

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

Кваліфікаційна наукова  
праця на правах рукопису

**ЛУЖНИЙ ІВАН ВАСИЛЬОВИЧ**

УДК 539.264: 543.427.3 : 539.184 : 544.14

ДИСЕРТАЦІЯ

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

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

Подається на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук

Дисертація містить результати власних досліджень. Використання ідей,  
результатів і текстів інших авторів мають посилання на відповідне джерело



І.В. Лужний

Науковий керівник: Хижун Олег Юліанович, доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник

Київ – 2021

## 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.

З наявних літературних джерел відомо про найрізноманітніші можливості практичних застосувань кристалів групи  $Tl_4VX_6$ . Однією з важливих можливостей є створення настроюваних джерел когерентного випромінювання в діапазоні 15-40 мкм, наприклад, на основі параметричних генераторів. Для цього нелінійні кристалічні сполуки повинні бути прозорими в діапазоні твердотільних лазерів нагнітання (1-2 мкм) і в робочому діапазоні (15-40 мкм). Серед відомих речовин умовам на прозорість задовільняють галогеніди на основі важких елементів, а саме кристали  $Tl_4VX_6$ , що досліджені в даній дисертаційній роботі.

Кристали  $Tl_4VX_6$  привертають до себе увагу як детектори жорсткого випромінювання у фізиці високих енергій, ядерній фізиці, радіохімії, біомедичній візуалізації, неруйнівного контролю,  $\gamma$ -астрономії, спектральних приладах, приладах внутрішньої безпеки, пристроях розпізнавання тощо.

Для кристалічних твердих тіл важливі знання стосовно елементарної комірки: просторової групи, параметрів кристалічної ґратки, координат атомів в елементарній комірці. З'ясування фізико-хімічних властивостей і кристалохімічної будови нових функціональних речовин можливе виходячи з систематизації накопичених експериментальних та теоретичних даних.

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 наявні розбіжності щодо кристалічної структури та фізичних властивостей сполук  $Tl_4VX_6$ . Надзвичайно важливим завданням є отримання детальних знань стосовно особливостей кристалічної структури, електронної

будови та хімічного зв'язку у сполуках  $Tl_4BX_6$ , оскільки такі знання є важливими для прогнозування і пояснення їх фізико-хімічних властивостей та створення матеріалів на їх основі з наперед заданими властивостями.

Ідея поєднання експерименту та розрахунків у фізиці твердого тіла набуває з часом все більшого значення та допомагає вирішувати найактуальніші проблеми сучасної фізики, тому експериментальні і теоретичні результати порівнюються в даній роботі.

У дисертаційній роботі досліджено електронну структуру і оптичні властивості низки галогенідів типу  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ). Зокрема, отримано РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів сполук  $Tl_4BX_6$  при кімнатній температурі, досліджено енергетичний розподіл  $I p$ -станів і  $Br p$ -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  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ). 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 сполуки  $Tl_4HgBr_6$ . Для об'єктів дисертаційної роботи,  $Tl_4HgBr_6$  і  $Tl_4HgI_6$ , досліджені Раманівські спектри.

Проведені 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. 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  $Tl-X$ . Порівняння результатів РФС-досліджень вказує на те, що заміщення ртуті свинцем у сполуках  $Tl_4BI_6$  ( $B = Pb, Hg$ ) призводить до

суттєвого підвищення стабільності кристалів щодо бомбардування  $\text{Ar}^+$  іонами. Також РФС-дослідження свідчать про те, що при переході від  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  до  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$ , а далі до  $\text{TlPbI}_3$  ступінь іонності хімічних зв'язків Tl-I і Pb-I монотонно зростає, що можна пояснити збільшенням у вказаній послідовності сполук відносного вмісту атомів йоду,  $I/(\text{Tl}+\text{Pb})$ .

Виконані в роботі розрахунки «із перших принципів» вказують на те, що основний внесок у валентну смугу сполук  $\text{Tl}_4\text{BX}_6$  ( $\text{B} = \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) вносять валентні  $p$ -стани атомів галогену (переважно у верхню та центральну частини валентної зони).  $p$ -стани атомів галогену сполук  $\text{Tl}_4\text{BX}_6$  ( $\text{B} = \text{Hg}, \text{Cd}, \text{Pb}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 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. Рентгеноспектральні дослідження смуг емісії  $\text{I} \text{L}\gamma_4$  вказують на схожість енергетичного розподілу електронних  $5p$ -станів у сполуках  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ . Першопринципні зонні розрахунки та РФС-дослідження свідчать про подібність енергетичного розподілу валентних електронних станів двох модифікацій галогеніду  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$ , а саме зі структурою типу  $P4nc$  та  $P4/mnc$ .

В результаті досліджень Раманівських спектрів було встановлено, що в сполуках  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  та  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  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  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  зміщені у високочастотний бік, що зумовлено меншою в 1,58 разів атомною масою бром у порівнянні з йодом. Використовуючи розрахунки з перших принципів, нами були зроблені спроби отримати спектри густини фононних станів та розрахувати частоти коливних мод.

Що стосується експериментальних Раманівських спектрів, то для  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  спостерігається тільки одна інтенсивна високочастотна смуга ( $132 \text{ cm}^{-1}$ ) у спектрі. Однак, у випадку  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ , наявні дві високочастотні смуги - найбільш інтенсивна з частотою  $173 \text{ cm}^{-1}$  і малоінтенсивна при  $188 \text{ cm}^{-1}$ . Цей факт може

вказувати на центросиметричний характер сполуки  $Tl_4HgI_6$  (просторова група  $P4/mnc$ ) і, навпаки, нецентросиметричний характер  $Tl_4HgBr_6$  (просторова група  $P4nc$ ).

**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  $Tl_4BX_6$  ( $B = Cd, Hg, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ). – 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 г.

В диссертационной работе исследованы электронная структура и оптические свойства ряда галогенидов типа  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ). В частности, получено РФС-спектры внутренних и валентных электронов соединений  $Tl_4BX_6$  при комнатной температуре; исследовано энергетическое распределение  $I_p$ -состояний и  $Br_p$ -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  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ). 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  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ), 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  $5p$ -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 Рамановских спектров было установлено, что в соединениях  $Tl_4HgI_6$  и  $Tl_4HgBr_6$  проявляются 7 и 9, соответственно, полос первого порядка с 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 ( $\varepsilon_1(\omega)$  and  $\varepsilon_2(\omega)$ ), 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.

## 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.

*Особистий внесок здобувача: дисертантом отримано РФС-спектри внутрішніх і валентних електронів, досліджено вплив  $Ar^+$ -бомбардування поверхні на розподіл електронних станів. Участь у написанні статті та підготовці її до друку.*

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.

*Особистий внесок здобувача: Суміщення в єдиній енергетичній шкалі РФС-спектрів валентних електронів з теоретично розрахованими кривими повної густини електронних станів. Участь у написанні статті та підготовці її до друку.*

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.

*Особистий внесок здобувача: дисертант дослідив РФС-спектри внутрішніх і валентних електронів, провів детальний аналіз типу хімічного зв'язку та вплив бомбардування поверхні  $Tl_4HgI_6$  на енергію зв'язку внутрішніх електронів складових атомів і енергетичний розподіл валентних електронних станів. Участь у написанні статті та підготовці її до друку.*

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.

*Особистий внесок здобувача: дисертантом отримані Раманівські спектри в безпосередній участі зі співавторами, проведено їх аналіз. Участь у підготовуванні матеріалів дослідження до друку.*

**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.

*Особистий внесок здобувача: дисертантом отримано РФС-спектри внутрішніх і валентних електронів. Аналіз отриманих даних щодо хімічного зв'язку при ізоморфному заміщенні атомів Hg атомами Pb. Написання статті та підготовка її до друку.*

**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**, O.Yu. Хижун, O.V. Парасюк. РФС дослідження монокристалів  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  і  $Tl_4HgI_6$ . Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» з міжнародною участю 5-7 квітня 2017 р., Київ, с.19-20.

**10. І.В. Лужний, 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. І.В. Лужний, 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, 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-семинар 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. Денисюк, О.Ю. Хижун, О.В. Парасюк, А.А. Лаврентьев, 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.** Лаврентьев 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.** А.А. Lavrentyev, В.В. Gabrelian, Tuan V. Vu, **І.В. Luzhnyi**, О.В. Parasyuk, О.У. Khyzhun. DTF 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. І.В. Luzhnyi**, О.У. Khyzhun, V.L. Bekenev, А.А. Lavrentyev, В.В. Gabrelian, Tuan V. Vu, О.В. 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., Бекеньов 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. Лаврентьев, 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. І.В. Luzhnyi**, О.У. Khyzhun, О.В. 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.

## ЗМІСТ

<b>ВСТУП .....</b>	<b>15</b>
<b>Розділ 1. Загальні відомості про кристалічну структуру та фізико-хімічні властивості досліджуваних галогенідів <math>Tl_4BX_6</math> (<math>B = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I</math>).26</b>	<b>26</b>
<b>1.1. Діаграми стану кристалів групи <math>Tl_4BX_6</math> (<math>B = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I</math>) .....</b>	<b>26</b>
1.1.1. Діаграма стану системи $TlI-HgI_2$ .....	26
1.1.2. Діаграма стану системи $TlBr-HgBr_2$ .....	28
1.1.3. Діаграма стану системи $PbI_2-TlI$ .....	29
1.1.4. Діаграма стану системи $HgCl_2-TlCl$ .....	31
<b>1.2. Загальні відомості про структуру і властивості кристалів групи <math>Tl_4BX_6</math> (<math>B = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I</math>)......</b>	<b>32</b>
1.2.1. Кристалічна структура і властивості кристалів $Tl_4HgI_6$ .....	33
1.2.2. Кристалічна структура і властивості кристалів $Tl_4HgBr_6$ .....	40
1.2.3. Кристалічна структура і властивості кристалів $Tl_4PbI_6$ .....	43
1.2.4. Кристалічна структура і властивості кристалів $Tl_4CdI_6$ .....	45
1.2.5. Кристалічна структура і властивості кристалів $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ .....	51
<b>Висновки до 1 розділу .....</b>	<b>55</b>
<b>Розділ 2. Методики теоретичних розрахунків та експериментальних досліджень електронної структури твердих тіл, методи вирощування кристалів галогенідів .....</b>	<b>56</b>
<b>2.1. Теоретичні методи розрахунку електронної структури твердого тіла. ....</b>	<b>56</b>
2.1.1. <i>Ab initio</i> теорія молекулярних орбіталей .....	56
2.1.1.1. Фізико-хімічна модель .....	56
2.1.1.2. Молекулярний гамільтоніан .....	57
2.1.2. Теорія Хартрі-Фока.....	57

