

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

ЛУЖНИЙ ІВАН ВАСИЛЬОВИЧ



УДК 539.264: 543.427.3 : 539.184 : 544.14

**ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ
СПОЛУК Tl_4VX_6 ($V = Cd, Hg, Pb$; $X = Cl, Br, I$)**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ – 2021

Дисертацією є рукопис.

Роботу виконано в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ.

Науковий керівник доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник **Хижун Олег Юліанович**, завідувач відділу спектроскопії поверхні новітніх матеріалів Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, м. Київ.

Офіційні опоненти доктор фізико-математичних наук, професор **Боровий Микола Олександрович**, завідувач кафедри загальної фізики фізичного факультету Київського національного університету імені Тараса Шевченка МОН України, м. Київ.

доктор фізико-математичних наук, професор, **Карбівський Володимир Леонідович**, завідувач відділу фізики наноструктур Інституту металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України, м. Київ.

Захист відбудеться « 28 » квітня 2021 р. о 14:00 годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України.

З дисертацією можна ознайомитися у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України за адресою: 03142, м. Київ–142, вул. Кржижановського, 3.

Автореферат розісланий « 27 » березня 2021 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 26.207.01 кандидат технічних
наук



Н.П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. Пошук і дослідження матеріалів для випромінювання в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні довжин хвиль пояснюється необхідністю розширення хвильового діапазону. З наявних літературних джерел відомі багаточислені можливості практичних застосувань кристалів групи Tl_4VX_6 . Для створення настроюваних джерел когерентного випромінювання в діапазоні 15–40 мкм, наприклад, на основі параметричних генераторів, сполуки повинні бути прозорими в діапазоні твердотільних лазерів нагнітання (1–2 мкм) і в робочому діапазоні (15–40 мкм). Широке застосування напівпровідникових матеріалів, а саме детекторів, стримувалося необхідністю охолодження серійних детекторів на основі германію чи кремнію. Пошук матеріалу з певним набором фізичних властивостей та ретельне дослідження електронної структури і особливостей хімічного зв'язку дозволить прогнозувати їх фізико-хімічні властивості.

Широкозонні напівпровідники привертають до себе увагу як детектори жорсткого рентгенівського γ -випромінювання у фізиці високих енергій, ядерній фізиці, радіохімії, біомедичній візуалізації (надшвидкі сцинтилятори), неруйнівного контролю, γ -астрономії, спектральних приладах, пристроях розпізнавання тощо. Галогеніди Tl_4VX_6 є хорошими матеріалами для застосування в таких областях як мікро- та наноелектроніка, акусто- і оптоелектроніка, низькотемпературна ІЧ-пірометрія, фармацевтика, медицина (як у хірургічних, так і діагностичних цілях), екологія (радіаційний моніторинг), аналіз середовищ в будь-якому агрегатному стані, а також космічні дослідження. Крім того, кристали Tl_4VX_6 ефективно застосовуються в новітніх технологіях в якості іон-селективних електродів, сенсорів температури, активних фотокаталізаторів, а також як термоелектричні генератори.

На сьогоднішній день накопичена суттєва база даних стосовно фізико-хімічних властивостей сполук Tl_4VX_6 , але багато фундаментальних і практичних проблем досі не вирішені. Попри універсальну хімічну формулу, у літературі існують різні дані про кристалічну структуру і фізичні властивості сполук Tl_4VX_6 . Зокрема, існують проблеми у визначенні типу їх кристалічної ґратки. Крім того, деякі сполуки Tl_4VX_6 є температурно-стабільні, а для інших характерне існування фазових переходів зі зміною температури. Надзвичайно важливим завданням є отримання детальних знань стосовно особливостей кристалічної структури, електронної будови та хімічного зв'язку у сполуках Tl_4VX_6 , оскільки такі знання є важливими для прогнозування і пояснення їх фізико-хімічних властивостей та створення матеріалів на їх основі з наперед заданими властивостями.

Основним, і одним з найбільш інформативних методів для дослідження електронної структури та елементного складу поверхні твердого тіла, є метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС). Даний метод дає можливість вивчати особливості розподілу електронних станів в межах валентної зони, досліджувати зарядовий стан атомів, а також його зміну у результаті формування вакансій, легування іншими атомами, фазових переходах у твердому тілі, подрібненні частинок до нанорозмірів, тощо. В даній роботі використано також метод рентгенівської емісійної спектроскопії (РЕС). Форма і

положення РЕС-смуг дають інформацію про енергетичний розподіл електронних станів певної симетрії конкретного атома.

Додатковим методом обрано розрахунковий метод, а саме теорію функціонала густини (DFT), яка дозволяє провести квантово-механічні розрахунки, що дають можливість моделювати електронну структуру багатоелектронних систем. Даний метод визначає властивості багатоелектронної системи за допомогою функціоналу, який тільки залежить від просторово-неорднорідної електронної густини.

Зв'язок з науковими темами. Дисертація відповідає основним науковим напрямкам досліджень Інституту проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України і виконана в рамках планових держбюджетних тем:

- «Особливості електронної будови і фізико-хімічних властивостей нанорозмірних та кристалічних нітридних, силіцидних, оксидних, халькогенідних і галогенідних фаз – перспективних матеріалів нелінійної оптики та мікроелектроніки» (№ держреєстрації 0114U001299, 2014-2016 р.р.);
- «Вивчення електронної структури та фізико-хімічних властивостей потрійних та почетверених оксидних, халькогенідних і галогенідних фаз» (№ держреєстрації 0117U002203, 2017-2019 р.р.).
- «Електронна будова і оптичні властивості нанорозмірних халькогенідних, галогенідних, оксидних та вуглецевих фаз – перспективних матеріалів оптоелектроніки та сонячних елементів» (№ держреєстрації 0120U100221, 2020-2022 р.р.).

Мета та задачі дослідження. Метою дисертаційної роботи є дослідження електронної структури та проведення теоретичних розрахунків оптичних властивостей галогенідів Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$).

Досягнення поставленої мети передбачає вирішення наступних наукових задач:

- Провести рентгеноспектральні дослідження сполук типу Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$).
- Отримати РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів сполук Tl_4BX_6 при кімнатній температурі.
- Дослідити енергетичний розподіл $I p$ -станів і $Br p$ -станів галогенідів Tl_4BX_6 методом РЕС на основі аналізу $I L\gamma_4$ - та $Br K\beta_2$ -смуг емісії, відповідно.
- Виконати теоретичні DFT-розрахунки «із перших принципів» щільності електронних станів та зонної структури сполук Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$).
- Провести теоретичні DFT-розрахунки «із перших принципів» основних оптичних характеристик (таких як коефіцієнт поглинання $\alpha(\omega)$, дійсна та уявна частини діелектричної функції ($\epsilon_1(\omega)$ і $\epsilon_2(\omega)$), відповідно), показник заломлення $n(\omega)$, коефіцієнт екстинкції $k(\omega)$, коефіцієнт оптичного відбивання $R(\omega)$, спектр енергетичних втрат $L(\omega)$ для сполуки Tl_4HgBr_6 .
- Дослідити Раманівські спектри кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4HgBr_6 .

Об'єкт дослідження – взаємозв'язок між кристалічною структурою та хімічним складом потрійних галогенідів талію типу Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$) та їх електронною будовою і оптичними властивостями.

Предмет дослідження – кристали потрійних галогенідів Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$).

Методи дослідження. Для вирішення поставлених задач були використані методи РФС та РЕС, рентгеноструктурного аналізу, Раманівської спектроскопії. Використані також можливості “першопринципних” теоретичних методів, що ґрунтуються на теорії функціоналу густини (density functional theory, DFT), зокрема лінеаризованих приєднаних плоских хвиль – повного потенціалу (ЛППХ-ПП) та приєднаних плоских хвиль-локальних орбіталей (ППХ-ЛО).

Наукова новизна роботи. Результати дисертаційної роботи одержані вперше і мають самостійне наукове значення або доповнюють відомості про електронну структуру та оптичні властивості напівпровідникових потрійних сполук типу Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$).

Практична цінність роботи. Вперше теоретично та експериментально досліджена електронна структура та оптичні властивості цілої низки потрійних талієвих галогенідів і результати мають самостійне наукове значення або доповнюють відомості про напівпровідникові потрійні сполуки типу Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$). Це пришвидшить впровадження даних матеріалів у техніку та широке використання їх фізико-хімічних властивостей. Результати роботи дозволять значно розширити області застосування галогенідів. Проведені дослідження розширюють базу даних про монокристали групи A_4BX_6 , як фундаментальних, так і практичних проблем для їх розв'язання.

Особистий внесок автора. Автором самостійно проведено аналіз літературних джерел. Дисертант безпосередньо брав участь у виконанні усіх експериментальних досліджень електронної структури сполук Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$). Внесок автора у сумісно-опубліковані за матеріалами дисертації роботи полягає у плануванні, виконанні переважної частини експериментальних робіт, узагальненні і обґрунтуванні результатів теоретичних розрахунків та експериментальних вимірювань і підготовці статей до друку.

Формулювання ідеї роботи, постановка мети, задач досліджень та шляхів їх реалізації, підбір об'єктів та методик досліджень здійснено спільно із науковим керівником д.ф.-м.н. О.Ю. Хижуном Синтез досліджуваних зразків здійснено к.х.н. О.В. Парасюком (Волинський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк). Рентгеноструктурні дослідження проведені д.ф.-м.н. А.О. Федорчуком (Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій, м. Львів). Теоретичні ЛППХ-ПП-розрахунки електронної структури проведені у співпраці з н.с. В.Л. Бекеньовим (ПІМ ім. І.М. Францевича НАН України, м. Київ), ППХ-ЛО-розрахунки виконані за сприяння д.ф.-м.н. А.А. Лаврентьєва (Донський державний технічний університет, Ростов-на-Дону, Росія) та д-ра Т.В. Ву (Університет Тон Дук Танг, м. Хошімін, В'єтнам). Дослідження Раманівських спектрів проведено сумісно з д.ф.-м.н. В.О. Юхимчуком (ІФНП ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, м. Київ).

