1–6,1, 11,9–13,9 мкм для Tl_4CdI_6 і 5,4–6,2, 10,9–13,0, 17,9–19,7, 23,2–27,9 мкм для Tl_4HgI_6). Загалом же практично прийнятні величини і широкий діапазон оптичного пропускання в ІЧ діапазоні сприятливі для застосувань цих матеріалів в оптоелектроніці.

Дані рис. 7 відповідають спектрам крайового оптичного поглинання для поляризації світла $E \parallel c$ і $E \perp c$ ($\ln[(1-R)^2/T] \sim \alpha d$, де T , R і α – відповідно, коефіцієнти пропу-

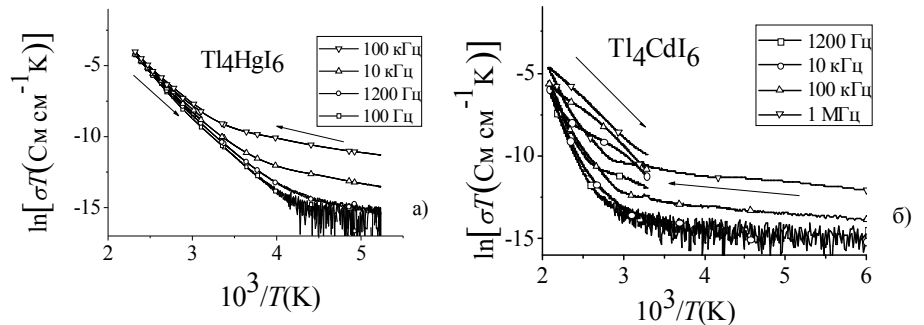


Рис. 5. Температурні залежності провідності $\sigma(T)$ кристалів Tl_4HgI_6 (а) і Tl_4CdI_6 (б) у модифікованих ареніусових координатах

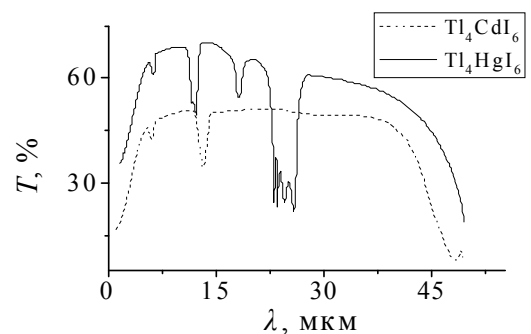


Рис. 6. Спектри оптичного пропускання кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 у видимій та ІЧ діапазонах

скання, відбивання та поглинання; d – товщина зразка). На цій підставі знайдено оптичну псевдощілину, яка приблизно відповідає ширині забороненої зони: $E_g \approx 2,73$ еВ для кристалів Tl_4CdI_6 і $E_g \approx 2,15$ еВ для кристалів Tl_4HgI_6 . Задовільна лінійна апроксимація залежності $\alpha^2(E)$ від енергії фотона E схиляє до думки, що край фундаментального поглинання формується прямими зона-зонними фотопереходами. Надалі це припущення було підтверджено зонними розрахунками (див. нижче).

Край поглинання Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 виявляє виразне анізотропне розщеплення. Для параметра $\Delta E_g = E_g(\parallel c) - E_g(\perp c)$ маємо 70 меВ у Tl_4CdI_6 і –30 меВ у Tl_4HgI_6 , що засвідчує значну анізотропію дипольних моментів відповідних електронних переходів у кристалах групи A_4VX_6 . Дихроїзм, тобто анізотропна різниця коефіцієнтів поглинання, різко наростає з наближенням до краю.

Одержані в роботі спектри неполяризованого оптичного пропускання кристалів Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 у діапазоні від 77 до 300 К підтверджують приблизну експоненційну форму довгохвильового крила краю поглинання для всього дослідженого температурного діапазону. Отже, температурно-спектральна поведінка коефіцієнта поглинання описується емпіричним правилом Урбаха. Ми розрахували відповідні параметри та зроблено висновок про порівняну слабкість електрон-фононої або екситон-фононої взаємодії в обох кристалах.