	12
2.1.2.1. Рівняння Шредінгера .....	57
2.1.2.2. Антисиметрія і спін електрона.....	58
2.1.2.3. Основи <i>ab initio</i> .....	59
2.1.2.4. Апроксимація .....	60
2.1.2.4.1. Нерелятивістський розв'язок.....	60
2.1.2.4.2. Наближення Борна-Оппенгеймера .....	60
2.1.2.4.3. Наближення однієї частинки.....	60
2.1.2.4.4. Лінійні комбінації атомних орбіталей (ЛКАО).....	61
2.1.2.5. Варіаційний принцип і рівняння Рутгаана-Холла. ....	62
2.1.3. Основні базиси.....	63
2.1.4. Електронна кореляція .....	64
2.1.4.1. Конфігураційна взаємодія .....	64
2.1.4.2. Теорія збурень Міллера-Плессет .....	65
2.1.4.3. Теорія функціонала густини .....	66
2.1.4.4. Обмеження для пост-ХФ методів .....	67
2.1.5. Розрахунки відкритої оболонки і спін розклад .....	68
<b>2.2. Експериментальні методи дослідження електронної будови твердого тіла .....</b>	<b>70</b>
2.2.1. Фізичні основи методу РФС .....	70
2.2.2. Рентгенівська емісійна спектроскопія (РЕС) .....	74
2.2.3. Раманівська спектроскопія (комбінаційне розсіяння світла) .....	78
2.2.3.1. Класичне пояснення комбінаційного розсіяння .....	78
2.2.3.2. Квантове пояснення комбінаційного розсіяння світла .....	79
<b>2.2.3.3. Комбінаційне розсіяння світла як метод вивчення речовини .....</b>	<b>80</b>
<b>2.3. Методи вирощування кристалів галогенідів .....</b>	<b>81</b>

<b>Висновки до 2 розділу .....</b>	<b>87</b>
<b>Розділ 3. Методика синтезу зразків, дослідження електронної будови кристалів <math>Tl_4BX_6</math> .....</b>	<b>88</b>
<b>3.1. Методика синтезу зразків .....</b>	<b>88</b>
<b>3.2. Дослідження електронної будови та оптичних властивостей <math>Tl_4BX_6</math> (B = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I).....</b>	<b>89</b>
3.2.1. Дослідження РФС-спектрів внутрішніх та валентних електронів $Tl_4BX_6$ (B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I) .....	89
3.2.1.1. РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів $Tl_4HgI_6$ .....	90
3.2.1.2. РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів $Tl_4HgBr_6$ .....	95
3.2.1.3. РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів $Tl_4PbI_6$ .....	98
3.2.1.4. РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів $Tl_4CdI_6$ .....	104
3.2.1.5. РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ .....	107
<b>Висновки до 3 розділу .....</b>	<b>112</b>
<b>Розділ 4. DFT-розрахунки електронної структури, оптичних властивостей <math>Tl_4BX_6</math> та дослідження раманівських спектрів .....</b>	<b>113</b>
<b>4.1. Розрахунки електронної структури <math>Tl_4BX_6</math> (B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I) з «перших принципів» на основі теорії функціоналу щільності (DFT) .....</b>	<b>113</b>
4.1.1. DFT-розрахунки електронної структури $Tl_4HgI_6$ з «перших принципів» ..	113
4.1.2. DFT-розрахунки електронної структури та основних оптичних коефіцієнтів бромиду $Tl_4HgBr_6$ .....	116
4.1.3. DFT-розрахунки електронної структури $Tl_4PbI_6$ з «перших принципів» ...	129
4.1.4. DFT-розрахунки електронної структури $Tl_4CdI_6$ з «перших принципів»...	131

<b>4.2. Експериментальне та теоретичне дослідження Раманівських спектрів монокристалів <math>Tl_4VX_6</math> .....</b>	<b>134</b>
4.2.1. Дослідження Раманівських спектрів монокристалів $Tl_4HgBr_6$ та $Tl_4HgI_6$ .. .....	135
<b>Висновки до 4 розділу .....</b>	<b>141</b>
<b>Загальні висновки .....</b>	<b>143</b>
<b>Список використаної літератури: .....</b>	<b>145</b>
<b>Додатки .....</b>	<b>168</b>
<b>Додаток А .....</b>	<b>169</b>
<b>Додаток Б .....</b>	<b>174</b>

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Пошук і дослідження матеріалів для випромінювання в інфрачервоному (ІЧ) діапазоні довжин хвиль пояснюється необхідністю розширення хвильового діапазону використання оптичних частот. Більш довгохвильовий діапазон представляє особливий інтерес для наукового і практичного застосування, оскільки при досягненні мінімальних втрат в кристалах і полікристалічних світлодіодах на їх основі, прозорих в середньому ІЧ-діапазоні спектру від 2,0 до 50,0 мкм, буде досягнута беззаперечна перевага перед традиційними кварцовими світлодіодами, котрі використовуються в короткохвильовій області спектру (0,2-2,0 мкм). Для цих цілей необхідні реальні, тобто дефектні кристали, що володіють різними структурно-чутливими властивостями – оптичними, механічними, люмінесцентними, магнітними, фотоелектричними та іншими, що визначаються складом кристалів і ступенем їх дефектності.

З наявних літературних джерел відомо про найрізноманітніші можливості практичних застосувань кристалів групи  $Tl_4VX_6$ . Однією з важливих можливостей є створення настроюваних джерел когерентного випромінювання в діапазоні 15-40 мкм, наприклад, на основі параметричних генераторів. Для цього нелінійні кристалічні сполуки повинні бути прозорими в діапазоні твердотільних лазерів нагнітання (1-2 мкм) і в робочому діапазоні (15-40 мкм). Поріг генерації за густиною потужності нагнітання має бути на порядок меншим за поріг руйнування нелінійного кристала під дією імпульсного випромінювання. Звідси одержуємо нижні оцінки прийнятної нелінійної сприйнятливості ( $\sim 1,5$  пм/В) і допустимого порогу руйнування в наносекундному режимі нагнітання ( $\sim 1$  МВт/см<sup>2</sup>). Серед відомих речовин умовам на прозорість задовільняють галогеніди на основі важких елементів, а саме кристали  $Tl_4VX_6$ , що досліджені в даній дисертаційній роботі.

Враховуючи симетрію кристалічної ґратки твердого тіла, якщо матеріал центросиметричний, то використання його в перетворювачах оптичних частот малоймовірно, хоча можливі інші нелінійно оптичні застосування, пов'язані з



оптичною бістабільністю, оптикою фазового спряження тощо. Як наслідок, очікувані деякими дослідниками перспективи кристалів групи  $A_4BX_6$  залежать від відповідей на питання про їхню симетрію.

Класично широке застосування напівпровідникових матеріалів, а саме детекторів в різноманітних галузях господарства, стримувалося необхідністю охолодження серійних детекторів на основі германію чи кремнію. Охолодження знижувало економічні та експлуатаційні характеристики детекторних систем і часто робило їх застосування неможливим. Тому, надзвичайно важливим є створення детекторів, які можуть працювати без охолодження. Очевидно, що ключовим завданням у вирішенні цієї проблеми є необхідність пошуку матеріалу з певним набором фізичних властивостей. Пошук нових сполук для матеріалу детектора та ретельне дослідження електронної структури і особливостей хімічного зв'язку дозволить прогнозування шляхів модифікації їх фізико-хімічних властивостей.

Широкозонні напівпровідники привертають до себе увагу як детектори жорсткого випромінювання (рентгенівського і гама-випромінювання) у фізиці високих енергій, ядерній фізиці, радіохімії, біомедичній візуалізації (надшвидкі сцинтилятори), неруйнівного контролю,  $\gamma$ -астрономії, спектральних приладах, приладах внутрішньої безпеки, пристроях розпізнавання тощо. Завдяки унікальним властивостям галогеніди  $Tl_4BX_6$  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, в тому числі радіаційний моніторинг, аналіз середовищ у будь-якому агрегатному стані, а також космічні дослідження. Кристали галогенідів на основі талію знайшли своє застосування в інфрачервоній спектроскопії (лінзи, вікна прозорості, волоконно-оптичні пристрої). Вони привертають значний інтерес з наукової і технологічної точок зору через їх незвичайні оптичні та електронні властивості. Як наслідок, монокристали  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) можна розглядати, як надзвичайно цікаві матеріали для нелінійних оптичних (NLO) пристроїв в

середньому і далекому інфрачервоному (far-IR) спектральному діапазоні. Вони характеризуються рекордним значенням різниці показників заломлення ( $\Delta n = 0,169$ ) з поміж відомих ПЧ-матеріалів. Також очікується, що галогеніди  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb, \dots$ ;  $X = Cl, Br, I, \dots$ ) будуть ефективними матеріалами для детекторів гамма-променів ( $\mu\tau_e = 8 \cdot 10^{-4} \text{ см}^2/\text{В}$ ), які могли б працювати так само ефективно, як кадмій-цинк-телурид ( $Cd_{1-x}Zn_xTe$ , CZT), котрий в даний час є найкращим напівпровідниковим матеріалом для спектроскопії гама-променів за температури навколишнього середовища, однак вони будуть простішими у масштабному виготовленні і з більш низькою вартістю. На сьогоднішній день було синтезовано лише декілька матеріалів, що демонструють високу ефективність реєстрації випромінювання при кімнатній температурі, зокрема CdTe, CZT, TlBr,  $PbI_2$  і  $HgI_2$ .

Крім того, кристали  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) завдяки їх, в певній мірі, унікальним фізико-хімічним властивостям дозволяють ефективно застосування в новітніх технологіях в якості іон-селективних електродів, сенсорів температури, активних фотокаталізаторів (для чистих енергетичних ресурсів), а також як термоелектричні генератори. Термоелектричні матеріали можуть внести істотний внесок у вирішення глобальних проблем енергетики. Термоелектричні генератори є хорошим альтернативним вирішенням проблем енергетики і навколишнього середовища, оскільки можуть безпосередньо перетворювати тепло в електрику. Ці матеріали використовуються не тільки для вироблення електроенергії від тепла, що виділяється, але і як твердотільні термоелектричні охолоджувачі. Також фотокаталітичне розщеплення води є однією з найбільш перспективних стратегій для чистих і відновлюваних джерел перетворення сонячної енергії в енергію водню. Розвиток фотокаталізаторів, що реагують на видиме світло, привертає до себе велику увагу в останні роки.