Апробація отриманих результатів. Основні результати роботи були представлені автором на наступних вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: Друга Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні та практичні аспекти розвитку науки» (29-30 листопада 2016р., Київ, Україна);

IV Міжнародна науково-практична конференція «Перспективи розвитку сучасної науки» (2-3 грудня 2016р., Львів, Україна); Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика розвитку наукових знань» (24-25 грудня 2016р., Київ, Україна); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» з міжнародною участю (5-7 квітня 2017р., Київ, Україна); Десята Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів» (20-21 квітня 2017р., Київ, Україна); VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» (26-28 квітня 2017р., Дніпро, Україна); XVI Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (15-20 травня 2017р., Ів.-Франківськ, Україна); II Міжнародна конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» - АПФН'2017 (1-5 червня 2017 р., Луцьк, Україна); XXIII Міжнародна Школа-семінар ім. Г. Пучковської «Спектроскопія молекул і кристалів» (20-25 вересня 2017р., Київ, Україна); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» з міжнародною участю (4-6 квітня 2018р., Київ, Україна); 6 міжнародна Самсонівська конференція «МТС-2018: Матеріалознавство тугоплавких сполук» (22-24 травня 2018р., Київ, Україна); IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали - РНАОПМ-2018» (1-5 червня 2018р., Луцьк, Україна); VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН-8» (2-4 жовтня 2018р., Ужгород, Україна); V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (25-26 жовтня 2018р., Луцьк, Україна); XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (20-25 травня 2019р., Ів.-Франківськ, Україна); Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (27-31 травня 2019р., Ужгород, Україна); Конференція молодих науковців «Проблеми матеріалознавства та інженерії поверхні: MSSE2019. (25-27 вересня 2019р., Львів, Україна); 6 Міжнародна конференція HighMatTech-2019. (28-30 жовтня 2019р., Київ, Україна);

Публікації. За отриманими результатами опубліковано 23 наукових праць, з них 5 статей у фахових журналах та 18 у матеріалах наукових конференцій.

Структура та обсяг дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації становить 175 сторінок, включає 87 рисунків та бібліографію (209 найменувань).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** розкрито актуальність дисертаційної роботи. Зазначено мету, завдання та методи дослідження. Також вказані наукова новизна та практичне значення. Подано опис особистого внеску автора та дані по апробації отриманих результатів досліджень з наведеним переліком публікацій.

У **першому розділі** дисертаційної роботи на основі літературного огляду викладені загальні відомості про кристалічну структуру та фізико-хімічні властивості досліджуваних галогенідів. Наведена інформація щодо можливостей існування та отримання тернарних сполук, характеру синтезу, температури можливих фазових переходів і інтервали температур стабільної структури на основі фазових діаграм систем $TlX-HgX_2$, $TlX-PbX_2$, $TlX-CdX_2$, де $X = Cl, Br, I$.

У **другому розділі** наведено основні принципи теоретичних методів розрахунку електронної структури твердого тіла, а саме - *ab initio* теорії молекулярних орбіталей, теорії Хартрі-Фока, основних базисів, електронної кореляції, розрахунків відкритої оболонки і спин розкладу. Також розділ містить інформацію щодо експериментальних методів, що використовувались для дослідження електронної будови, а саме фізичні основи методів РФС і РЕС, Раман-спектроскопії. Описано методики вирощування кристалів галогенідів.

У **третьому розділі** викладено методику синтезу сполук Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$). Зокрема, для отримання кристалів Tl_4BX_6 був використаний метод Бріджмена-Стокбаргера. Синтез Tl_4BX_6 проводили в однозонній печі. В подальшому - у двозонній ростовій печі з постійним температурним градієнтом. Після завершення кристалізації здійснювали відпал з наступним повільним охолодженням до кімнатної температури.

Дослідження РФС-спектрів внутрішніх і валентних електронів проводили з використанням приладу UHV-Analysis-System, виготовленого SPECS Surface Nano Analysis Company (Берлін, Німеччина) та обладнаного напівсферичним аналізатором RHOIBOS 150. РФС-спектри вимірювали у камері UHV-Analysis-System при залишковому тиску нижче 9×10^{-10} мбар. РФС-спектри збуджували джерелом $MgK\alpha$ рентгенівського випромінювання ($E = 1253,6$ еВ) і реєстрували при постійній затримуючій енергії 25 еВ. Ефекти поверхневої зарядки враховані наступним чином: $C1s$ -лінія (284,6 еВ) адсорбованих вуглеводневих домішок використовували в якості реперної. Для очищення поверхонь монокристалів обрано бомбардування іонами Ar^+ (3,0 кеВ, тривалість ~ 5 хв, густина іонного струму 14 мкА/см²).

Оглядові РФС-спектри, що досліджені для вихідної і Ar^+ іонно-бомбардованої поверхонь монокристалів Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$), представлені на рис. 1. Наведені РФС-спектри підтверджують, що всі особливості тонкої структури, за винятком $C1s$ - і $O1s$ - ліній, можуть бути віднесені до внутрішніх рівнів або Оже-ліній атомів – складових компонентів досліджуваної групи сполук Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb$; $X = Cl, Br, I$). Слід зазначити, що відносні інтенсивності $C1s$ - і $O1s$ -ліній дуже малі на оглядових РФС-спектрах вихідної поверхні монокристалів Tl_4BX_6 . Детальні РФС-дослідження $C1s$ -лінії для вихідної поверхні монокристалів Tl_4BX_6 показують, що лінія є порівняно вузька, з максимумом поблизу 284,6 еВ, і не містить особливостей тонкої структури на високоенергетичному схилі, котрі можна було б віднести до формування карбонатів. Вищевказаний факт дозволяє стверджувати, що $C1s$ -лінія на оглядових РФС-спектрах вихідної поверхні монокристалів Tl_4BX_6 походить з вуглеводнів, адсорбованих з повітря. Походження малоінтенсивної $O1s$ -лінії на оглядових РФС-спектрах вихідної

поверхні також пояснюється адсорбованими з повітря кисень-вмісними структурами. Для поверхонь монокристалів Tl_4VX_6 характерна низька гігроскопічність, що важливо при використанні сполук Tl_4VX_6 в оптоелектронних або нанорозмірних електронних пристроях, котрі працюють в умовах навколишнього середовища. Варто зазначити, що відносні інтенсивності $C1s$ - і $O1s$ -ліній різко знизились (рис. 1) після Ag^+ бомбардування поверхні монокристалів Tl_4VX_6 ($V = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$).

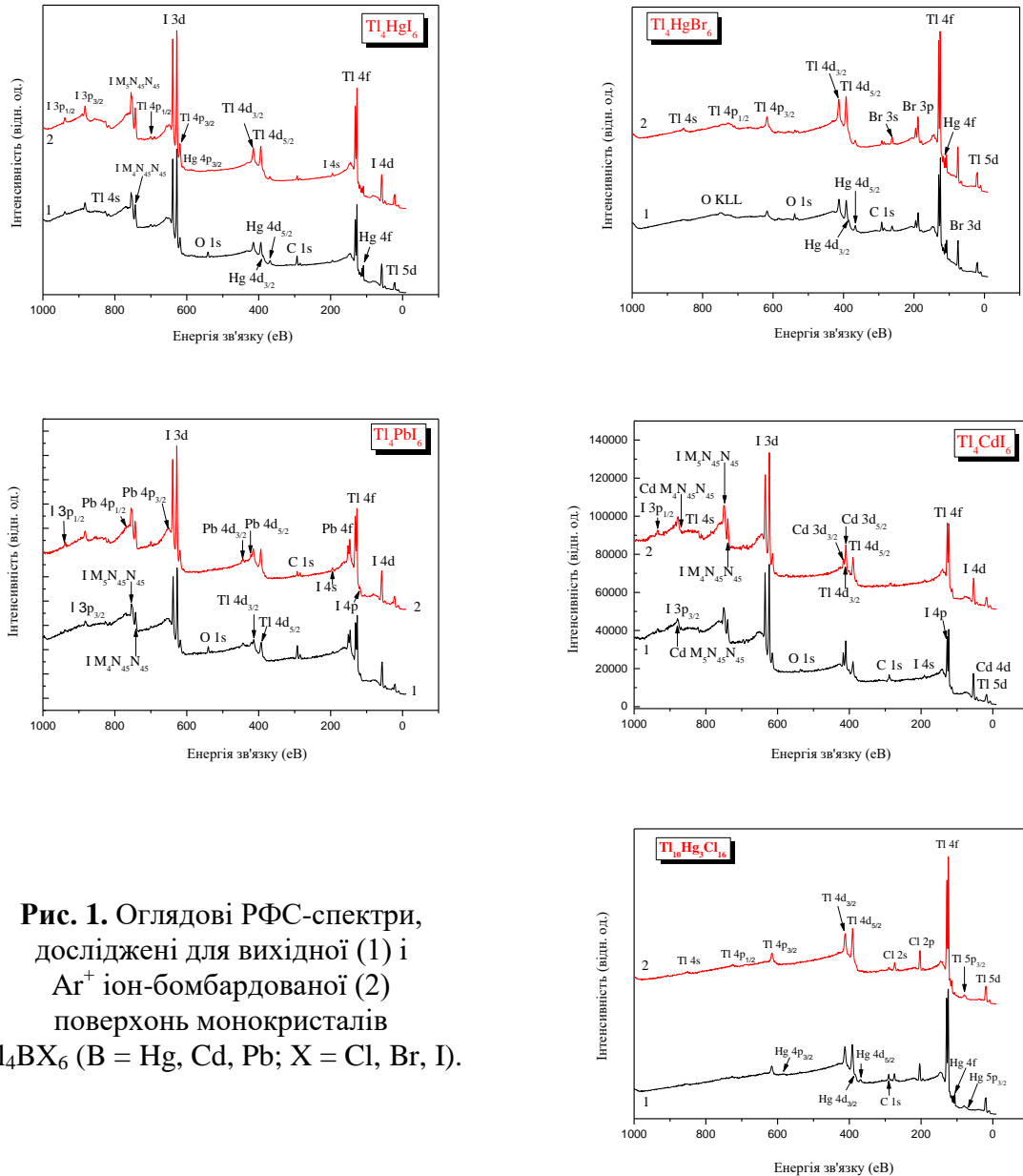


Рис. 1. Оглядові РФС-спектри, досліджені для вихідної (1) і Ag^+ іон-бомбардуваної (2) поверхонь монокристалів Tl_4VX_6 ($V = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$).