Одним з найважливіших оптичних параметрів оптичних матеріалів є їхні показники заломлення (див. табл. 2, де ПЗ для Tl_4HgBr_6 відповідають даним зонних розрахунків – див. нижче). За відомим правилом Міллера, високі ($n > 2$) ПЗ досліджених кристалів дають змогу сподіватися на значні нелінійно-оптичні сприйнятності. Перспективним через це було б “ініціювання полярності” шляхом зовнішніх дій на кристал.

Зростання (спадання) ПЗ кристала n пов’язують зі звуженням (розширенням) забороненої зони, за відомою формулою Мосса $n^4 E_g = C$. Ця закономірність підтверджується порівнянням величин

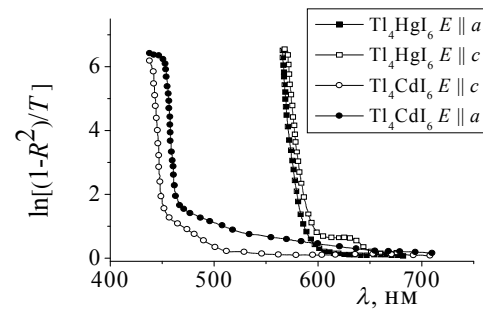


Рис. 7. Спектральні залежності логарифма параметра $(1 - R)^2 / T$, який описує оптичне поглинання кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 в області краю

Таблиця 2

Деякі оптичні (297 К, 633 нм) і структурні (297 К) параметри кристалів групи A_4VX_6

Кристал	Tl_4HgI_6	Tl_4CdI_6	Tl_4HgBr_6
ПЗ $n_e (E \parallel c)$	2,386	2,344	2,230
ПЗ $n_o (E \perp c)$	2,217	2,476	2,132
ДПЗ $\Delta n = n_e - n_o$	0,169	-0,132	0,098
Різниця $c - a, \text{ \AA}$	-0,214	0,361	-0,166

n_o і n_e для всіх досліджених кристалів (зазначимо, що $n_o = n_a$ і $n_e = n_c$, а тому нерівність $n_o > n_e$ відповідає $E_g(\parallel c) > E_g(\perp c)$). Водночас, ми виявили деякі відмінності сталої Мосса C для різних кристалів (до 40 %).

Кристали Tl_4HgI_6 є оптично додатними (їхнє ДПЗ $\Delta n > 0$ – див. табл. 2), а Tl_4CdI_6 – оптично від’ємними. Дисперсія ДПЗ у них має нормальний характер. Високі (більші від 0,1) значення параметра Δn є наслідком значної анізотропії крайового поглинання (див. вище). Оскільки такі ДПЗ притаманні небагатьом кристалічним сполукам (наприклад, $CaCO_3$ і TeO_2), кристали групи A_4VX_6 становлять зацікавлення як перспективні матеріали поляризаційних призм.

За умов кімнатної температури для кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , а також для ізоструктурного Tl_4HgBr_6 було виявлено нетривіальну кореляцію знаків структурної та оптичної анізотропії (див. дані табл. 2). Оскільки звичайний і незвичайний ПЗ відповідають поляризаціям світла вздовж кристалофізичних осей a і c , то умова для оптичної анізотропії кристалів $\Delta n > 0$ (або навпаки) відповідає умові для анізотропії їхніх параметрів елементарної комірки $c - a < 0$ (або навпаки). Можна припустити, що це правило виконуватиметься і для інших кристалів групи A_4VX_6 .

У роботі було вперше розраховано зонну структуру та основні оптичні константи монокристалів Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 . Першопринципні розрахунки дисперсії зон для Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 проведено із застосуванням ультратрам’яких псевдопотенціалів

Вандербільта для опису електрон–йонної взаємодії та різних апроксимацій для опису обмінно-кореляційної взаємодії електронів (LDA і GGA). Зони, які формують заборонений проміжок, виявляють порівняно слабку дисперсію, за винятком напрямків до центра зони Брилюена (див. рис. 8). Найменші енергетичні проміжки забороненої зони локалізовані в центрі зони Брилюена (точці Γ). Отже, кристали Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 мають пряму заборонену