Інтенсивні дослідження привели до відкриття багатьох нових потрійних напівпровідникових сполук, до числа котрих входять  $TlGaSe_2$ ,  $Cs_2Cd_3Te_4$ ,  $Cs_2Hg_3Se_4$ ,  $Cs_2Hg_6S_7$  і  $Tl_2Hg_3Q_4$  ( $Q = S, Se, Te$ ). Цим сполукам притаманні високі значення питомого електричного опору навіть при незначному їх очищенні.

Розвиток сучасної матеріальної бази квантової електроніки, нелінійної оптики, радіофізики і оптоелектроніки висувають високі вимоги до використовуваних функціональних матеріалів, що стимулює пошук все більш складних сполук, які володіють сукупністю властивостей, котрі дозволяють, з одного боку, значно поліпшити параметри існуючих пристроїв, а з іншого – створити прилади принципово нового типу.

Для кристалічних твердих тіл важливі знання стосовно елементарної комірки (просторової групи, параметрів кристалічної ґратки, координат атомів в елементарній комірці). З'ясування фізико-хімічних властивостей і кристалохімічної будови нових функціональних речовин можливе виходячи з систематизації накопичених експериментальних та теоретичних даних. До таких нових функціональних речовин відносяться потрійні і почетверенні напівпровідникові сполуки, для яких характерна велика різноманітність електрофізичних і оптичних властивостей у порівнянні з елементарними і бінарними напівпровідниками. Серед таких сполук помітне місце займаються потрійні галогеніди типу  $Tl_4VX_6$ .

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 зустрічаються різні дані щодо кристалічної структури і фізичних властивостей 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. Наразі пошук нових та вдосконалення існуючих технологій вирощування високоякісних кристалів  $Tl_4VX_6$  з розмірами, які дозволятимуть їх практичне технологічне застосування, є актуальним завданням сучасного матеріалознавства.

Надзвичайно важливим завданням є також 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 для атомів, що розташовані в поверхневих шарах, котрі вивчаються. Метод РФС дозволяє також досліджувати зарядовий стан атомів, що формують досліджувану сполуку, а також зміну зарядового стану атомів у результаті формування вакансій, легування іншими атомами, фазових переходах у твердому тілі, подрібненні частинок до нанорозмірів, тощо. Зарядовий стан і елементний склад атомів у поверхневому шарі вивчається на основі енергетичних характеристик фотоелектронних спектрів: енергій зв'язку внутрішніх оболонок атома, хімічних зсувів, мультиплетної структури ліній, тощо. Кількісний аналіз проводиться за допомогою дослідження відносних інтенсивностей РФС-ліній.

В даній роботі використано також метод рентгенівської емісійної спектроскопії (РЕС). Спектри вимірювали за залежністю інтенсивності випромінювання від енергії рентгенівського фотона. Форма і положення РЕС-смуг дають інформацію про енергетичний розподіл густини 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 залежить тільки від просторово-неорднорідної електронної густини. Метод широко застосовується і є найпопулярнішим в обчислювальній фізиці та квантовій хімії.

Ідея поєднання експерименту та розрахунків у фізиці твердого тіла набуває з часом все більшого значення та допомагає вирішувати найактуальніші

проблеми сучасної фізики, тому експериментальні і теоретичні результати порівнюються в даній роботі.

**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 PEC 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 ( $\varepsilon_1(\omega)$  і  $\varepsilon_2(\omega)$ , відповідно), показник заломлення  $n(\omega)$ , коефіцієнт екстинкції  $k(\omega)$ , коефіцієнт оптичного відбивання  $R(\omega)$ , спектр енергетичних втрат  $L(\omega)$  для сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ .

– Дослідити Раманівські спектри кристалів  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  та  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ .

**Наукова новизна роботи** – більшість результатів дисертаційної роботи одержані вперше і мають самостійне наукове значення або доповнюють відомості про електронну структуру та оптичні властивості напівпровідникових потрійних сполук типу  $\text{Tl}_4\text{BX}_6$  (B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I).

**Об’єкт дослідження** – взаємозв’язок між кристалічною структурою та хімічним складом потрійних галогенідів талію типу  $\text{Tl}_4\text{BX}_6$  (B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I) та їх електронною будовою і оптичними властивостями.

**Предмет дослідження** – кристали потрійних галогенідів  $\text{Tl}_4\text{BX}_6$  (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).

**Практична цінність роботи.** Вперше теоретично та експериментально досліджена електронна структура та оптичні властивості цілої низки потрійних талієвих галогенідів і мають самостійне наукове значення або доповнюють відомості про напівпровідникові потрійні сполуки типу  $\text{Tl}_4\text{BX}_6$  (B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I). Це пришвидшить впровадження даних матеріалів у техніку та широке використання їх непересічних фізико-хімічних властивостей. Результати роботи дозволять значно розширити області застосування галогенідів.

Проведені дослідження розширюють базу даних про монокристали групи  $A_4BX_6$ , як фундаментальних і практичних проблем для їх розв'язання.

**Найважливіші результати, що були отримані нами вперше, є наступні:**

– Вперше експериментальними і теоретичними методами досліджена електронна структура низки потрійних галогенідів на основі талію, зокрема  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$ ).

– Вперше на основі DFT-розрахунків встановлено, що в галогенідах  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$ ) основний внесок у валентну зону (переважно у її верхню та центральну частини) здійснюють валентні  $X$   $p$ -стани.

– Вперше на основі РФС-досліджень зафіксована надзвичайно низька 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.

– Вперше із застосуванням як експериментальних, так і теоретичних методів досліджені особливості електронної будови двох модифікацій галогеніду  $Tl_4HgI_6$ , а саме зі структурою типу  $P4nc$  та  $P4/mnc$ .

– Вперше експериментально на основі РФС-досліджень з використанням  $Ar^+$ -іонного бомбардування встановлено, що в сполуках  $Tl_4HgX_6$  зв'язки  $Hg-X$  є суттєво слабшими у порівнянні зі зв'язками  $Tl-X$ .

– Вперше отримані рентгенівські смуги емісії  $I L\gamma_4$  у сполуках  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$ .

– Вперше, ґрунтуючись на РФС-дослідженнях, встановлено, 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 і цей факт можна пояснити збільшенням у вказаній послідовності сполук відносного вмісту атомів йоду.

– Вперше «із перших принципів» розраховані основні оптичні характеристики сполуки  $Tl_4HgBr_6$ .

– Вперше досліджено Раманівські спектри сполук  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4HgBr_6$ .

Достовірність отриманих результатів забезпечувалась використанням сучасних експериментальних та теоретичних взаємодоповнюючих методів досліджень, із застосуванням сучасного прецизійного експериментального обладнання та розрахункових програм. В усіх випадках перевірялася відтворюваність результатів. Додатковим фактором перевірки слугувало порівняння отриманих результатів з даними інших дослідників для досліджуваних та споріднених сполук.

Результати дисертації опубліковані у високореєтингових фахових виданнях, що входять до наукометричної бази Scopus, та були апробовані на численних міжнародних і вітчизняних конференціях.

**Особистий внесок автора.** Автором самостійно проведено аналіз літературних джерел. Дисертант безпосередньо брав участь у виконанні всіх 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. Хижунюм. 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 (ІІМ 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: II Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні та практичні аспекти розвитку науки» (29-30 листопада 2016 р., Київ, Україна); IV Міжнародна науково-практична конференція «Перспективи розвитку сучасної науки» (2-3 грудня 2016 р., Львів, Україна); Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика розвитку наукових знань» (24-25 грудня 2016 р., Київ, Україна); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» з міжнародною участю (5-7 квітня 2017 р., Київ, Україна); X 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, Україна); VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» (26-28 квітня 2017 р., Дніпро, Україна); XVI Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (15-20 травня 2017 р., Ів.-Франківськ, Україна); II Міжнародна конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» – АПФН'2017 (1-5 червня 2017 р., Луцьк – озеро Світязь, Україна); XXIII Міжнародна Школа-семінар ім. Г. Пучковської «Спектроскопія молекул і кристалів» (20-25 вересня 2017 р., Київ, Україна); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» з міжнародною участю (4-6 квітня 2018 р., Київ, Україна); VI Міжнародна Самсонівська конференція «МТС-2018: Матеріалознавство тугоплавких сполук» (22-24 травня 2018 р., Київ, Україна); IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали – РНАОПМ-2018» (1-5 червня 2018 р., Луцьк, Україна); VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН-8» (2-4 жовтня 2018 р., Ужгород, Україна); V Всеукраїнська науково-практична конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (25-26 жовтня 2018 р., Луцьк, Україна); XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та

наносистем (20-25 травня 2019 р., Ів.-Франківськ, Україна); Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (27-31 травня 2019 р., Ужгород, Україна); Конференція молодих науковців «Проблеми матеріалознавства та інженерії поверхні: MSSE2019 (25-27 вересня 2019 р., Львів, Україна); VI Міжнародна конференція HighMatTech-2019 (28-30 жовтня 2019 р., 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 зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Повний обсяг дисертації становить 175 сторінок, включає 87 рисунків та бібліографію (209 найменувань).

# РОЗДІЛ 1. ЗАГАЛЬНІ ВІДОМОСТІ ПРО КРИСТАЛІЧНУ СТРУКТУРУ ТА ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОСЛІДЖУВАНИХ ГАЛОГЕНІДІВ $Tl_4BX_6$ ( $B = Cd, Hg, Pb$ ; $X = Cl, Br, I$ )

## 1.1. Діаграми стану кристалів групи $Tl_4BX_6$ ( $B = Cd, Hg, Pb$ ; $X = Cl, Br, I$ )

Підготовка до отримання матеріалів з новими властивостями вихідних сполук і оптимізація умов синтезу та режимів росту кристалів вимагають вивчення відповідних фазових діаграм. Розуміння взаємодії фаз у відповідних системах завжди є корисним для вирощування напівпровідників. Зокрема, це справедливо для потрійних і четверних фаз, що відображають широкі діапазони гомогенності і мають властивості, що залежать від складу.

В більшості меркурій- та плюмбумвмісних квазібінарних системах при співвідношенні компонентів 1:4 утворюються сполуки складу  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) з інконгруентним (Hg) [1] і конгруентним (Pb) типами плавлення [2, 3].