Для Tl_4HgI_6 РФС-спектри показують, що значення енергії зв'язку внутрішніх електронів атомів талію і ртуті не змінюється в межах точності експерименту у випадку Ag^+ бомбардування поверхні монокристалу Tl_4HgI_6 (рис. 2). Це характерно і для і для РФС-спектрів внутрішніх $I3d$ електронів (рис. 3). Незважаючи на те, що Ag^+ іонне бомбардування поверхні монокристалу Tl_4HgI_6 не викликає яких-небудь істотних змін форми РФС-спектрів внутрішніх електронів атомів талію, ртуті та йоду (рис. 3 і 4), проте викликає деяку нестехіометрію приповерхневих шарів. Ми розрахували відносний вміст

елементів у досліджуваному монокристалі Tl_4HgI_6 : $Tl:Hg:I = 0,37:0,09:0,54$. У результаті Ag^+ іонного бомбардування поверхні відносний вміст елементів наступний: $Tl:Hg:I = 0,41:0,07:0,52$. Таким чином, вищезгадана обробка поверхні призвела до зменшення вмісту ртуті в приповерхневих шарах приблизно на 29%. Цей факт вказує на те, що в сполучі Tl_4HgI_6 хімічні зв'язки Hg-I значно слабші у порівнянні зі зв'язками Tl-I.

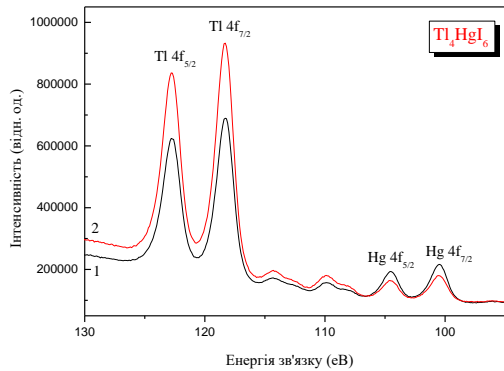


Рис. 2. РФС-спектри внутрішніх Tl4f- і Hg4f-електронів, що досліджені для вихідної (1) і Ag^+ іон-бомбардованої (2) поверхонь Tl_4HgI_6 .

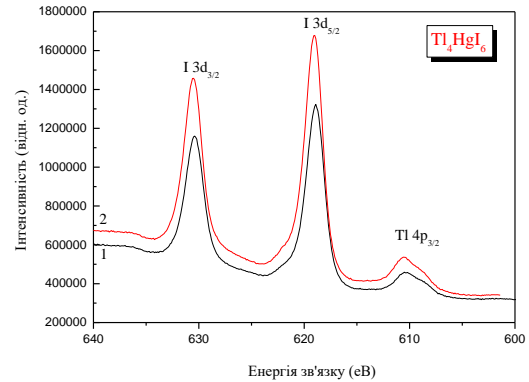


Рис. 3. РФС-спектри внутрішніх I3d-електронів, досліджені для вихідної (1) і Ag^+ іон-бомбардованої (2) поверхонь Tl_4HgI_6 .

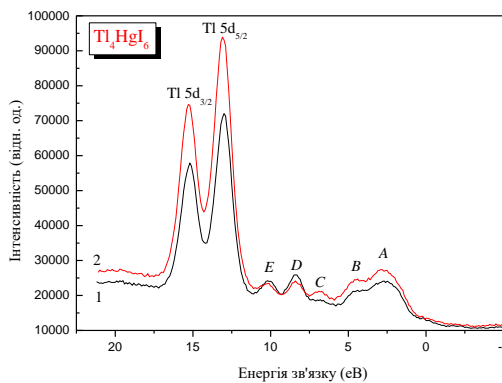


Рис. 4. РФС-спектри валентних електронів (включаючи Tl5d електронні стани), що досліджені для вихідної (1) і Ag^+ іон-бомбардованої (2) поверхонь Tl_4HgI_6 .

Варто відзначити, що Ag^+ іонне бомбардування поверхні Tl_4HgI_6 істотно не змінює енергетичний розподіл електронних станів в межах валентної зони (рис. 4). Відносні інтенсивності особливостей тонкої структури D і E РФС-спектру валентних електронів монокристалу Tl_4HgI_6 зменшуються в результаті іонного Ag^+ бомбардування. РФС-дослідження кристалу Tl_4HgI_6 при кімнатній температурі (RT, структура типу $P4nc$), а також при температурі вищій за фазовий перехід (HT, структура типу $P4/mnc$) не зафіксували відмінностей спектрів низькотемпературної та високотемпературної фаз (рис. 5).

Для Tl_4HgBr_6 результати вимірювань РФС-спектрів внутрішніх електронів наведені на рис. 6. Відносний вміст елементів вихідної поверхні становить $Tl:Hg:Br = 0,364:0,091:0,545$. Ag^+ бомбардування поверхні Tl_4HgBr_6 викликає значні зміни вихідного відносного вмісту елементів: $Tl:Hg:Br = 0,404:0,061:$

0,535. Отже, в результаті цієї поверхневої обробки вміст ртуті у приповерхневих шарах монокристалу Tl_4HgBr_6 зменшується приблизно на 50%. З рис. 6 видно, що значення енергії зв'язку суттєво не змінюються, коли поверхню Tl_4HgBr_6 бомбардують іонами Ag^+ . Очищення поверхні істотно не змінює енергетичного розподілу електронних станів у межах валентної зони Tl_4HgBr_6 (рис. 7).

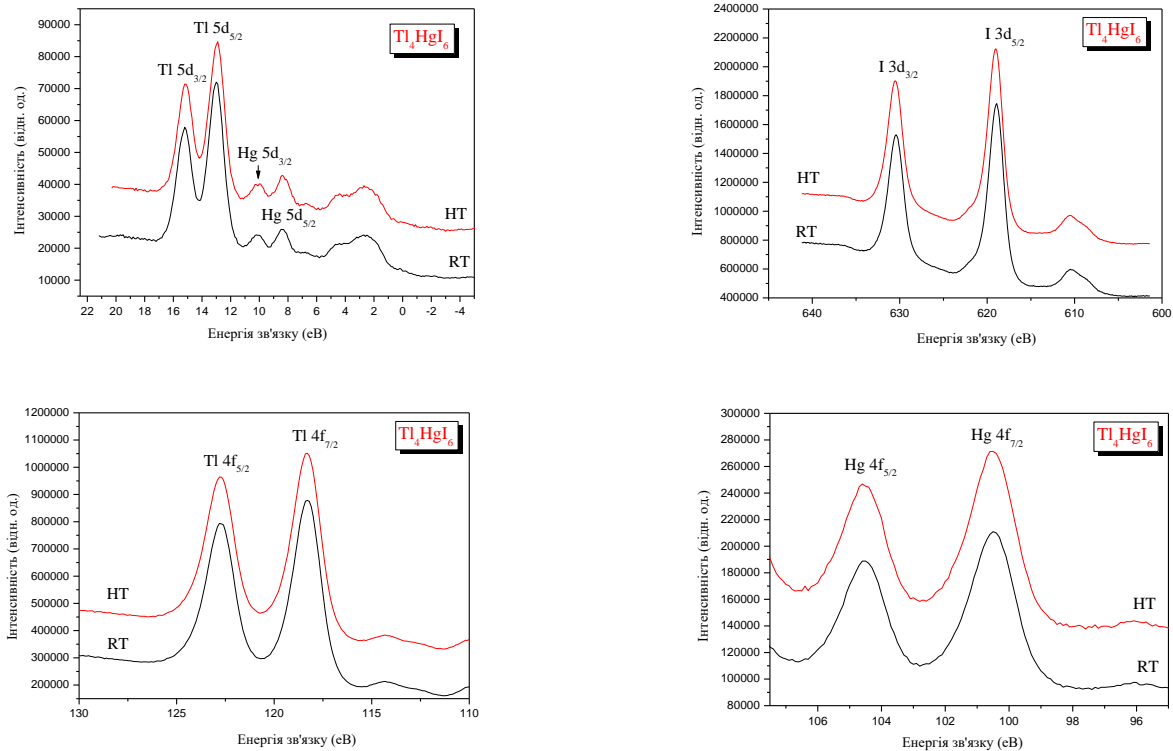


Рис. 5. РФС-дослідження кристалу Tl_4HgI_6 при кімнатній температурі (RT) та при температурі, вищій за фазовий перехід (HT).

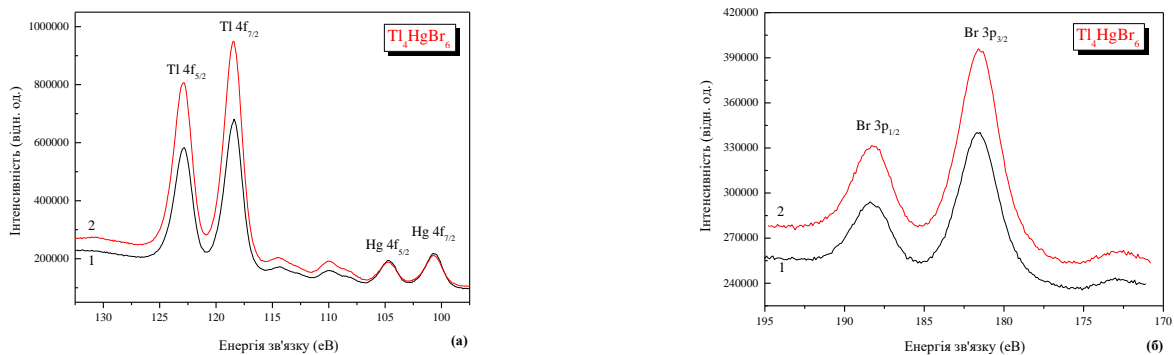


Рис. 6. РФС-спектри внутрішніх $Tl4f$ і $Hg4f$ (а) та $Br 3p$ -електронів (б) вихідної (1) і Ag^+ іон-бомбардованої (2) поверхонь монокристалу Tl_4HgBr_6

Для $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ РФС-спектри внутрішніх електронів для атомів талію, ртуті і хлору, складових елементів досліджуваної сполуки, наведені на рис. 8 і 9 як для вихідної, так і для Ag^+ іонно-бомбардованої поверхонь. Результати вимірювань свідчать про високу чутливість поверхні монокристалу до Ag^+ іонного бомбардування. Незважаючи на те, що Ag^+ іонне бомбардування $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ не призводить до істотних змін форми РФС-спектрів складових елементів сполуки,

ця обробка поверхні викликає різке зниження вмісту ртуті в приповерхневих шарах (майже повне видалення атомів ртуті, рис. 8).