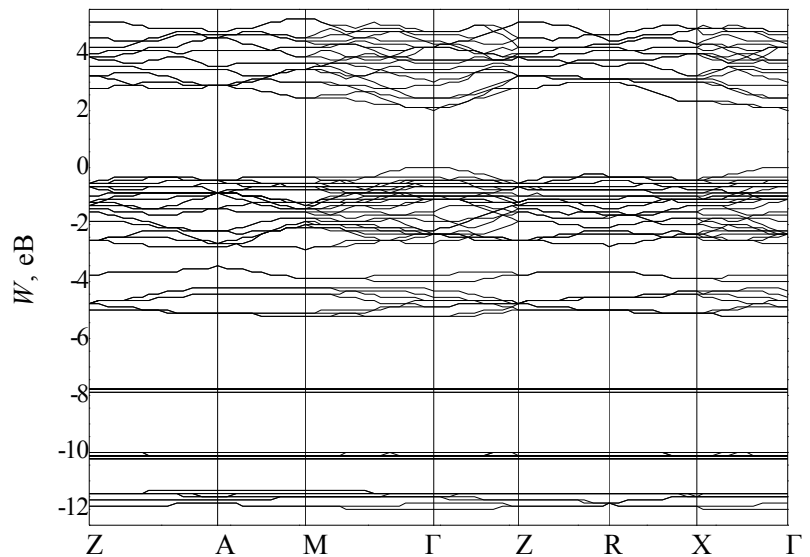


Рис. 8. Зонно-енергетична діаграма кристалів Tl_4CdI_6 , обчислена з використанням обмінно-кореляційного потенціалу GGA: Z, A, M, Γ , R, X – високосиметричні лінії зони Брилюена

щілину. Зазначимо, що те саме так само справджується і для ізоморфних кристалів Tl_4HgBr_6 , які ми дослідили для порівняння. Теоретично розраховані величини E_g задовільно корелюють з експериментальними даними.

Для з'ясування базових оптичних властивостей кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 було розраховано дійсну та уявну частини діелектричної проникності, а за співвідношенням Крамерса–Кроніга обчислено спектральні залежності коефіцієнтів відбивання і поглинання. Відповідні теоретичні результати задовільно корелюють з даними наших експериментів для ділянки крайового оптичного поглинання, зокрема для знаків різниць коефіцієнтів поглинання для різних поляризацій на довгохвильовому крилі краю. Розраховані ПЗ кристалів Tl_4HgBr_6 теж виявляють виразну анізотропію, яка є наслідком відмінних довжин і сил хімічних зв'язків Hg–Br уздовж осей a і c у гратці. Природно, що анізотропія оптичного поглинання та заломлення в кристалах Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 тоді походить від просторової асиметрії довжини зв'язків Hg–I і Cd–I, відповідно.

Враховуючи можливості одержання інформації про домішки і дефекти кристалічної структури, а також фононний і екситонний спектри, ми вперше виміряли люмінесцентні характеристики кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 . Спектри ФЛ було отримано за 10, 77, 150 і 200 К, а спектри КЛ – за 77 К. Ми визначили положення максимумів ФЛ, півширин смуг, а також наносекундні складові часів рекомбінації, які лежать у діапазоні $\tau \approx 25\text{--}200$ нс. Встановлено, що на ФЛ можуть впливати домішки йонного або атомарного характеру, але не домішка структурної фази ПІІ. Температурні залежності інтегральних інтенсивностей $I(T)$ смуг ФЛ добре можна описати формулою Мотта $I(T) = I_0 / [1 + A \exp(-E_a/kT)]$, де I_0 і A – константи; E_a – енергія активації температурного гасіння люмінесценції ($E_a \sim 50\text{--}120$ меВ); k – стала Больцмана. Знайдено, що положення смуг КЛ і ФЛ для обох кристалів задовільно корелюють між собою. Зазначимо також, що помітний КЛ-відгук є позитивом, якщо кристали є сцинтиляційними матеріалами, але негативом, якщо їх використовують у напівпровідникових детекторах X- або γ -променів.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

На підставі вивчення кристалічної структури, термічних і оптичних властивостей напівпровідників Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 з'ясовано закономірності впливу структури на термічні та оптичні характеристики, зокрема встановлено взаємозв'язки структурної та оптичної анізотропії. Основні результати та висновки дисертації такі:

1. За методом Бріджмена–Стокбергера вирощено монокристали Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 із розмірами до 40 мм, задовільної оптичної якості та без фазових домішок. З'ясовано взаємозв'язки умов вирощування, фазової однорідності та забарвлення зразків. За кімнатної температури кристали Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 належать до центросиметричної просторової групи $R\bar{4}/mnc$. Визначено їхні основні кристалографічні параметри і проаналізовано можливості структурної перебудови зі зміною температури.