### 1.1.1. Діаграма стану системи $Tl-HgI_2$

У роботі [4] наводиться частина фазової діаграми  $Tl-HgI_2$ . З цієї діаграми видно, що склад розплавів  $Tl_4HgI_6$  інконгруентний. Проте, в пізніших експериментах автори [5] не підтвердили інконгруентний характер плавлення  $Tl_4HgI_6$ . На їхню думку, фазова діаграма системи  $Tl-HgI_2$  близька до такої  $HgI_2(20\%) - Tl(80\%)$  і відрізняється від наведеної в [4]. На основі експериментів на рис. 1.1. представлена вдосконалена фазова діаграма [5]. Згідно з цією діаграмою,  $Tl_4HgI_6$  має температуру плавлення  $396\text{ }^\circ\text{C}$ , а  $Tl_2HgI_4 - 318\text{ }^\circ\text{C}$ .

За даними [1, 5], на квазі-бінарному розрізі  $Tl-HgI_2$  потрійної системи  $Tl-Hg-I$  при співвідношенні компонентів 4:1 після реакції утворюється сполука  $Tl_4HgI_6$ . Для уточнення діаграми стану у роботі [4] було приготовлено 11 сплавів системи  $Tl-HgI_2$  в інтервалі концентрацій 64-84 мол.% $Tl$ . Сполуки кристалізували методом Бріджмена-Стокбаргера [6].

На основі експериментів [4] було отримано значення ентальпій плавлення та утворення досліджуваних сплавів. Встановлено межі області гомогенності сполуки  $Tl_4HgI_6$ , а також уточнено характер хімічної взаємодії в інтервалі концентрації 64-84 мол.% TlI (рис. 1.2).

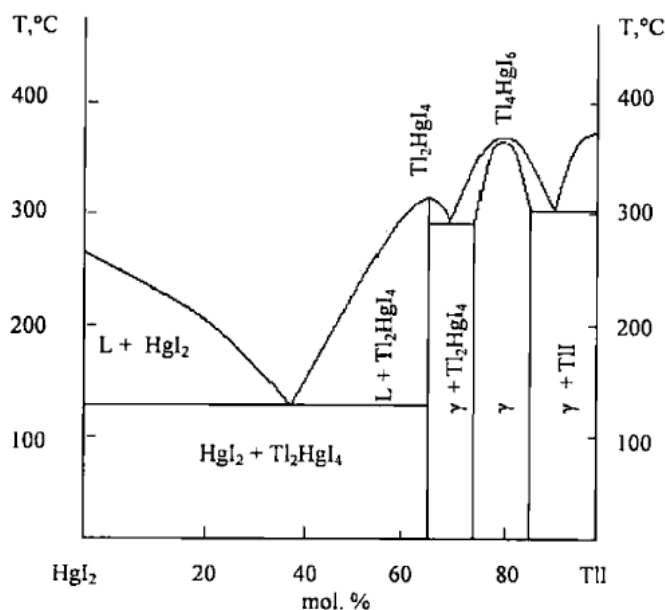


Рис. 1.1. Фазова діаграма системи  $HgI_2$ -TlI [5].

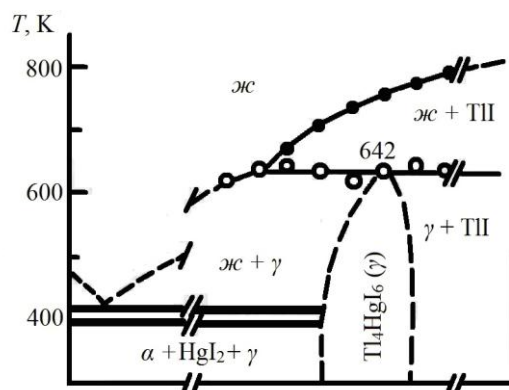


Рис. 1.2. Ділянка діаграми стану  $Tl_4HgI_6$  [4].

Як видно з рис. 1.2, на діаграмі стану перитектична горизонталь розташована на ізотермі 642 К і простягається до концентрації 72 мол.% TlI. В дослідженні [1] цю горизонталь продовжували аж до 78 мол.% TlI. Розчинність  $HgI_2$  в  $Tl_4HgI_6$  при 380 К складає  $\sim 1,8$  мол.%, а TlI –  $\leq 1$  мол.%. Отже, область гомогенності  $Tl_4HgI_6$  мала б складати до  $\sim 1,8$  мол.% [4]. Отримані результати, на думку авторів [4], підтверджують гіпотезу про можливість отримання сполуки  $Tl_4HgI_6$  не тільки за класичним методом Бріджмена-Стокбаргера, але й іншими методами, однак ці можливості ще недостатньо вивчені.

В основному майже всі дослідники при синтезі сполук використовували метод Бріджмена-Стокбаргера. Не дивлячись на це, процентний вміст вихідних сполук, особливості технології вирощування, характеристики синтезу, температурні режими вирощування та зовнішній вигляд (колір) вирощених кристалів значно відрізняються, як це впливає з аналізу публікацій [7-13].

У роботах [7, 10] вказано, що кристали  $Tl_4HgI_6$  мають червоний колір, а в роботах [5, 11, 14] стверджується про зміну кольору від малинового, рожевого, яскраво червоного до темно-червоного і навіть чорного, залежно від умов росту, якості монокристалів і їхнього хімічного складу. Автори роботи [14] стверджують, що кристали мають жовтий колір, якщо відсутня фазова домішка  $HgI_2$ , або оранжевий, якщо вона присутня.

Отриману в роботі [15] фазову діаграму системи  $HgI_2$ -TII показано на рис. 1.3. Система включає формування тільки однієї потрійної сполуки  $Tl_4HgI_6$ , яка плавиться інконгруентно при 641 К і має вузьку область гомогенності. Перитектичні координати точки плавлення – 78 мол.% TII і 641 К. Дві горизонтальні лінії на 407 К і 451 К відповідають поліморфним переходам  $HgI_2$  і TII відповідно.

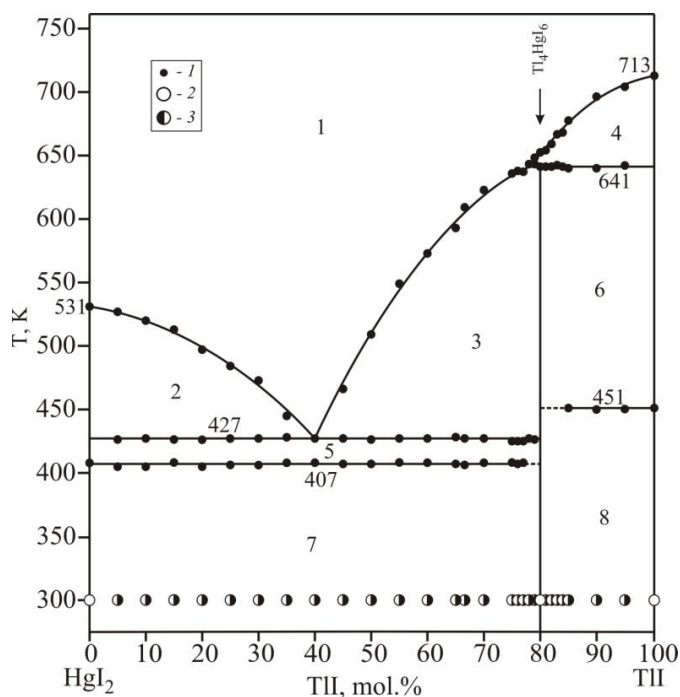


Рис. 1.3. Фазова діаграма системи  $HgI_2$ -TII (1 - ДТА результати, 2 - однофазні сплави, 3 - двофазні сплави): L (1), L+ $\alpha$ - $HgI_2$  (2), L+ $Tl_4HgI_6$  (3), L+ $\alpha$ -TII (4),  $\alpha$ - $HgI_2$ + $Tl_4HgI_6$  (5),  $Tl_4HgI_6$ + $\alpha$ -TII (6),  $\beta$ - $HgI_2$ + $Tl_4HgI_6$  (7),  $Tl_4HgI_6$ + $\beta$ -TII (8) [15].

### 1.1.2. Діаграма стану системи $TlBr$ - $HgBr_2$

Системи  $TlX$ - $MX_2$  добре вивчені відносно отримання галогенідів системи  $Tl_4HgX_6$ , та свідчать про існування сполук інших складів, фізичні та хімічні

властивості яких менш вивчені [16]. Наприклад, система  $\text{TlBr}-\text{HgBr}_2$ , згідно результатів [1], містить три потрійних сполуки, а саме  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ ,  $\text{TlHgBr}_3$  і  $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$ , які плавляться при 575, 461 і 474 К, відповідно (рис. 1.4). Дослідження, проведені Ткаченко та ін. [17] цієї фазової діаграми в діапазоні 40-60 мол.%  $\text{HgBr}_2$ , свідчать, що максимальна температура плавлення при 461 К відповідає стехіометричному складу  $\text{TlHgBr}_3$ , і область гомогенності при евтектичних температурах простягається на 5,85 мол.% (1,85 мол.% з боку  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  і 4 мол.% з боку  $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$ ).

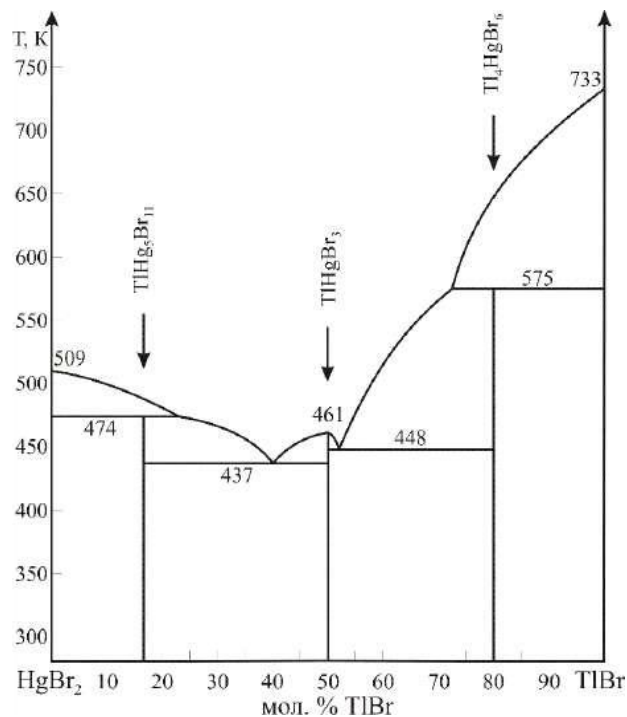


Рис. 1.4. Діаграма стану системи  $\text{HgBr}_2\text{-TlBr}$  [1].