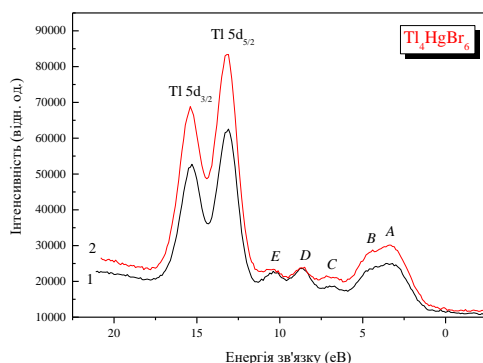


Рис. 7. РФС-спектри валентних електронів вихідної (1) і Ar^+ іон-бомбардованої (2) поверхонь монокристалу Tl_4HgBr_6 .

Отже, у сполучі $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ зв'язки $\text{Hg}-\text{Cl}$ значно слабші в порівнянні зі зв'язками $\text{Tl}-\text{Cl}$. У результаті розриву зв'язків $\text{Hg}-\text{Cl}$ у приповерхневих шарах, викликаних Ar^+ іонним бомбардуванням, енергія зв'язку внутрішніх $\text{Cl}2p$ -електронів збільшується приблизно на 0,25 eV, як це видно з рис. 9. Цей факт вказує на те, що негативний заряд атомів хлору зменшується в результаті зазначеної вище обробки поверхні монокристалу $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$.

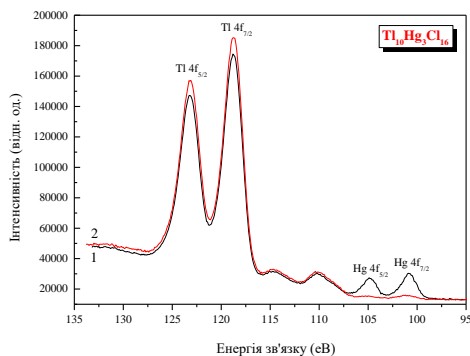


Рис. 8. РФС-спектри внутрішніх $\text{Tl}4f$ - і $\text{Hg}4f$ -електронів вихідної (1) і Ar^+ іон-бомбардованої (2) поверхонь $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$.

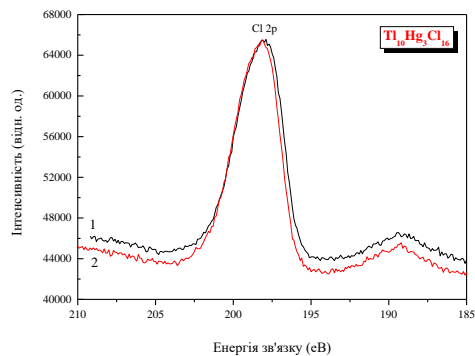


Рис. 9. РФС-спектри внутрішніх $\text{Cl}2p$ -електронів для вихідної (1) і Ar^+ іон-бомбардованої (2) поверхонь $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$.

Для Tl_4PbI_6 найбільш інформативні РФС-спектри внутрішніх рівнів показані на рис. 10. Можна припустити номінальні валентності складових хімічних елементів такими: Tl^+ , Pb^{2+} та I . Експериментальні РФС-вимірювання показують, що енергія зв'язку лінії $\text{Tl}4f_{7/2}$ у кристалі Tl_4PbI_6 дещо менша, ніж для Tl^+ , а енергія зв'язку $\text{Pb}4f_{7/2}$ суттєво менша, ніж для Pb^{2+} . Цей факт може свідчити про порівняно високий ступінь ковалентності зв'язків $\text{Tl}-\text{I}$ та $\text{Pb}-\text{I}$ у кристалі Tl_4PbI_6 . Як видно з рис. 10, ми не спостерігаємо значних змін у формах РФС-спектрів внутрішніх та валентних електронів (рис. 11) при обробці поверхні кристала Tl_4PbI_6 іонами Ar^+ . Крім того, при такій обробці поверхні ми не виявляємо істотних змін стехіометрії кристала Tl_4PbI_6 . Ці результати свідчать про високу хімічну стійкість поверхні кристала Tl_4PbI_6 щодо бомбардування іонами Ar^+ . Слід зазначити, що однакові умови бомбардування іонами Ar^+

викликали суттєві зміни відносної інтенсивності РФС-спектрів споріднених галогенідів Tl_4HgI_6 та Tl_4HgBr_6 . Отже, заміщення ртуті свинцем у сполуках Tl_4VI_6 ($V = Pb, Hg$) призводить до суттєвого підвищення стабільності кристалів щодо бомбардування іонами Ar^+ .

Відомо, що метод РФС дуже чутливий до ефектів поверхневої зарядки та методів калібрування при визначенні енергій зв'язку в напівпровідниках та діелектриках. Так звані параметри різниці енергій зв'язку Δ_{Tl-I} і Δ_{Pb-I} , які визначаються як різниці енергій зв'язку внутрішніх електронів $Tl4f_{7/2}$ і $I4d$ та $Pb4f_{7/2}$ і $I4d$, відповідно, для кристалу Tl_4PbI_6 наведені на рис. 12. На цьому рисунку представлені також аналогічні параметри Δ_{Tl-I} і Δ_{Pb-I} для інших представників системи $TlI - PbI_2$, а саме Tl_5PbI_4 та $TlPbI_3$. Як видно з рис. 12, при переході від Tl_4PbI_6 до Tl_3PbI_5 , а потім до $TlPbI_3$ значення параметрів Δ_{Tl-I} і Δ_{Pb-I} монотонно збільшуються. Тому в послідовності $Tl_4PbI_6 \rightarrow Tl_3PbI_5 \rightarrow TlPbI_3$ (яка характеризується збільшенням відносного вмісту йоду $I/(Tl+Pb)$ з 1,2 до 1,25, а потім, до 1,5) зростає ступінь іонності $Tl - I$ та $Pb - I$ хімічних зв'язків.

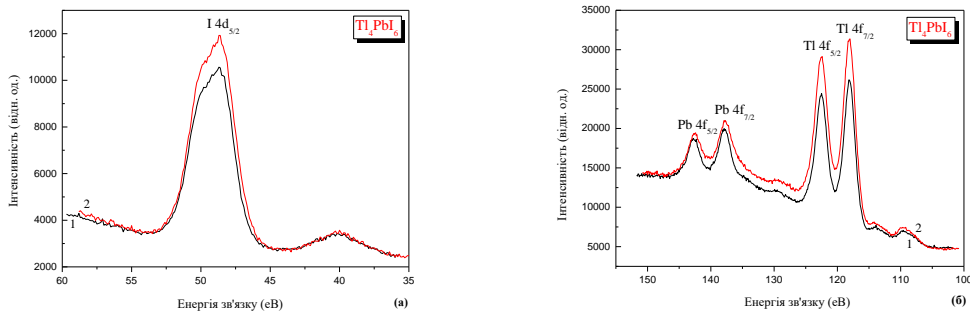


Рис. 10. РФС-спектри внутрішніх $I4d$ (а) та $Tl4f$ і $Pb4f$ (б) електронів вихідної (1) та очищеної (2) іонами Ar^+ поверхонь Tl_4PbI_6 кристалу.

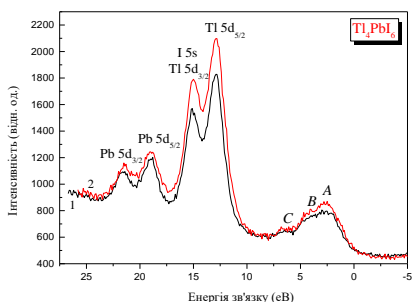


Рис. 11. РФС-спектр валентних електронів вихідної (1) та очищеної (2) Ar^+ іонами поверхонь кристалу Tl_4PbI_6 .

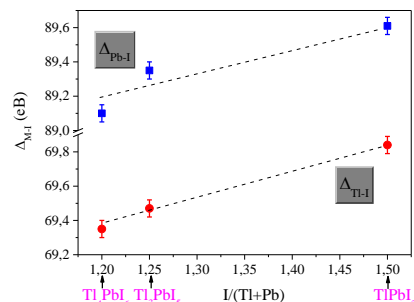


Рис. 12. Графічне представлення параметру різниці енергій зв'язку Δ_{Tl-I} та Δ_{Pb-I} (± 0.05 eV) монокристалів Tl_4PbI_6 (Примітка: ті ж параметри також наведені для кристалів $TlPbI_3$ та Tl_3PbI_5).

Для Tl_4CdI_6 РФС-спектри внутрішніх електронів представлені на рис. 13. Енергія зв'язку внутрішніх $Tl4f_{7/2}$ - електронів у Tl_4CdI_6 трохи менша такої, що відповідає Tl^+ . Зарядовий стан атомів кадмію, як свідчать вимірювання $Cd3d$ -спектрів, набагато менший такого у Cd^{2+} , котрий очікувався на основі формули електронейтральності досліджуваної сполуки (Tl^+, Cd^{2+}, I^-). Однак точно оцінити зарядовий стан атомів кадмію у Tl_4CdI_6 заважає суперпозиція $Cd3d_{5/2}$ та $Tl4d_{3/2}$ -

спектрів. РФС-вимірювання (рис. 13) свідчать про суттєву хімічну стабільність поверхні кристалу Tl_4CdI_6 . Як видно з рис. 14, суттєвих змін енергетичного розподілу валентних електронних станів в результаті Ag^+ -бомбардування також не відбувається. Енергії зв'язку внутрішніх електронів при цьому залишаються незмінними в межах чутливості експерименту. Також нами був досліджений енергетичний розподіл I p -станів методом PEC (рис. 15). Дослідження рентгенівських смуг емісії I $L\gamma_4$ вказують на схожість енергетичного розподілу електронних $I5p$ -станів у сполуках Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 .