2. Відмінності температурної поведінки інтенсивності явища фотоіндукованої ГДГ, виявленого в кристалах Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , указують на структурне перетворення в першому з них і його відсутність у другому. Параметри лінійного термічного розширення Tl_4CdI_6 плавно змінюються з температурою, а для Tl_4HgI_6 спостерігаємо гістерезис і аномалії в діапазоні, який корелює з даними для індукованої ГДГ. Це підтверджує гіпотезу про фазове перетворення в Tl_4HgI_6 . Запропоновано терморегулятор і сенсор температури на підставі особливої поведінки термічного розширення Tl_4HgI_6 .

3. У кристалах Tl_4CdI_6 не зареєстровано аномалій кривих ДТА. Температурні залежності сигналів ДТА і ДСК у кристалах Tl_4HgI_6 засвідчують наявність ендотермічного процесу, а ненульова прихована теплота процесу вказує на фазове перетворення першого роду. Аналіз сукупності всіх даних засвідчує, що в Tl_4HgI_6 має бути наявне фазове перетворення, а питання про відповідне перетворення в Tl_4CdI_6 залишається відкритим. Гіпотезу про зв'язок фазового перетворення в Tl_4HgI_6 із наявністю домішок структурних фаз TlI і HgI_2 не підтверджено.

4. Проаналізовано аномалії та ефект гістерезису в температурних залежностях електричної провідності та дійсної частини діелектричної проникності кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 . Для обох кристалів відсутні стрибки або розриви провідності, при таманні структурним перетворенням лад-безлад у йонних провідниках. Показано, що провідність Tl_4HgI_6 вища, ніж Tl_4CdI_6 , а характер температурної поведінки провідності вказує на істотність йонної складової для обох сполук.

5. Поляризовані спектри крайового поглинання кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 і розрахунки зонної структури засвідчують, що край фундаментального поглинання формується прямими зона-зонними переходами. Оцінено ширини забороненої зони. Температурно-спектральна поведінка довгохвильового крила краю задовільно описується правилом Урбаха, а електрон(екситон)-фононна взаємодія порівняно слабка.

6. Уперше виявлено значне анізотропне розщеплення краю поглинання Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 та істотний дихроїзм поблизу краю. Для кристалів Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 і Tl_4HgBr_6 встановлено нетривіальну кореляцію знаків структурної та оптичної анізотропії: $n_c > n_a$, якщо $c < a$, – і навпаки. Поєднання задовільної прозорості Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 у широкому ІЧ діапазоні (пропускання майже 50% аж до ~ 40 мкм), великих ПЗ ($\sim 2,2$ – $2,5$ при 633 нм і кімнатній температурі) і аномально великого ДПЗ ($\sim 0,13$ – $0,17$) зумовлює перспективи їхнього застосування в ІЧ оптоелектроніці.

7. Розраховано зонно-енергетичні діаграми кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , проаналізовано парціальні внески до повної густини станів і електронної густини, а також генезис зон. Спектри дійсної та уявної частин діелектричної проникності, оптичного відбивання та поглинання узгоджуються з даними експериментів для крайового поглинання. Оптичну анізотропію можна пов'язати з просторовою асиметрією довжин і сил хімічних зв'язків Hg–I або Cd–I уздовж кристалографічних осей a і c .