На діаграмі стану можна чітко бачити, що два евтектичні процеси відбуваються при 448 та 437 К ( $L \leftrightarrow \text{TlHgBr}_3 + \text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  і  $L \leftrightarrow \text{TlHg}_5\text{Br}_{11} + \text{TlHgBr}_3$ ) з координатами евтектичних точок 40 і 52 мол.%  $\text{TlBr}$  відповідно [1]. Згідно результатів авторів [1, 18], сполука  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  кристалізується в тетрагональній сингонії, а  $\text{TlHg}_5\text{Br}_{11}$  – в моноклінній [19].

### 1.1.3. Діаграма стану системи $\text{PbI}_2\text{-TlI}$

При дослідженні системи  $\text{PbI}_2\text{-TlI}$  автори [20] виявили, що в даній системі утворюються дві сполуки:  $\text{TlPbI}_3$  та  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$ . В свою чергу, автори [21]

стверджують, що у системі  $\text{PbI}_2$ -ТІІ утворюється три сполуки:  $\text{TlPbI}_3$ ,  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$ ,  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$ , що плавляться конгруентно при 633, 639 та 643 К відповідно (рис. 1.5а). Сполука  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  при 571 К розкладається за евтектоїдним процесом:  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6 \leftrightarrow \text{Tl}_3\text{PbI}_5 + \beta\text{-ТІІ}$ . Координати евтектичних точок: 30 мол.% ТІІ, 603 К; 57 мол.% ТІІ, 593 К; 78 мол.% ТІІ, 618 К; 87 мол.% ТІІ, 583 К. Для ТІІ характерним є поліморфне перетворення при 441 К [21].

Суттєво відрізняються результати досліджень [2] від попередніх як по кількості сполук, так і по характеру їх утворення, а також по кількості і координатах нонваріантних точок (рис. 1.5б).

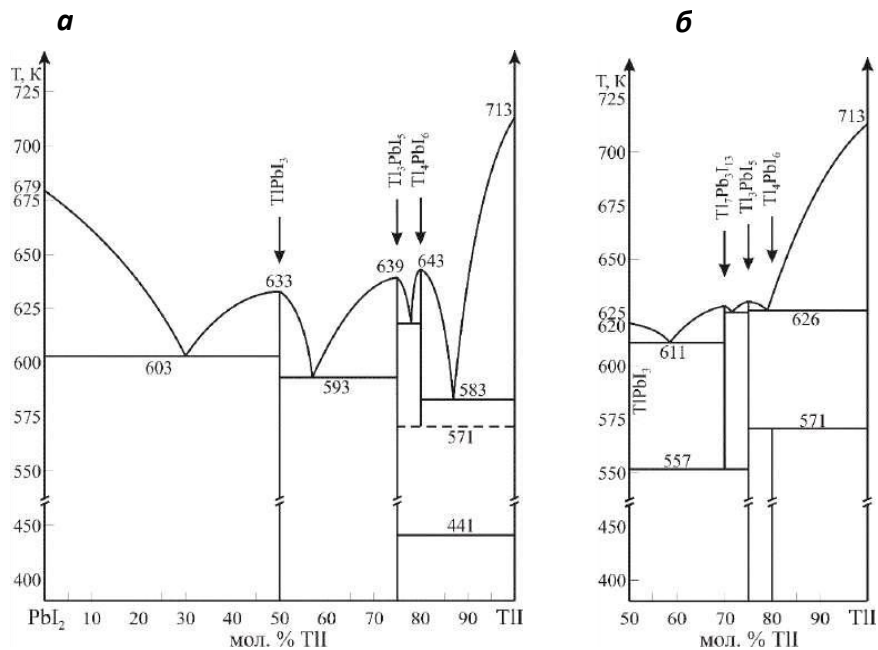


Рис. 1.5. Діаграма стану системи  $\text{PbI}_2$ -ТІІ (а) [21] та (б) [2].

Окрім трьох вищезгаданих фаз в системі  $\text{PbI}_2$ -ТІІ, додатково стверджується про існування сполуки  $\text{Tl}_7\text{Pb}_3\text{I}_{13}$ , котра розкладається за евтектоїдним процесом:  $\text{Tl}_7\text{Pb}_3\text{I}_{13} \leftrightarrow \text{Tl}_3\text{PbI}_5 + \text{TlPbI}_3$ . Сполука  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  утворюється при 571 К за перитектоїдним процесом:  $\text{TlI} + \text{Tl}_3\text{PbI}_5 \leftrightarrow \text{Tl}_4\text{PbI}_6$  і існує при кімнатній температурі [2], що заперечувалося в роботі [21]. Три евтектичні процеси відбуваються між усіма конгруентними сполуками при 611, 625 та 626 К.

У роботі [22] встановлено існування сполуки  $\text{TlPb}_2\text{I}_5$  (ПГ  $I4/mcm$ ), яка не знайшла свого відображення ні на одному із побудованих варіантів діаграм (рис. 1.5). Сполуки  $\text{TlPbI}_3$ ,  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$  та  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  кристалізуються в ромбічній сингонії [23-25].

#### 1.1.4. Діаграма стану системи $\text{HgCl}_2$ - $\text{TlCl}$

Хлорвмісна сполука  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  є аналогом сполук  $\text{Tl}_4\text{HgX}_6$ , де  $X = \text{Br}, \text{I}$ . Ця сполука була синтезована вперше в роботі [1], в котрій досліджувались фазові діаграми  $\text{TlX-HgX}_2$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ). У системі  $\text{TlCl-HgCl}_2$  встановлено формування трьох сполук (рис. 1.6б), а саме  $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$ ,  $\text{TlHgCl}_3$  і  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ . Еквімолярна сполука ( $\text{TlHgCl}_3$ ) плавиться конгруентно при 497 К. Дві інші сполуки плавляться інконгруентно, і вони піддаються перитектичному розкладанню вище 483 К і 531 К, відповідно. На відміну від бром- і йодвмісних систем, де формуються сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  (80 мол.%  $\text{TlBr(I)}$  і 20 мол.%  $\text{HgBr}_2(\text{I}_2)$ , відповідно), потрійний хлорид  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  має склад, зміщений на 3,08 мол.% у бік  $\text{HgCl}_2$ .

В дослідженні [3] стверджується, що в системі  $\text{HgCl}_2$ - $\text{TlCl}$  (рис. 1.6а) утворюються дві сполуки:  $\text{TlHgCl}_3$  та  $\text{Tl}_4\text{HgCl}_6$ . Перша утворюється конгруентно при 498 К (область гомогенності 2,5 мол.%), друга – інконгруентно при 523 К:  $L + \text{TlCl} \leftrightarrow \text{Tl}_4\text{HgCl}_6$ . Два евтектичні процеси відбуваються при 456 та 475 К відповідно:  $L \leftrightarrow \alpha(\text{HgCl}_2) + \beta(\text{TlHgCl}_3)$  та  $L \leftrightarrow \beta(\text{TlHgCl}_3) + \text{Tl}_4\text{HgCl}_6$ . Протяжність твердого розчину на основі  $\text{HgCl}_2$  при 300 К становить ~22 мол.%  $\text{TlCl}$  [26].

Дві евтектичні реакції відбуваються при 462 та 482 К:  $L \leftrightarrow \text{TlHg}_5\text{Cl}_{11} + \text{TlHgCl}_3$  і  $L \leftrightarrow \text{TlHgCl}_3 + \text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ , з координатами евтектик 33,33 та 60 мол.%  $\text{TlCl}$  відповідно.

Кристалічна структура сполуки  $\text{TlHg}_5\text{Cl}_{11}$  розшифрована в моноклінній сингонії (ПГ  $C2/m$ ) [18], а сполуки  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  – в тетрагональній (ПГ  $I4/m$ ) [19].



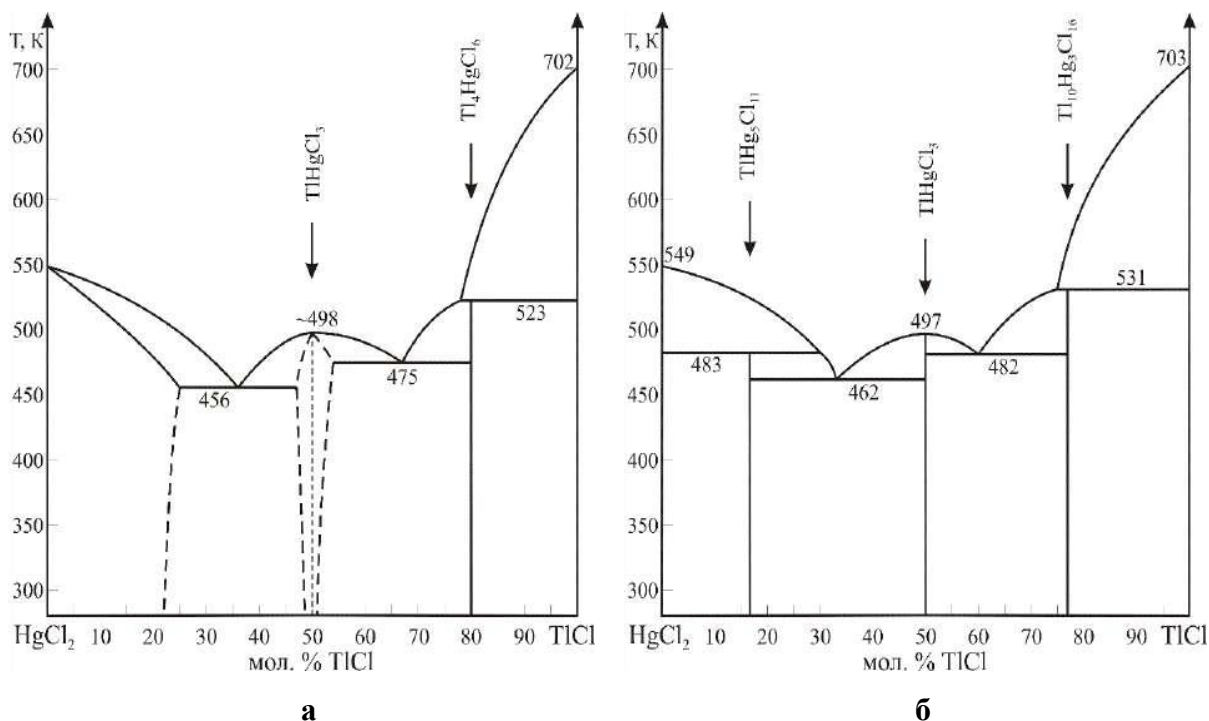


Рис. 1.6. Діаграма стану системи  $\text{HgCl}_2\text{--TlCl}$  (а) [26] та (б) [1].