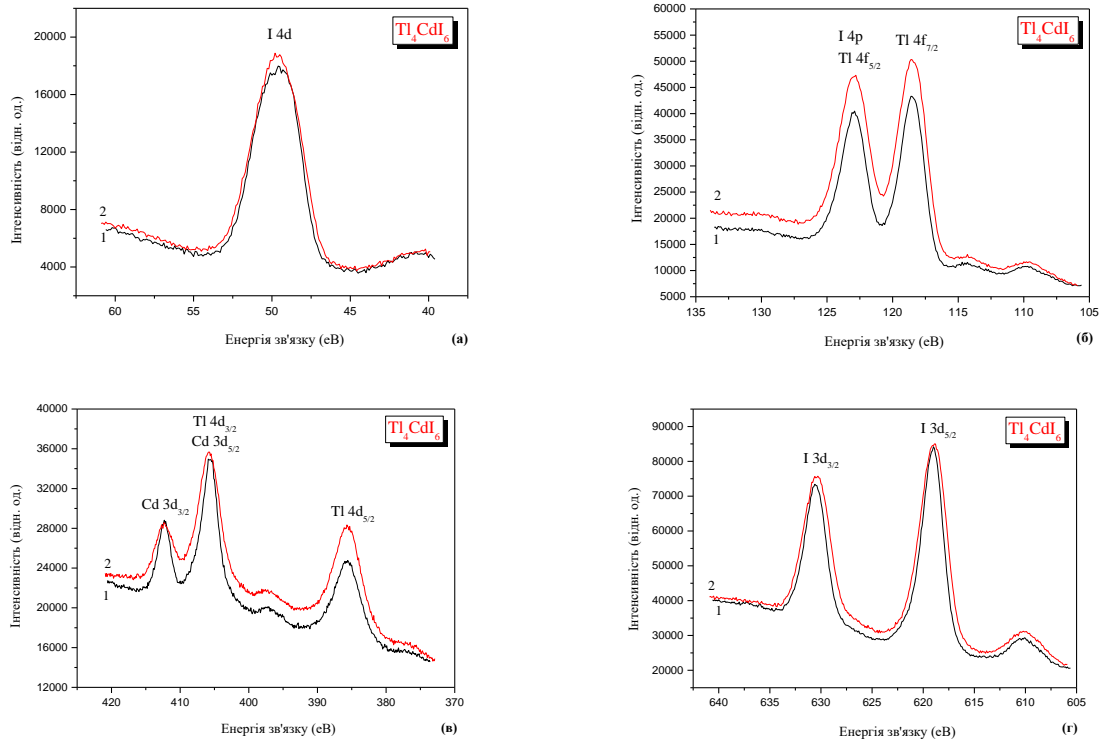


Рис. 13. РФС-спектри внутрішніх електронів $I4d$ (а), $Tl4f$ і $Pb4f$ (б), $Tl4d$ і $Pb4d$ (в) та $I3d$ (г) вихідної (1) та бомбардованої (2) іонами Ag^+ поверхонь Tl_4CdI_6 кристалу.

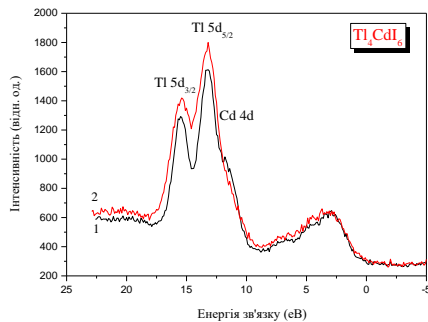


Рис. 14. РФС-спектр валентної зони вихідної (1) та очищеної (2) Ag^+ іонами поверхонь кристалу Tl_4CdI_6 .

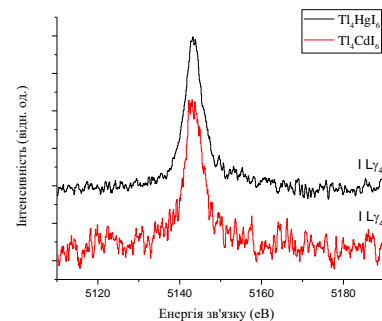


Рис. 15. Рентгенівські I $L\gamma_4$ смуги емісії монокристалів Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 .

У **четвертому розділі** викладені результати розрахунків зонної структури сполук Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$) і оптичних коефіцієнтів броміду Tl_4HgBr_6 , а також дослідження Раманівських спектрів галогенідів Tl_4HgBr_6 і Tl_4HgI_6 . DFT-розрахунки проведені для сполуки **Tl_4HgI_6** в припущенні структур

типу $P4nc$ і $P4/mnc$ в GGA, PBE і MBJ наближеннях для обмінно-кореляційного потенціалу. Крім того, були використані PBE+U і MBJ+U моделі. Розрахунки парціальних щільностей електронних станів свідчать про те, що верхня частина валентної зони сполуки Tl_4HgBr_6 формується, головним чином, за рахунок вкладів Ip -станів, а також незначного внеску $Tl6s$ -станів. Крім того, Ip -стани є основними вкладниками в енергетичній області, що відповідає центральній частині валентної зони, з меншим вкладом також $Tl6s$ -, $Tl6p$ - і $Hg6p$ -станів. Нижня частина валентної зони Tl_4HgBr_6 формується, головним чином, за рахунок вкладів $Tl6s$ - і $Hg6s$ -станів, з дещо меншим внеском Ip -станів. Поблизу дна зони провідності Tl_4HgBr_6 переважають внески незаповнених $Hg6s$ - і $Tl6p$ -станів майже в рівних пропорціях, з трохи меншим внеском також Ip -станів.

DFT розрахунки для Tl_4HgBr_6 показують (рис. 16 і 17), що валентна зона формується головним чином $Br4p$ -станами, що розташовуються переважно у її верхній частині, в той час як $Tl6s$ -стани формують її дно. Найкраще узгодження з експериментом спостерігається при виконанні розрахунків в MBJ+U+SO моделі). Дисперсії зон поблизу максимуму валентної зони (МВЗ) і мінімуму зони провідності (МЗП) у Tl_4HgBr_6 є досить плоскими в k -просторі. Це може свідчити про високу ефективну масу і низьку рухливість електронів. Розрахунки свідчать, що МВЗ і МЗП розташовані в точці Γ (0.0 0.0 0.0). Тому бромід Tl_4HgBr_6 – прямозонний напівпровідник.

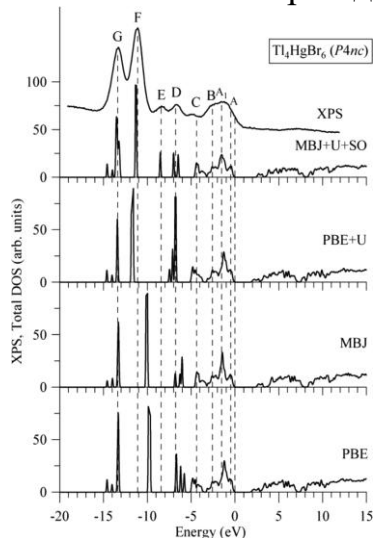


Рис. 16. Порівняння в єдиній енергетичній шкалі кривих щільності електронних станів, розрахованих для Tl_4HgBr_6 в PBE, PBE+U, MBJ і MBJ+U+SO наближеннях, з РФС-спектром валентної зони.

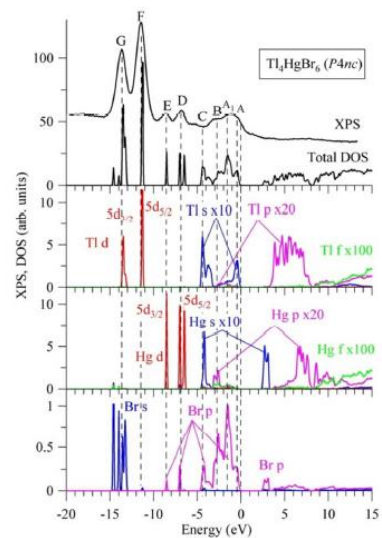


Рис. 17. Повна і парціальні щільності станів (MBJ+U+SO) валентної зони та РФС спектр, суміщені в єдиній енергетичній шкалі для сполуки Tl_4HgBr_6 .

Результати DFT розрахунків, виконаних в MBJ+U+SO наближенні, для основних оптичних коефіцієнтів Tl_4HgBr_6 , а саме коефіцієнта поглинання $\alpha(\omega)$, діелектричних функцій ($\epsilon_1(\omega)$ і $\epsilon_2(\omega)$), показника заломлення $n(\omega)$, коефіцієнта екстинкції $k(\omega)$, оптичного коефіцієнта відбиття $R(\omega)$ і електронного спектра енергетичних втрат $L(\omega)$ представлені на рис. 18. Проведені розрахунки свідчать про те, що Tl_4HgBr_6 – дуже перспективний матеріал для застосування в оптоелектронних пристроях.