8. Уперше досліджено низькотемпературні спектри ФЛ і КЛ кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 , визначено максимуми смуг, їхні півширини і наносекундні складові часів релаксації. Показано, що температурні залежності інтенсивності ФЛ Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 описуються формулою Мотта, і знайдено енергії активації температурного гасіння. Кореляція положень смуг ФЛ кристалів Tl_4CdI_6 і Tl_4HgI_6 і особливості характеристик їхніх ФЛ і КЛ указують на спільні фізичні механізми свічення в них. Унесків до люмінесценції та крайового поглинання від домішкової фази ТІІ не зареєстровано.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on Tl_4HgI_6 / M. Piasecki, G. Lakshminarayana, A. O. Fedorchuk, O. S. Kushnir, V. A. Franiv, A. V. Franiv, G. Myronchuk, K. J. Plucinski // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* – 2013. – Vol. 24. – P. 1187–1193.
2. Growth, crystal structure, thermal properties and optical anisotropy of Tl_4CdI_6 single crystals / A. V. Franiv, O. S. Kushnir, I. S. Girnyk, V. A. Franiv, I. Kityk, M. Piasecki, K. I. Pluscinski // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2013. – Vol. 14, No 1. – P. 6–14.
3. Сенсор температури на основі кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 / В. А. Франів, О. В. Бовгира, І. С. Гірник, О. С. Кушнір, О. В. Футей, А. П. Васьків // *Електроніка та інформаційні технології.* – 2013. – Вип. 3. – С. 34–39.
4. Франів В. Оптичні властивості кристалів Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 та Tl_4PbI_6 / В. Франів // *Вісник Львів. ун-ту, сер. фіз.* – 2013. – Вип. 48 – С. 159–166.
5. Поглинання та люмінесценція Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 і Tl_4PbI_6 / В. А. Франів, О. В. Бовгира, О. С. Кушнір, А. В. Франів, О. В. Футей // *Вісник ХНУ, сер. фіз.* – 2013. – Вип. 19 – С. 65–69.
6. Origin of anisotropy of near band gap absorption in Tl_4HgBr_6 single crystal / M. G. Brik, I. V. Kityk, A. O. Fedorchuk, V. A. Franiv, O. V. Parasyuk // *J. Mater. Chem. C.* – 2014. – Vol. 2 – P. 2779–2785.
7. Structural transformation in Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 crystals as evidenced by dielectric properties and conductivity / V. A. Franiv, Z. Czaplá, S. Dacko, A.V. Franiv, O.S. Kushnir // *Ukr. J. Phys.* – 2014. – Vol. 59, No 11. – P. 1078–1082.
8. Simulation of optical spectra of novel Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 optoelectronic crystals / V. Franiv, O. Bovgyra, O. Kushnir, A. Franiv, K. J. Plucinski // *Opt. Applicata.* – 2014. – Vol. XVIV, No 2. – P. 317–326.
9. Франів В. Вирощування та деякі фізичні властивості кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 / В. Франів, В. Дзіковський, М. Батрин // *Тези міжнар. конф. з теор. та експ. фізики “Еврика–2009” (Львів, 20–22 травня 2009 р.).* – Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2009. – С. D20.

10. Дзіковський В. Лінійне термічне розширення кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 / В. Дзіковський, В. Франів, О. Кушнір // Тези міжнар. конф. з теор. та експ. фізики “Еврика–2010” (м. Львів, 19–21 травня 2010 р.). Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2010. – С. А44.
11. Франів В. А. Оптико-спектральні характеристики кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 / В. А. Франів, О. С. Кушнір, О. В. Франів // Тези міжнар. конф. з теор. та експ. фізики “Еврика–2011” (м. Львів, 18–20 травня 2011 р.). Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – С. D23.
12. Франів В. Спектри люмінесценції та лінійне термічне розширення кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 / В. Франів // Тези V Міжнар. наук.-практ. конф. студентів і аспірантів “Молода наука Волині: пріоритети та перспективи досліджень” (м. Луцьк, 10–11 травня 2011 р.). – Львів: Вид-во Луцьк. нац. ун-ту ім. Л. Українки, 2011. – С. 24.
13. Фазові переходи в кристалах Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 / О. В. Бовгира, О. С. Кушнір, В. А. Франів, О. В. Франів // Тези міжнар. конф. молодих учених і аспірантів “ІЕФ-2011” (Ужгород, 24–27 травня 2011 р.). – Ужгород: Мистецька лінія, 2011. – С. 151.
14. Франів В. Оптичні характеристики кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 / В. Франів, О. Франів, О. Кушнір // Тези Всеукр. школи-семінару з кристалооптики (м. Львів, 29–30 серпня 2011 р.). – Львів : Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2011. – С. 18.
15. Фізико-хімічні параметри кристалів групи A_4BX_6 / А. В. Франів, В. А. Франів, О. С. Кушнір, О. В. Бовгира, В. Й. Стадник // Тези IV наук.-практ. конф. “Електроніка та інформаційні технології” (Львів, 30 серпня – 2 вересня 2012 р.). – Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка. – С. 190.
16. On the possibility of structural transformation in Tl_4HgI_6 crystals: linear thermal expansion data / V. A. Franiv, A. V. Franiv, O. S. Kushnir, I. S. Girnyk // Theses of II Ukrainian–Polish–Lithuanian Meeting on Ferroelectrics Physics (Lviv, 09–13 September, 2012). – P. 33–34.
17. Франів В. А. Оптичні властивості кристалів групи A_4BX_6 / В. А. Франів, О. С. Кушнір, О. В. Футей // Тези міжнар. конф. з теор. та експ. фізики “Еврика–2013” (Львів, 15–27 травня 2013 р.). – Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2013. – С. А11.
18. Dielectric properties and conductivity of Tl_4BI_6 -group crystals ($B = Hg, Pb, \text{ and } Cd$) / V. A. Franiv, O. S. Kushnir, Z. Chapla, S. Dacko // Theses of XIXth International Seminar on Physics and Chemistry of Solid and Advanced Materials (Czestochowa, 12–15 June, 2013). – P. 44.
19. Optical properties and calculation of electronic states for Tl_4BI_6 crystals / A. V. Franiv, O. V. Bovgyra, O. S. Kushnir, O. V. Futei, V. A. Franiv // Тези VIII Міжнар. школи-