Таким чином, в більшості меркурій- та плумбумвмісних квазібінарних системах при співвідношенні компонентів 1:4 утворюються сполуки складу  $\text{Tl}_4\text{BX}_6$  ( $\text{B} = \text{Hg}, \text{Pb}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) з інконгруентним ( $\text{Hg}$ ) і конгруентним ( $\text{Pb}$ ) типами плавлення. Склад  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  зміщений у бік  $\text{HgCl}_2$  і становить 76,92 мол.%  $\text{TlCl}$ . При переході від  $\text{Cl}$  до  $\text{I}$  температура плавлення сполук  $\text{Tl}_4\text{HgX}_6$  зростає, а сполук  $\text{Tl}_4\text{PbX}_6$  – зменшується.

## 1.2. Загальні відомості про структуру і властивості кристалів групи $\text{Tl}_4\text{BX}_6$ ( $\text{B} = \text{Cd}, \text{Hg}, \text{Pb}$ ; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ )

Однією з першочергових задач при дослідженні нових матеріалів є визначення структури твердого тіла. Сполуки класу  $\text{A}_4\text{BX}_6$  налічують багато представників [27-50]. В літературі вказується, що будова та основні властивості сполук типу  $\text{A}_4\text{BX}_6$  істотно залежать від природи катіону  $\text{A}$  [14].

На основі досліджень [5, 7, 9, 11, 12, 50-52] серед кристалів  $\text{A}_4\text{BX}_6$  виділено низку ізоструктурних сполук із тетрагональною ґраткою [9, 53].

### 1.2.1. Кристалічна структура і властивості кристалів $Tl_4HgI_6$

Останні три десятиліття років інтенсивно досліджувались галогеніди складу  $Tl_3PbBr_5$ ,  $Tl_4PbI_6$ ,  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_3PbI_5$  [54-58]. Галогеніди – одні з найперспективніших матеріалів серед перетворювачів частоти, що можуть охопити широку спектральну область прозорості, а також можливе застосування в якості детекторів іонізуючого випромінювання [59-73]. Важливий аналіз структури цих матеріалів був опублікований Хагеманом і Вебером [74]. У вказаній роботі детально висвітлені фізичні, хімічні та кристалографічні аспекти і розроблені концепції отримання нелінійних оптичних галогенідів. Дослідження [74] показали, що гіперполяризованість є надійною основою для оцінки нелінійної оптичної сприйнятливості в галогенідах.

Для вирощеного монокристалу  $Tl_4HgI_6$  ми [15] застосували метод Рітвельда для уточнення параметрів елементарної комірки і координат атомів в ізотропному тепловому наближенні. Кристалічна структура  $Tl_4HgI_6$  представлена в роботі [75] була використана в якості моделі. Результати уточнення наведені в таблицях 1.1 і 1.2, і на рис. 1.7.

Кристалічна структура сполуки  $Tl_4HgI_6$  може бути представлена у вигляді упаковки атомних шарів ртуті та талію, розташованих перпендикулярно до головної осі, як показано на рис. 1.8.

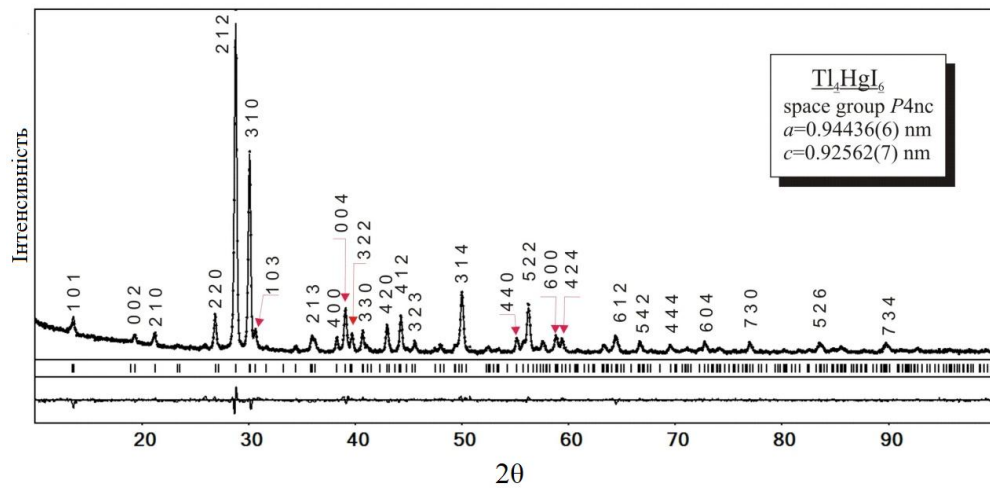
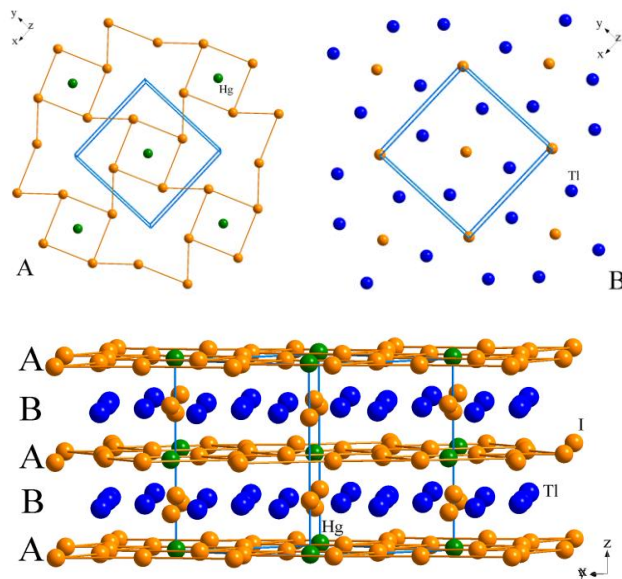
Таблиця 1.1.

Кристалографічні дані для  $Tl_4HgI_6$  [15].

Сполука	$Tl_4HgI_6$
Просторова група	$R4nc$
$a$	0,94436(6) нм
$c$	0,92562(7) нм
Об'єм елементарної ґратки	0,8255(2) нм <sup>3</sup>
Випромінювання	$CuK_{\alpha}$ , $\lambda=1,54185 \text{ \AA}$
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Теоретична густина	7,159(2) (г/см <sup>3</sup> )
$2\theta$ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	100,05 і 0,497
R(intensity) і R(profile)	0,0589 і 0,1407

Атомні положення для  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  [15].

Атом	Положення (по Вукову)	$x$	$y$	$z$	$V_{\text{iso}} \times 10^2, \text{нм}^2$
Tl	8c	0,149(2)	0,646(2)	0,263(4)	1,20(4)
Hg	2a	0	0	0,010(4)	4,6(2)
I1	2a	0	0	0,2908(8)	0,8(2)
I2	2a	0	0	0,7252(7)	0,8(2)
I3	8c	0,1470(3)	0,3333(3)	0,013(3)	1,14(8)

Рис. 1.7. Експериментальні та теоретичні дифрактограми сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  і їх різниця [15].Рис. 1.8. Упаковка шарів атомів Tl і Hg в структурі  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  [15].

Особливістю структури сполуки  $Tl_4HgI_6$  є те, що атоми Hg розташовані в А шарах, а атоми талію – тільки в В шарах. Відповідно, розміщення катіонів та аніонів в різних шарах відрізняється, що добре узгоджується з валентністю катіонів. Ця структура не виключає наявність цікавих фізичних властивостей матеріалів на основі сполуки  $Tl_4HgI_6$ , які пов'язані з дипольним моментом.

Координаційне оточення представлених на рис. 1.9 катіонів показує, що центральні атоми багатогранників мають асиметричне оточення атомами йоду. У той час як координаційне оточення атомів Hg в деформованому октаедрі лише злегка сплюснене уздовж головної осі, атоми Tl демонструють істотні відмінності в міжатомних відстанях до атомів йоду. Така координація між усіма атомними катіонами може вказувати на наявність цікавих оптичних характеристик в матеріалах на основі сполуки  $Tl_4HgI_6$ .

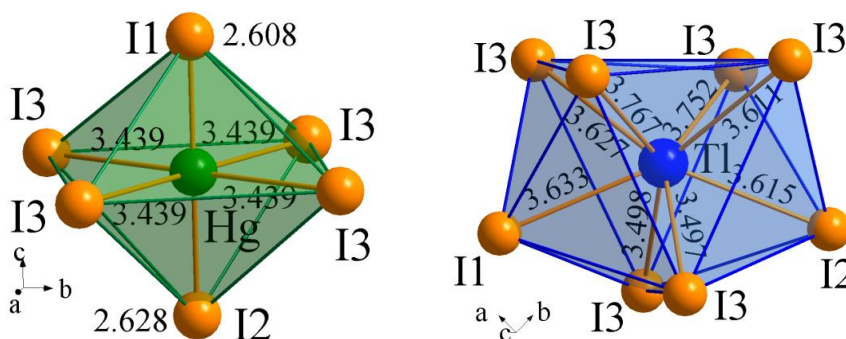


Рис. 1.9. Координаційне оточення і відстані між катіонами та атомами йоду в структурі  $Tl_4HgI_6$  [15].

У роботі [76] досліджено монокристали  $Tl_4HgI_6$ , що представляють порівняно новий клас діелектриків з високотемпературними фазовими переходами. Параметри ґратки сполуки  $Tl_4HgI_6$ , що отримані за допомогою рентгеноструктурного аналізу в роботі [76], представлені в таблиці 1.3. Згідно даних роботи [76], кристалічна структура сполуки  $Tl_4HgI_6$  при температурі навколишнього середовища належить до тетрагональної центросиметричної просторової групи симетрії  $P4/mnc$ . Згідно [1, 4, 77], сполука  $Tl_4HgI_6$  кристалізується в тетрагональній сингонії з точковою групою симетрії  $D4h(4/mmm)$  і  $C4v(4mm)$ .