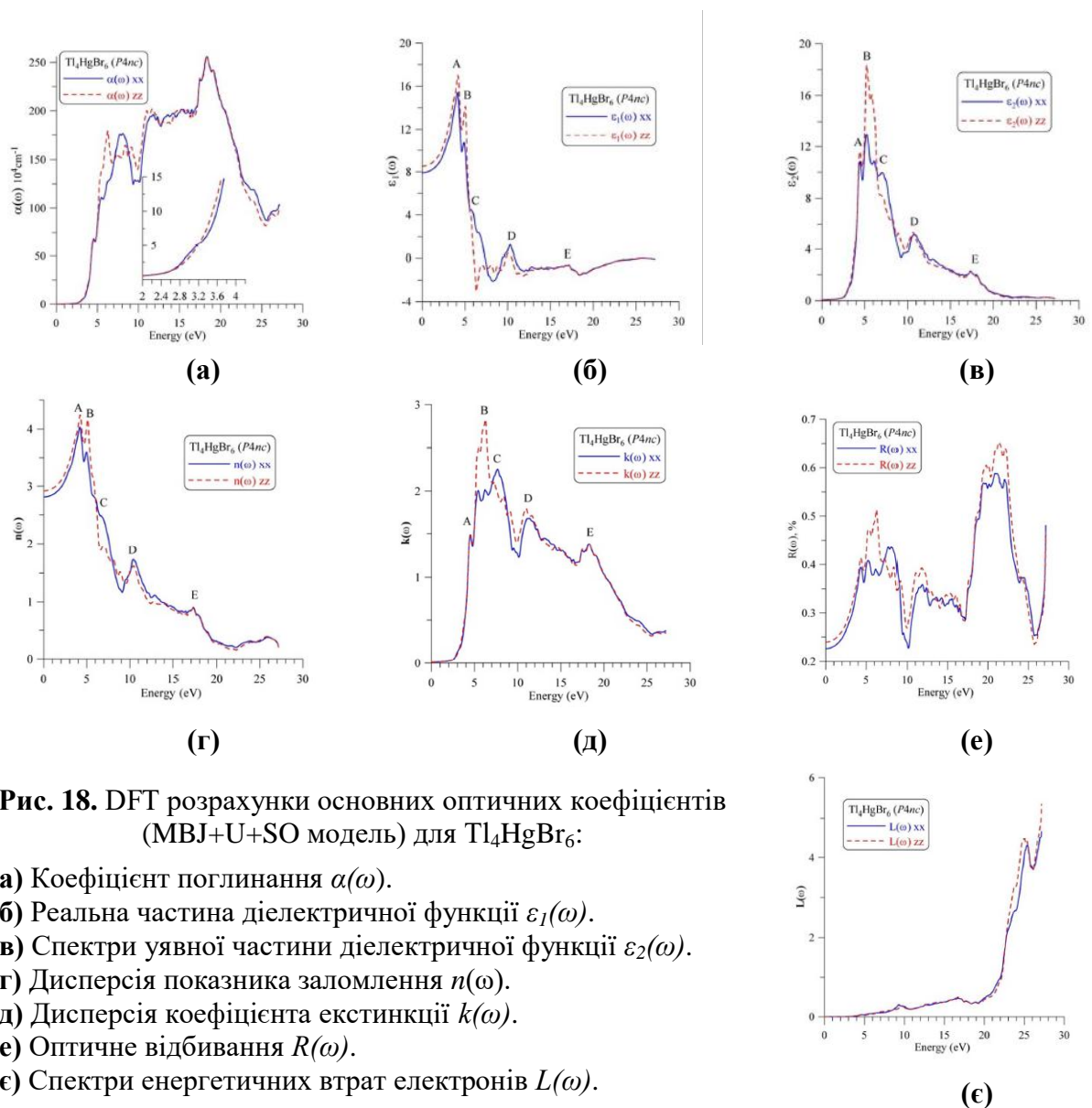


Рис. 18. DFT розрахунки основних оптичних коефіцієнтів (MBJ+U+SO модель) для Tl_4HgBr_6 :

- (а) Коефіцієнт поглинання $\alpha(\omega)$.
- (б) Реальна частина діелектричної функції $\epsilon_1(\omega)$.
- (в) Спектри уявної частини діелектричної функції $\epsilon_2(\omega)$.
- (г) Дисперсія показника заломлення $n(\omega)$.
- (д) Дисперсія коефіцієнта екстинкції $k(\omega)$.
- (е) Оптичне відбивання $R(\omega)$.
- (є) Спектри енергетичних втрат електронів $L(\omega)$.

Розрахунки загальної та парціальної щільностей електронних станів Tl_4PbI_6 наведені на рис. 19. Видно, що електронні $I4p$ -стани сильно гібридизовані зі станами $\text{Tl}p$ і $\text{Pb}p$ у верхній і нижній частинах відповідно верхньої підсмуги А і з $\text{Tl}6s$ - станами у підсмугі В. Існування сильної гібридизації вказаних електронних станів свідчить про те, що, крім іонної компоненти, існує також значний вклад ковалентної компоненти для зв'язків $\text{Tl}-\text{I}$ та $\text{Pb}-\text{I}$, що підтверджує припущення, зроблені на основі РФС-вимірювань енергій зв'язку внутрішніх $\text{Tl}4f_{7/2}$ і $\text{Pb}4f_{7/2}$ у досліджуваному кристалі Tl_4PbI_6 .

Результати розрахунків повної та парціальної ЩС сполуки Tl_4CdI_6 представлені на рис. 20. Підзони А і В валентної зони сполуки Tl_4CdI_6 формуються переважно за рахунок внесків $I5p$ -станів. Деякий внесок у підзону А валентної зони Tl_4CdI_6 вносять також $\text{Tl}6s$ -, $\text{Tl}5d$ - і $\text{Cd}4d$ - стани, а у підзону В – $\text{Tl}6p$ і $\text{Cd}5p$ -стани. Вузька підзона С з «центром ваги» поблизу $-3,8$ еВ формується $\text{Cd}5s$ - і $I5p$ - станами, а $\text{Tl}6s$ - стани формують підзону D. Суттєвий внесок у формування верхньої частини підзони D вносять $\text{Cd}5s$ -стани, а також $I5p$ -стани (у верхній і нижній частинах). Вузька підзона Е поблизу $-7,9$ еВ

формується за рахунок $Cd4d$ - станів, підзона F поблизу $-10,3$ eV – за рахунок $Tl5d$ - станів і, в меншій мірі, – $I5s$ - станів. Основний внесок у формуванні підзони G вносять $I5s$ - стани, з суттєвим внеском також $Tl5d$ - станів. Дно зони провідності, як впливає з аналізу рис. 20, формується переважно за рахунок вкладів незаповнених $Tl6p$ -станів, з суттєвим внеском також $I5p$ - і $Cd5s$ - станів. Розрахунки свідчать про те, що сполука Tl_4CdI_6 – прямозонний напівпровідник з енергетичною щілиною $E_g = 2,03$ eV.

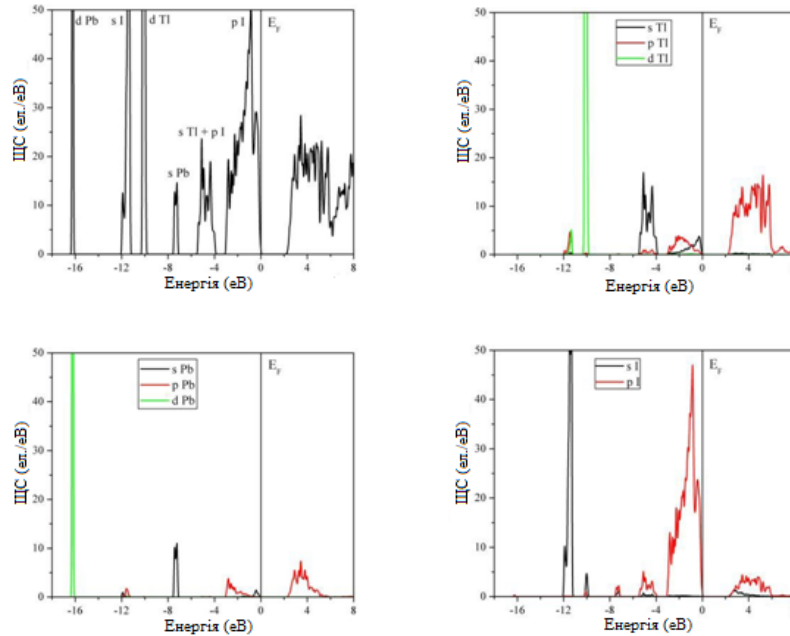


Рис. 19. Загальна та парціальні щільності станів у Tl_4PbI_6

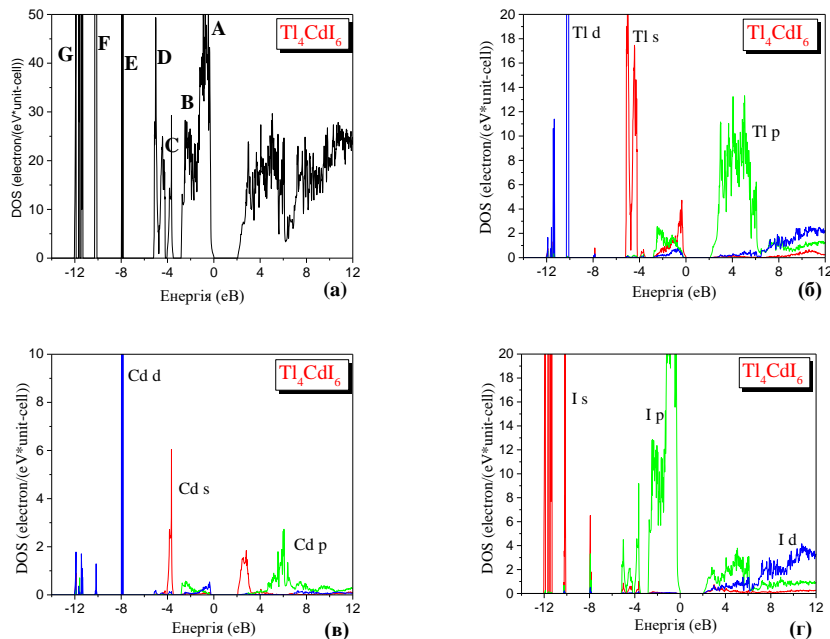


Рис. 20. Повна (а) та парціальні щільності електронних станів атомів Tl (б), Cd (в) і I (г) в сполуці Tl_4CdI_6 .

В роботі ми дослідили також Раманівські спектри кристалів Tl_4HgI_6 та Tl_4HgBr_6 при збудженні випромінюванням He-Ne лазера з $\lambda = 632,8$ нм при кімнатній температурі (рис. 21а). Використання для Раманівських досліджень

спектрометра, який являє собою подвійний монохроматор, дозволило надійно зареєструвати спектри поблизу збуджуючої лазерної лінії. Зірочками позначено смуги зумовлені випромінюванням плазми He-Ne лазеру. Реєстрація останніх дозволила з високою точністю визначити частотне положення всіх коливних смуг. На рис. 21б наведено Раманівські спектри цих же кристалів, що отримані при збудженні випромінюванням твердотільного лазеру з $\lambda = 532$ нм. При цій реєстрації вдалося надійно зареєструвати слабкі Раманівські сигнали і порівняти їх частотне положення зі спектрами, що реєструвалися на першому спектрометрі. На рис. 22 наведені Раманівські спектри всіх зразків, що були зареєстровані при $T = 80$ К. При цій температурі всі смуги на спектрах, як правило, зміщені у високочастотний бік на $\sim 3-4$ см^{-1} , що зумовлено збільшенням силових констант при пониженні температури. Крім цього, при цій температурі напівширини смуг зменшуються і вдається зареєструвати розщеплення деяких смуг, які є суперпозицією двох і більше смуг з близькими частотами.