- конф. “Актуальні проблеми фізики напівпровідників” (Дрогобич, 25–28 червня 2013 р.). – Дрогобич: Вид-во держ. пед. ін-ту, 2013. – С. 57.
20. Зонна енергетична структура кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4CdI_6 / О. Бовгира, В. Франів, О. Кушнір, А. Франів // Тези V наук.-практ. конф. “Електроніка та інформаційні технології” (Львів, 29 серпня – 1 вересня 2013 р.) – Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2013. – С. 142.
 21. Поглинання та люмінесценція Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 і Tl_4PbI_6 / В. А. Франів, О. В. Бовгира, О. С. Кушнір, А. В. Франів, О. В. Футей, І. М. Матвіїшин // Тези XI Міжнар. наук. конф. “Фізичні явища в твердих тілах” (Харків, 3–6 грудня 2013 р.). – Харків : Вид-во ХНУ ім. В. Каразіна, 2013. – С. 38.
 22. Кашуба А. Діелектричні та оптичні властивості кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4PbI_6 / А. Кашуба, В.А. Франів // Theses of VI Intern. Conf. “Physics of Disordered Systems” (Lviv, 14–16 October, 2013). – Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2013. – С. 15.
 23. Про можливості використання кристалів Tl_4HgI_6 як матеріалу детекторів іонізаційного випромінювання / А. Франів, В. Франів, О. Кушнір, О. Матвіїшин, В. Федько, Я. Ільницький // Тези V Міжнар. конф. “Фізичні методи в екології, біології та медицині” (м. Львів–Шацьк, 18–21 вересня 2014 р.). – Львів: Видавн. центр ЛНУ імені Івана Франка, 2013. – С. 28.
 24. Franiv V. Conductivity and dielectric properties Tl_4HgI_6 single crystals as a new material in optoelectronics / V. Franiv, O. V. Futei // Materials of 7th Intern. Workshop “Relaxed, Nonlinear and Acoustic Optical Processes and Materials” RNAOPM’2014 (Lutsk–Lake Svityaz, 8–12 June, 2014). – Луцьк: Вежа-Друк, 2014. – Р. 22–24.
 25. Франів В. А. Вивчення структурних перетворень у нелінійно-оптичних кристалах Tl_4HgI_6 , Tl_4CdI_6 і Tl_4PbI_6 за методом диференціальної скануючої калориметрії / В. А. Франів, О. С. Кушнір // Тези наук. семінару з параметричної оптики, присвяченої 80-ти річчю з дня народження проф. О. Г. Влоха (Львів, 4 липня, 2014 р.). – Львів: Ін-т фіз. оптики ім. О. Г. Влоха, 2014. – С. 20.

Анотація

Франів В. А. Структура, термічні та оптичні властивості кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 . – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10. – фізика напівпровідників і діелектриків. – Львівський національний університет імені Івана Франка, Львів, 2015.

Дисертація присвячена вивченню закономірностей впливу структури кристалічних напівпровідників Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 на їхні термічні та оптичні властивості.