Таблиця 1.3.

Параметри елементарної комірки досліджуваного монокристалу  $Tl_4HgI_6$  при 296 К  
(тетрагональна просторова група симетрії  $P4/mnc$ ) [76]

$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	$\alpha = \beta = \gamma(^{\circ})$	$\rho(\text{г/см}^3)$	$V(\text{Å}^3)$
9,446	9,446	9,260	90	7,15	826,24

Важливою відмінністю між сполукою на основі ртуті та інших сполук типу  $Tl_4XI_6$ , є те, що елементарна комірка  $Tl_4HgI_6$  стиснута уздовж осі  $C_4$  і вона центросиметрична. Таким чином, поперечний переріз, перпендикулярний до осі  $C_4$ , є квадратоподібний. Згідно результатів авторів [12], через просторове перетворення одного з двох октаєдрів, зокрема, під час нагріву, комірки можуть бути змінені. Це означає, що для сполуки  $Tl_4HgI_6$  характерна наявність структурного фазового переходу. Підтвердженням цих висновків є результати оптичних досліджень  $Tl_4HgI_6$  монокристалів, що володіють нецентросиметричною просторовою групою  $P4nc$  [78].

Пряме спостереження оптичних ефектів другого порядку в центросиметричних кристалах описується полярним тензором третього порядку. Ця ситуація змінюється при більш низькій температурі фазового переходу, яка змінює параметри кристалічної решітки і має місце перетворення з центросиметричної фази  $P4/mnc$  при температурі навколишнього середовища до нецентросиметричної  $P4nc$  при  $T = 450$  К. Проте, поблизу даного фазового переходу можливе утворення деяких проміжних фаз, кристалічні структури яких відмінні від таких потрійних халькогенідних кристалів [79].

Результати авторів [76] пояснюють лінійне розширення монокристалу  $Tl_4HgI_6$  наявністю в ньому фазових структурних перетворень. У роботах [5, 12, 78] встановлено, що процес росту кристалів  $Tl_4HgI_6$  дуже чутливий до умов синтезу і за ідентичного складу можуть утворюватися монокристали, кристалічна структура котрих належить до різних просторових груп:  $P4/mnc$ ,  $P4nc$  [5] і  $P42bc$  [78]. Зокрема, відповідно до результатів авторів [5], параметри комірки вздовж осі четвертого порядку для кристалу  $Tl_4HgI_6$  "оранжево-

червоного кольору" становлять  $c = 9,237 \text{ \AA}$  і "чорного кольору" –  $c = 9,222 \text{ \AA}$ . Цей параметр формує, в основному, довгі хімічні зв'язки молекули I-Hg-I, а два  $\text{HgI}_2$  утворюють октаедричний багатогранник  $\text{HgI}_6$ . Як показано в роботі [12], іон  $\text{Hg}_2$  може бути розташований в центрі октаедра і атомно-зміщений від центру до одної з площин, зменшуючи довжину I-зв'язків в Hg-I. Цей випадок трансформації кристалічної решітки показано на рис. 1.10. Дослідження температурної залежності лінійного розширення при охолодженні кристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  до фазового переходу у точці  $T = 410 \text{ K}$  вказують на те, що при цьому спостерігаються два невеликі відхилення, які можуть бути інтерпретовані як фазові переходи, що мають проміжний структурний тип [5].

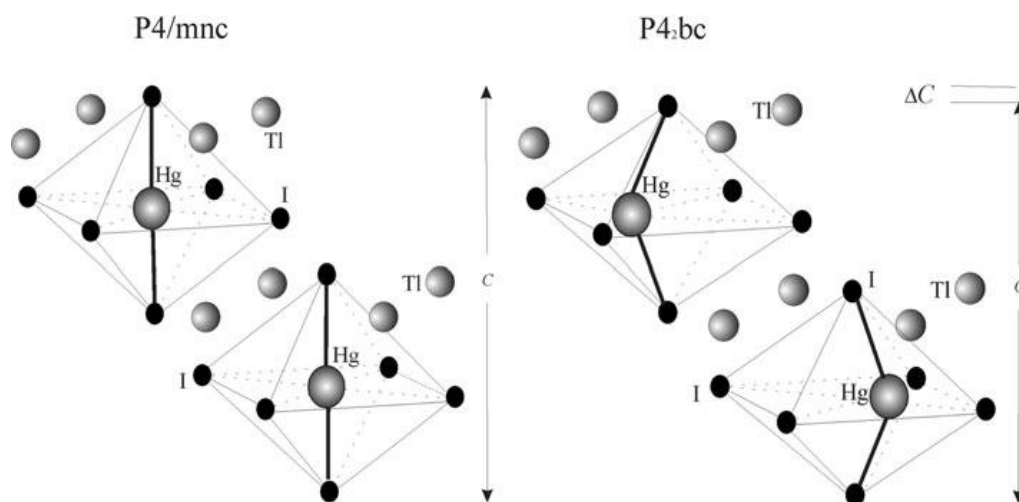


Рис. 1.10. Схематичне представлення для процесу структурного фазового переходу в монокристалі  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  [12].

Структурні особливості (періоди і координати атомів) для центросиметричної ( $P4/mnc$ ) структури  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  наведені в роботі [12], а для випадку нецентросиметричної структури – представлені в роботі [11]. Міграція атомів в пустотах під час синтезу призводить до зменшення концентрації йоду в кристалі, що супроводжується зменшенням об'єму елементарної комірки. Так, наприклад, для кристалу складу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_{5.92}$  (оранжево-червоного кольору), міжатомні відстані, а також координація багатогранників для котрого зображені на рис. 1.11, свідчать про наявність у ньому більш слабких хімічних зв'язків між атомами талію та йоду.

Авторами роботи [80] було встановлено, що для кристалу  $Tl_4HgI_6$  енергетична ширина забороненої зони  $E_g$  становить 2,45 еВ при кімнатній температурі. Автори [76] виявили нові температурно-керуючі нелінійно-оптичні матеріали на основі монокристалів  $Tl_4HgI_6$ .

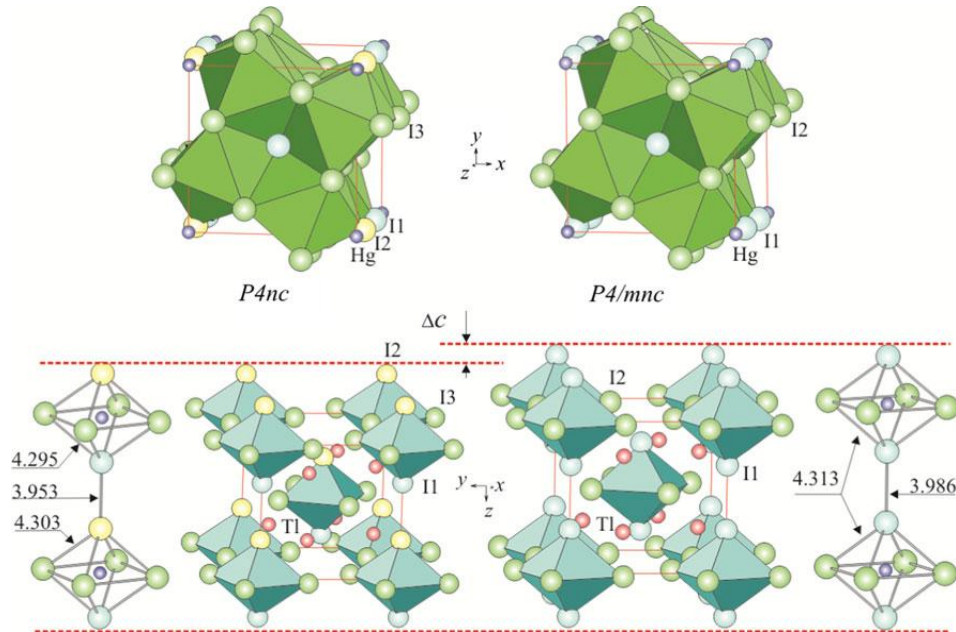


Рис. 1.11. Упаковка багатогранників для атомів йоду, що оточують катіони (червоні кульки – Tl, сині – Hg) та деякі міжатомні відстані у кристалі  $Tl_4HgI_6$  [11].

Таблиця 1.4.

Деякі кристалографічні та оптичні параметри кристалів  $Tl_4HgI_6$  при кімнатній температурі за даними авторів [20].

Кристал	$Tl_4HgI_6$
Стала ґратки $a = b$ , Å	9,42
Стала ґратки $c$ , Å	9,25
Об'єм елементарної комірки $V$ , Å <sup>3</sup>	820,2
Показник заломлення $n_o$	2,217
Показник заломлення $n_e$	2,386

Як видно з рис. 1.12. [81] край поглинання досліджуваних кристалів  $Tl_4HgI_6$  володіє сильною анізотропією вздовж напрямків паралельно і перпендикулярно до осі четвертого порядку ( $C_4$ ) і описується експоненціальним законом залежності коефіцієнта пропускання від довжини хвилі. Це свідчить про те, що сполука  $Tl_4HgI_6$  – прямозонний напівпровідник. Авторами [81] були

визначені ширини заборонених зон для двох взаємно перпендикулярних напрямків кристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$ :  $E_g(\parallel C_4) = 2,82$  еВ,  $E_g(\perp C_4) = 2,61$  еВ.

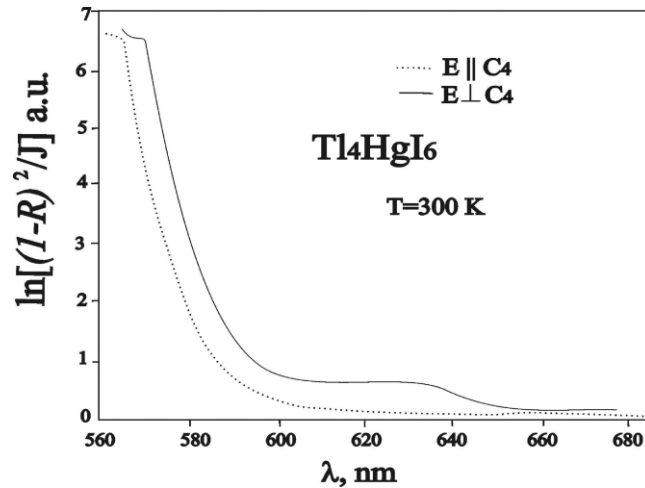


Рис. 1.12. Спектри пропускання кристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  в області краю фундаментального поглинання [81].