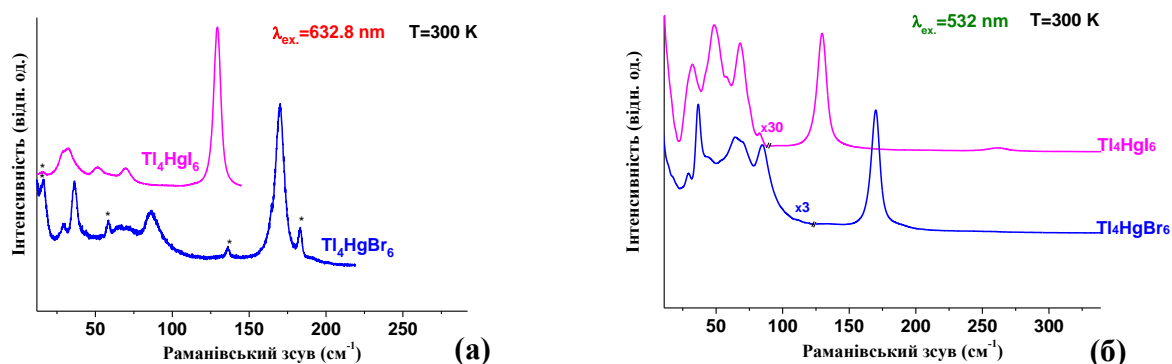


Рис. 21. Раманівські спектри кристалічних сполук Tl_4HgI_6 та Tl_4HgBr_6 , зареєстровані при збудженні лазерним випромінюванням з $\lambda=632,8$ нм (а) і 532 нм (б) при кімнатній температурі. Зірочками позначено смуги зумовлені випромінюванням He-Ne плазми.

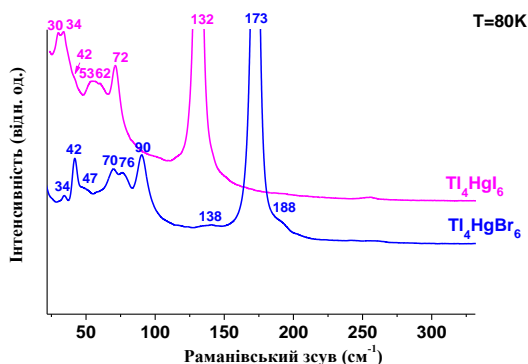


Рис. 22. Раманівські спектри кристалічних сполук Tl_4HgI_6 та Tl_4HgBr_6 зареєстровані при збудженні лазерним випромінюванням з $\lambda=532$ нм при $T=80$ К.

У результаті досліджень було встановлено, що в експериментальних Раманівських спектрах сполук Tl_4HgI_6 та Tl_4HgBr_6 проявляється 7 та 9, відповідно, смуг першого порядку з відносно великими напівширинами, що може бути зумовлено наявністю в кристалах структурних дефектів. Порівняння

спектрів цих сполук свідчить, що вони якісно подібні, проте всі смуги в Tl_4HgBr_6 зміщенні у високочастотний бік, що зумовлено меншою в 1,58 разів атомною масою броду у порівнянні з йодом. Найбільш інтенсивні смуги в кожному зі спектрів відносяться до коливних мод із симетрією A_{1g} і мають частоти 170 та 129 см^{-1} , для сполук Tl_4HgBr_6 та Tl_4HgI_6 , відповідно. Ці смуги відповідають «дихаючим» модам октаедрів, в центрі яких знаходиться Hg, а у вершинах знаходяться атоми галогену. Їх можна вважати характеристичними смугами цих сполук.

ВИСНОВКИ

1. Виконані в роботі розрахунки «із перших принципів» вказують на те, що основний внесок у валентну смугу сполук Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$) вносять валентні p -стани атомів галогену (переважно у верхню та центральну частини валентної зони).

2. Електронні p -стани атомів галогену сполук Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$) сильно гібридизовані з s - та p -станами атомів важких металів, що вказує на суттєвий внесок ковалентної складової у загальну систему хімічного зв'язку досліджуваних потрійних галогенідів.

3. Першопринципні зонні розрахунки та РФС-дослідження вказують на схожість енергетичного розподілу валентних електронних станів двох модифікацій галогеніду Tl_4HgI_6 , а саме зі структурою типу $P4nc$ та $P4/mnc$.

4. РФС-дослідження вказують на надзвичайно низьку гігроскопічність поверхні галогенідів Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$), що є дуже корисною властивістю вказаних сполук при їх використанні в оптоелектронних пристроях, котрі працюють в умовах навколишнього середовища.

5. РФС-дослідження з використанням Ar^+ -іонного бомбардування вказують на те, що в сполуках Tl_4HgX_6 зв'язки Hg-X є суттєво слабшими у порівнянні зі зв'язками Tl-X.

6. Зонні розрахунки вказують на те, що сполука Tl_4PbI_6 – напівпровідник з енергетичною щільною $E_g = 2,22$ еВ, що добре узгоджується з експериментальними оцінками ширини забороненої зони вказаного йодиту шляхом вимірювання оптичного коефіцієнту поглинання ($E_g = 2,37$ еВ при кімнатній температурі).

7. Рентгеноспектральні дослідження смуг емісії I $L\gamma_4$ вказують на схожість енергетичного розподілу електронних $I5p$ -станів у сполуках Tl_4HgI_6 і Tl_4CdI_6 .

8. РФС-дослідження свідчать про те, що при переході від Tl_4PbI_6 до Tl_3PbI_5 , а далі до $TlPbI_3$ ступінь іонності хімічних зв'язків Tl-I і Pb-I монотонно зростає, що можна пояснити збільшенням у вказаній послідовності сполук відносного вмісту атомів йоду, $I/(Tl+Pb)$.

9. Раманівські спектри сполук Tl_4HgI_6 та Tl_4HgBr_6 проявляють смуги першого порядку з відносно великими напівширинами, що може бути зумовлено наявністю в кристалах структурних дефектів.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

В яких опубліковані основні наукові результати дисертації:

1. O.Y. Khyzhun. $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$: Single crystal growth, electronic structure and piezoelectric properties / O.Y. Khyzhun, M. Piasecki, I.V. Kityk, **I.V. Luzhnyi**, A.O. Fedorchuk, P.M. Fochuk, S.I. Levkovets, M.V. Karpets, O.V. Parasyuk // J. Solid State Chemistry. – 2016. – V. 242. – P. 193-198.
2. A.A. Lavrentyev. Manifestation of anomalous weak space-charge-density acentricity for a Tl_4HgBr_6 single crystal / A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, T.V. Vu, P.N. Shkumat, P.M. Fochuk, O.V. Parasyuk, I.V. Kityk, **I.V. Luzhnyi**, O.Y. Khyzhun, M. Piasecki // Inorganic Chemistry. – 2016. – V. 55. – P. 10547–10557.
3. O.V. Parasyuk. Synthesis, structural, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) studies and IR induced anisotropy of Tl_4HgI_6 single crystals / O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun, M. Piasecki, I.V. Kityk, G. Lakshminarayana, **I.V. Luzhnyi**, P.M. Fochuk, A.O. Fedorchuk, S.I. Levkovets, O.M. Yurchenko, L.V. Piskach // Materials Chemistry and Physics. – 2017. – V.187. – P. 156-163.
4. V.O. Yukhymchuk. Experimental and theoretical study of Raman scattering spectra of ternary chalcogenides Tl_4HgI_6 , Tl_4HgBr_6 , and $TlHgCl_3$ / V.O. Yukhymchuk, V.M. Dzhagan, N.V. Mazur, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun, **I.V. Luzhnyi**, A.M. Yaremko, M.Ya. Valakh, A.P. Litvinchuk // J. Raman Spectroscopy. – 2018. – V. 49. – P. 1840.
5. Tuan V.Vu. DFT calculations and experimental studies of the electronic structure and optical properties of Tl_4PbI_6 , / Tuan V.Vu, **I.V. Luzhnyi**, G.L. Myronchuk, V.L. Bekenev, M.S. Bohdanyuk, A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun // Optical Materials.– 2021. – V. 114. – P. 110982.

Які засвідчують апробацію матеріалів дисертації на конференціях:

6. **I.V. Luzhnyi**, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun. XPS study of the electronic structure of Tl_4HgI_6 single crystals. Друга міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні та практичні аспекти розвитку науки». 29-30 листопада 2016 р., Київ, с.37-39.
7. **I.V. Luzhnyi**, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun, O.M. Yurchenko, L.V. Piskach. Single crystal growth and XPS characterization of Tl_4HgI_6 . IV Міжнародна науково-практична конференція «Перспективи розвитку сучасної науки». 2-3 грудня 2016 р., Львів, с.8-10.
8. **I.V. Luzhnyi**, O.Y. Khyzhun, O.V. Parasyuk. Single crystal growth and X-ray spectroscopy study of Tl_4HgBr_6 , a novel non-linear optical material. Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика розвитку наукових знань». 24-25 грудня 2016 р., Київ, с.73-75.
9. **I.V. Лушний**, О.Ю. Хижун, О.В. Парасюк. РФС дослідження монокристалів $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ і Tl_4HgI_6 . Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання» з міжнародною участю 5-7 квітня 2017 р., Київ, с.19-20.
10. **I.V. Лушний**, О.Ю. Хижун, А.А. Лаврентьєв, Б.В. Габрельян, Т.В. Ву, П.М. Фочук, О.В. Парасюк. DFT зонні розрахунки броміду Tl_4HgBr_6 (*P4nc*). Десята міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів», 20 – 21 квітня 2017 р., Київ, с. 253-255.
11. **I.V. Лушний**, О.Ю. Хижун, А.А. Лаврентьєв, О.В. Парасюк. Зонна структура Tl_4HgBr_6 , DFT розрахунки. VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології», 26-28 квітня 2017 р., Дніпро, с. 21-22.