Оптимізовано методику вирощування та вирощено оптично якісні монокристали Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 . Вивчено температурну стабільність їхніх структурних, теплофізичних і електрофізичних характеристик і проаналізовано можливі зміни структури. Розраховано зонну структуру та оптичні константи кристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 і встановлено зв'язки анізотропії кристалічної структури та оптичної анізотропії в заломленні та крайовому і ІЧ поглинанні. Досліджено оптичні та люмінесцентні характеристики цих кристалів і оцінено можливі їхнього практичного застосування.

Ключові слова: широкозонні напівпровідники, потрійні сполуки A_4BX_6 , кристалічна структура, зонна структура, теплове розширення, теплофізичні характеристики, електрофізичні характеристики, оптична анізотропія, люмінесценція.

Аннотация

Франив В. А. Структура, термические и оптические свойства кристаллов Tl_4HgI_6 и Tl_4CdI_6 . – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10. – физика полупроводников и диэлектриков. – Львовский национальный университет имени Ивана Франко, Львов, 2015.

Диссертация посвящена изучению закономерностей влияния структуры кристаллических полупроводников Tl_4HgI_6 и Tl_4CdI_6 на их термические и оптические свойства.

Оптимизирована методика выращивания и выращены оптически качественные монокристаллы Tl_4HgI_6 и Tl_4CdI_6 . Изучена температурная стабильность их структурных, теплофизических и электрофизических характеристик и проанализированы возможные изменения структуры. Рассчитаны зонная структура и оптические константы кристаллов Tl_4HgI_6 и Tl_4CdI_6 и установлены связи анизотропии кристаллической структуры и оптической анизотропии в преломлении и краевом и ИК поглощении. Исследованы оптические и люминесцентные характеристики этих кристаллов и оценены возможности их практического применения.

Ключевые слова: широкозонные полупроводники, тройные соединения A_4BX_6 , кристаллическая структура, зонная структура, тепловое расширение, теплофизические характеристики, электрофизические характеристики, оптическая анизотропия, люминесценция.

Abstract

Franiv V. A. Structure, thermal and optical properties of Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 crystals. – Manuscript.

Thesis for degree of Candidate of Physical and Mathematical Sciences by speciality 01.04.10. – Physics of semiconductors and dielectrics. – Ivan Franko National University of Lviv, Lviv, 2015.

The thesis is devoted to the studies of main regularities of the influence of structure of crystalline semiconductors Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 on their thermal and optical properties.

The methods for growing the representatives of ternary compounds of the A_4BX_6 family, crystals of Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 , are optimized. The relevant single crystals are grown, which reveal high enough optical quality and no impurity-related structural phases. The crystalline structure of the above crystals is determined under normal conditions. It is proven that the crystals are tetragonal and involve no inversion centre.

The temperature stability of their structural, thermal physical and electro-physical characteristics are studied and possible temperature-driven changes in their structure are analyzed. The overall set of experimental data associated with the linear thermal expansion, photo-induced second harmonics generation, differential thermal analysis, differential scanning calorimetry, electrical conductivity and dielectric susceptibility confirm that, most likely, the Tl_4HgI_6 crystals should reveal a phase transformation close in its origin to the first-order, order–disorder phase transition, while the availability of such a transformation in the Tl_4CdI_6 crystals is very unlikely.

The forbidden gap for the Tl_4HgI_6 and Tl_4CdI_6 crystals is estimated experimentally. It is found that the both crystals are wide band-gap semiconductors and their band-gap is formed by direct band-to-band transitions. The band structure and the optical constants are calculated using the first principles. They are compared with the experimental spectra measured in the vicinity of the absorption edge and in the far infrared region, as well as with the optical refraction data.

The links between the anisotropy of the crystalline structure and the optical anisotropy manifesting itself in the optical birefringence and both the near-band gap and the infrared absorptions are ascertained. The optical, photo-luminescent and cathodo-luminescent properties of those crystals are investigated. The practical possibilities for their applications are assessed, and the principal schemes for a temperature sensor and a temperature controller are suggested.

Key words: wide band-gap semiconductors, ternary compounds A_4BX_6 , crystalline structure, band structure, thermal expansion, thermal physical characteristics, electro-physical characteristics, optical anisotropy, luminescence.

Підписано до друку 03.08.2015. Формат 60×84/16.

Папір друк. Друк на різогр. Умовн. друк. арк. .

Наклад 100 прим. Зам. № .

Видавничий центр Львівського національного

університету імені Івана Франка,

79000 вул. Дорошенка, 41, м. Львів.