12. **I.V. Luzhnyi**, O.Y. Khyzhun, O.V. Parasyuk, S.I. Levkovets, O.M. Yurchenko, L.V. Piskach. XPS studies of Tl_4HgI_6 single crystals. XVI міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем», 15-20 травня 2017 р., Ів.-Франківськ, с. 163.
13. **І.В. Лужний**, О. Ю. Хижун, О.В. Парасюк, С.І. Левковець, М. Пясецький, І.В. Кітик, А.О.Федорчук. Особливості електронної будови та хімічного зв'язку монокристалу $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$. II Міжнародна конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» - АПФН-2017, 1-5 червня 2017 р., Луцьк - озеро Світязь, с. 73-76.
14. **I.V. Luzhnyi**, O.Y. Khyzhun, S.I. Levkovets, O.V. Parasyuk. $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ crystals and determination of their electronic structure XXIII Міжнародна Школа-семінар ім. Г. Пучковської «Спектроскопія молекул і кристалів» 20-25 вересня 2017 р., Київ, с. 60.
15. **І.В. Лужний**, О.Ю. Хижун, О.В. Парасюк. Кристалічна структура Tl_4HgI_6 . Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарівські читання» з міжнародною участю 4-6 квітня 2018 р., Київ, с. 45-46.
16. Lavrentyev A.A., Gabrelian B.V., Vu T.V., **Luzhnyi I.V.**, Parasyuk O.V., Denysyuk N.M., Khyzhun O.Y. Electronic structure of Tl_4HgI_6 as evidenced from first-principles band-structure calculations. 6 міжнародна Самсонівська конференція «МТС-2018: Матеріалознавство тугоплавких сполук» 22-24 травня 2018 р., Київ, с. 19.
17. **І.В. Лужний**, Н.М. Денісюк, О.Ю. Хижун, О.В. Парасюк, А.А. Лаврентьєв, Б.В. Габрельян, Т.В. Ву. Електронна структура Tl_4HgI_6 : DFT-розрахунки “з перших принципів”. IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали - РНАОПМ-2018» 1-5 червня 2018 р., Луцьк, с. 73-74.
18. Лаврентьєв А.А., Габрельян Б.В., Ву Т.В., Парасюк О.В., **І.В. Лужний**, Хижун О.Ю. DFT розрахунки основних оптичних параметрів Tl_4HgBr_6 . VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН-8» 2-4 жовтня 2018 р., Ужгород, с. 363-364.
19. A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, Tuan V. Vu, **I.V. Luzhnyi**, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun. DFT calculations and XPS studies of the electronic structure of Tl_4HgBr_6 . V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» 25-26 жовтня 2018 р., Луцьк, с. 37-40.
20. **I.V. Luzhnyi**, O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, Tuan V. Vu, O.V. Parasyuk. Electronic and optical properties of Tl_4HgI_6 and Tl_4HgBr_6 . XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем, 20-25 травня 2019 р., Ів.-Франківськ, с. 107.
21. **І.В. Лужний**, Хижун О.Ю., Бекенєв В.Л., Парасюк О.В. Широкозонний напівпровідниковий кристал Tl_4CdI_6 – перспективний матеріал для детекторів жорсткого випромінювання: Зонна структура і щільності електронних станів. Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології». 27 - 31 травня 2019 р., Ужгород, с. 90-92.
22. **І.В. Лужний**, А.А. Лаврентьєв, Б.В. Габрельян, Т.В. Ву, О.В. Парасюк О.Ю. Хижун. DFT зонні розрахунки броміду Tl_4HgBr_6 в межах наближення MBJ+U+SO. Конференція молодих науковців «Проблеми матеріалознавства та інженерії поверхні: MSSE2019. 25-27 вересня 2019 р., Львів, с. 139-142.
23. **I.V. Luzhnyi**, O.Y. Khyzhun, O.V. Parasyuk. XPS characterization of Tl_4HgI_6 and Tl_4HgBr_6 single crystals. 6th International conference HighMatTech-2019. 28-30 жовтня 2019 р., Київ, с. 19.

АНОТАЦІЯ

Лужний І.В. Електронна структура і оптичні властивості сполук Tl_4VX_6 ($V = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I$). – Рукопис.

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла. – Інститут проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, Київ, 2021 р.

У дисертаційній роботі досліджено електронну структуру і оптичні властивості низки галогенідів типу Tl_4VX_6 ($V = Hg, Cd; X = Cl, Br, I$). Зокрема, отримано РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів сполук Tl_4VX_6 при кімнатній температурі; досліджено енергетичний розподіл I_p -станів і Vp -станів галогенідів при ізоморфних заміщеннях атомів одного сорту атомами іншого сорту методами рентгенівської емісійної спектроскопії на основі аналізу рентгенівських емісійних $I L\gamma_4-$ та $Br K\beta_2-$ смуг, відповідно. Виконано теоретичні розрахунки «із перших принципів» щільності електронних станів та зонної структури сполук Tl_4VX_6 ($V = Hg, Cd; X = Cl, Br, I$). Розраховані «із перших принципів» основні оптичні характеристики (коефіцієнт поглинання $\alpha(\omega)$, дійсна та уявна частини діелектричної функції $\epsilon_1(\omega)$ і $\epsilon_2(\omega)$, показник заломлення $n(\omega)$, коефіцієнт екстинкції $k(\omega)$, коефіцієнт оптичного відбивання $R(\omega)$, спектр енергетичних втрат $L(\omega)$ для сполук Tl_4VX_6 ($V = Hg, Cd; X = Cl, Br, I$). Для об'єктів дисертаційної роботи досліджені Раманівські спектри.

Ключові слова: галогеніди, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, рентгенівська емісійна спектроскопія, електронна структура, оптичні властивості, зонні розрахунки.

АННОТАЦИЯ

Лужный И.В. Электронная структура и оптические свойства соединений Tl_4VX_6 ($V = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I$) – Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 - физика твердого тела. - Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича НАН Украины, Киев, 2021 р.

В диссертационной работе исследованы электронная структура и оптические свойства ряда галогенидов типа Tl_4VX_6 ($V = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$). В частности, получены РФС-спектры внутренних и валентных электронов соединений Tl_4VX_6 при комнатной температуре; исследовано энергетическое распределение $I p$ -состояний и Vp -состояний галогенидов при изоморфных замещениях атомов одного сорта атомами другого сорта методами рентгеновской эмиссионной спектроскопии на основе анализа рентгеновских эмиссионных $I L\gamma_4-$ и $Br K\beta_2-$ полос, соответственно. Выполнены теоретические расчеты «из первых принципов» плотности электронных состояний и зонной структуры соединений Tl_4VX_6 ($V = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$). Рассчитаны «из первых принципов» основные оптические характеристики (коэффициент поглощения $\alpha(\omega)$, действительная и мнимая части диэлектрической функции $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$, показатель преломления $n(\omega)$, коэффициент экстинкции $k(\omega)$, коэффициент оптического отражения $R(\omega)$, спектр энергетических потерь $L(\omega)$ для соединения Tl_4HgBr_6 . Для объектов диссертационной работы исследованы Рамановские спектры.

Выполненные РФС-исследования свидетельствуют о чрезвычайно низкой гигроскопичности поверхности галогенидов Tl_4VX_6 ($V = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$), что является очень полезным свойством указанных соединений при использовании в оптоэлектронных приборах, работающих в условиях окружающей среды. РФС-исследования с использованием Ag^+ -ионной бомбардировки указывают на то, что в соединениях Tl_4HgX_6 связи $Hg-X$ существенно слабее в сравнении со связями $Tl-X$. Результаты РФС-исследований свидетельствуют о том, что замещение ртути свинцом

в соединениях Tl_4BI_6 ($B = Pb, Hg$) приводит к существенному возрастанию стабильности кристаллов относительно бомбардировки их поверхности Ag^+ ионами. РФС-данные указывают на то, что при переходе от Tl_4PbI_6 к Tl_3PbI_5 , и, далее, к $TlPbI_3$ степень ионности химических связей $Tl-I$ и $Pb-I$ монотонно возрастает, что можно объяснить увеличением в указанной последовательности соединений относительного содержания атомов иода, $I/(Tl+Pb)$.

Выполненные в работе расчеты «из первых принципов» свидетельствуют, что основной вклад в валентную зону соединений Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$) вносят валентные p -состояния атомов галогена (преимущественно в верхнюю и центральную части валентной зоны). p -состояния атомов галогена соединений Tl_4BX_6 ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$) сильно гибридизованы с s - и p -состояниями атомов тяжелых металлов, что свидетельствует о существенном вкладе ковалентной составляющей в химическую связь исследованных тройных галогенидов. Рентгеноспектральные исследования полос эмиссии $I L\gamma_4$ свидетельствуют о подобии энергетического распределения электронных $I5p$ -состояний в соединениях Tl_4HgI_6 и Tl_4CdI_6 . Первопринципные зонные расчеты и РФС-исследования указывают на подобие энергетического распределения валентных электронных состояний двух модификаций галогенида Tl_4HgI_6 , а именно со структурами типа $P4nc$ и $P4/mnc$.

В результате исследований Раман-спектров было установлено, что в соединениях Tl_4HgI_6 и Tl_4HgBr_6 проявляются 7 и 9, соответственно, полос первого порядка з относительно большими полуширинами, что может быть обусловлено наличием в кристаллах структурных дефектов. Сравнение Рамановских спектров этих соединений свидетельствует об их качественном подобии. Все полосы в Рамановских спектрах Tl_4HgBr_6 смещены в высокочастотную сторону в сравнении с таковыми в Tl_4HgI_6 . Этот эффект можно объяснить меньшей атомной массой брома в сравнении с иодом.

Ключевые слова: галогениды, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, рентгеновская эмиссионная спектроскопия, электронная структура, оптические свойства, зонные расчеты.

ABSTRACT

Luzhnyi I.V. Electronic structure and optical properties of Tl_4BX_6 ($B = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I$) compounds. – Manuscript.

Thesis for the candidate degree in physics and mathematics according in specialty 01.04.07 – solid state physics. - Frantsevich Institute for the Problems of Materials Science of NASU, Kyiv, 2021.

In the thesis the electronic structure and optical properties of a number of halides of Tl_4BX_6 -type ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$) are investigated. In particular, the XPS spectra of the core-level and valence electrons of the Tl_4BX_6 compounds at room temperature were derived; the energy distribution of valence $I p$ -states and $Br p$ -states of halides at isomorphic substitutions of atoms is studied by X-ray emission spectroscopy based on the analysis of X-ray emission $I L\gamma_4$ - and $Br K\beta_2$ - bands, respectively. Theoretical "first principles calculations" of the density of electronic states and the band structure of Tl_4BX_6 compounds ($B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$) are performed. The basic optical constants (absorption coefficient $\alpha(\omega)$, real and imaginary parts of the dielectric function ($\epsilon_1(\omega)$ and $\epsilon_2(\omega)$), refractive index $n(\omega)$, extinction coefficient $k(\omega)$, optical reflection coefficient $R(\omega)$, energy loss spectrum $L(\omega)$ are calculated for the Tl_4HgBr_6 compound. Raman spectra were studied for the halides under consideration.

Keywords: halides, X-ray photoelectron spectroscopy, X-ray emission spectroscopy, electronic structure, optical properties, band structure calculations.

Підписано до друку 24.03.2021 Формат 60×90 1/16.
Папір офсетний. Гарнітура Times New Roman.
Ум. друк. арк. 1,25. Наклад 100 прим. Зам. № ДЖ-601 від 26.03.2021

Друк ТОВ “ДІДЖІТАЛ ДРІМС”
03142, Київ, бул. Вернадського, 67, оф. 40, тел.: (044) 456-13-81