В спектрах ФЛ (рис. 1.13) [81] кристалів  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  спостерігаються ідентичні за структурою смуги люмінесценції з тією лиш різницею, що короткохвильова смуга (фотолюмінесценції) ФЛ має явно виражений дублетний характер з максимумами поблизу 483 нм (2,57 еВ) і 520 нм (2,37 еВ) з майже однаковою інтенсивністю і півшириною порядку 35 нм та часами релаксації 20 нс.

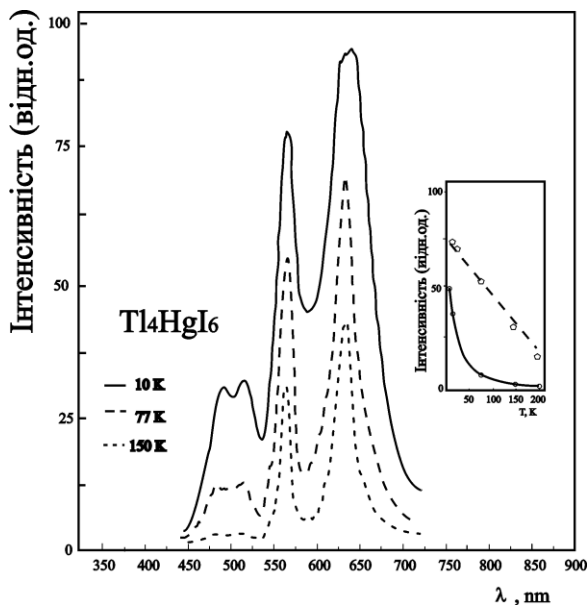


Рис. 1.13. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  [81].

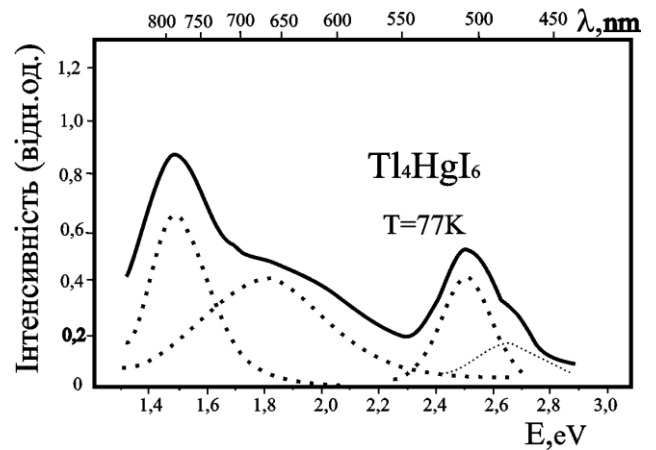


Рис. 1.14. Спектр катодолімінесценції кристалів  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  при  $T = 77$  К [81].



З довгохвильового боку спектру ФЛ розташовані теж дві смуги з максимумами поблизу 565 нм (2,19 еВ) і 685 нм (1,81 еВ), напівширинами 45 і 70 нм та часами релаксації, що становлять 50 і 180 нс, відповідно.

Спектри люмінесценції кристалів  $Tl_4HgI_6$  дуже близькі за положенням максимумів та часами релаксації до аналогічних спектрів сполуки  $Tl_4CdI_6$ . Правда, для сполуки  $Tl_4CdI_6$  на спектрах люмінесценції спостерігаються три смуги з максимумами 454, 545 та 728 нм та півшириною 25, 30 та 100 нм. Відповідні часи релаксації для цих смуг становлять 35 нс, 70 нс та понад 200 нс. Природа появи цих смуг люмінесценції обумовлена рекомбінацією автолокалізованих екситонів та внутріцентричними переходами в неконтрольованих домішках. Враховуючи схожий характер структури спектрів фотолюмінесценції у  $Tl_4CdI_6$  та  $Tl_4HgI_6$ , можна припустити, що природа рекомбінаційних переходів у цих кристаллах аналогічна [81].

### 1.2.2. Кристалічна структура і властивості кристалів $Tl_4HgBr_6$

Талієвий гексаброммеркурат  $Tl_4HgBr_6$  є наступним представником галогенідів із загальною формулою  $Tl_4BX_6$ , де  $B = Cd, Hg$  або  $Pb$  і  $X =$  аніон галогеніду [82-87]. Серед галогенідів  $Tl_4BX_6$ , бромід  $Tl_4HgBr_6$  представляє особливий інтерес. Хюарт [1] виявив існування цього броміду ще в 1966 році і встановив, що сполука  $Tl_4HgBr_6$  плавиться інконгруентно при 575 К і кристалізується в тетрагональній структурі з параметрами елементарної комірки  $a = 8,965 \text{ \AA}$  і  $c = 8,783 \text{ \AA}$ . Бродерсен і ін. [18] вперше встановили, що  $Tl_4HgBr_6$  кристалізується в центросиметричній просторовій групі  $P4/mnc$  ( $a = 8,978 \text{ \AA}$  і  $c = 8,812 \text{ \AA}$ ). На рис. 1.15а показана кристалічна структура броміду  $Tl_4HgBr_6$  [88].

Детально кристалічну структуру  $Tl_4HgBr_6$  вивчено Бродерсеном та ін. [18]. Було висловлено припущення, що  $Tl_4HgBr_6$  кристалізується в центросиметричній просторовій групі  $P4/mnc$  з параметрами елементарної комірки  $a = 8,978 \text{ \AA}$  і  $c = 8,812 \text{ \AA}$ . Іонно-транспортні властивості і електропровідність цього броміду були досліджені в роботі [89]. Нагасена і ін. [90] визначили, що  $Tl^+$  іонна дифузія збільшується зі зростанням температури, а

енергія активації дифузії дорівнює 47 кДж/моль при 498 К, а провідність  $9,2 \times 10^{-4}$  См. Було встановлено [89], що властивості хімічного зв'язку Hg-Br уздовж різних кристалографічних напрямків можуть впливати на оптичну анізотропію кристалу  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ .

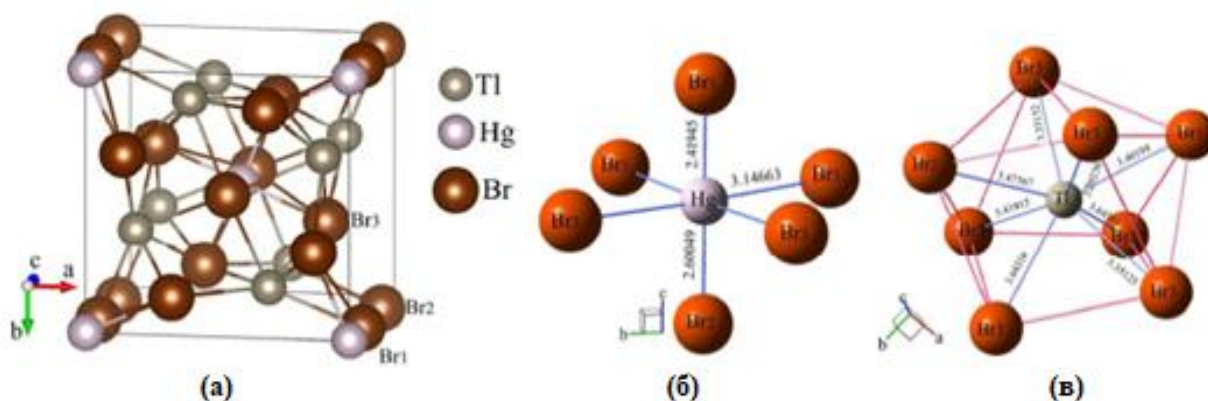


Рис. 1.15. Кристалічна структура (а)  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  і ближнє оточення (б) атомів Hg і (в) Tl в межах  $(\text{HgBr}_6)$  октаєдрів і  $(\text{TlBr}_8)$  багатогранників, відповідно, в цьому броміді [88].

Однак, недавні рентгеноструктурні уточнення кристалічної структури кристалу  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  показали [91], що для нього характерна нецентросиметрична просторова група  $P74nc$  з параметрами елементарної комірки  $a = 8,9539 \text{ \AA}$  і  $c = 8,7884 \text{ \AA}$ . Нецентросиметрична структура  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  підтверджується наявністю помірного ефекту генерації другої гармоніки (0,4-0,5 пм/В) і відносно низьким значенням п'єзоелектричного коефіцієнта (0,9 пм/В) [91]. Таке протиріччя у визначенні просторової групи симетрії може мати надзвичайно високий інтерес сучасних матеріалознавців для вивчення можливості формування матеріалів, які можуть налаштовувати симетрію ґратки за допомогою зовнішніх чинників.

У кристалі  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  атоми талію і ртуті займають 8с і 2а позиції, відповідно, в той час як атоми бромю розташовані в трьох нееквівалентних позиціях, а саме – у двох різних позиціях 2а і одній – 8с (рис. 1.15а). У структурі  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ , координаційне оточення атомів Hg включає шість атомів Br (рис. 1.15б), в той час як вісім атомів бромю знаходяться в найближчому оточенні атомів Tl (рис. 1.15в). Варто зазначити, що довжини Hg-Br зв'язків у

межах ( $\text{HgBr}_6$ ) октаедрів істотно коротші, ніж Tl-Br зв'язків в межах ( $\text{TlBr}_8$ ) багатогранників (рис. 1.15 б,в). ( $\text{HgBr}_6$ ) октаедри орієнтовані вздовж кристалографічної осі  $c$ , в той час як атоми талію розташовані в каналах, що утворені цими октаедрами (рис. 1.16) [88].

Іонно-транспортні властивості  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  досліджені в роботі [90] і ґрунтуються на вимірюванні часу  $T_1$  спин-ґраткових релаксацій  $^{205}\text{Tl}$ . Нагасена і ін. [90] встановили, що з ростом температури від кімнатної до  $\sim 400$  К, величина  $T_1$  поступово зменшується, а потім різко знижується при температурах вище 400 К. Автори [90] пояснили активаційний рух при високих температурах поступальною самодифузією іонів  $\text{Tl}^+$ .

Крім того, вимірювання температурної залежності електропровідності  $\sigma$  в  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  виявили [90], що при нагріванні від кімнатної температури, значення  $\sigma T$  зростає експоненційно приблизно до 480 К, отримуючи енергію активації провідності 47 кДж/моль, з подальшою зміною нахилу залежності  $\log(\sigma T)$  від оберненої температури  $1/T$ .

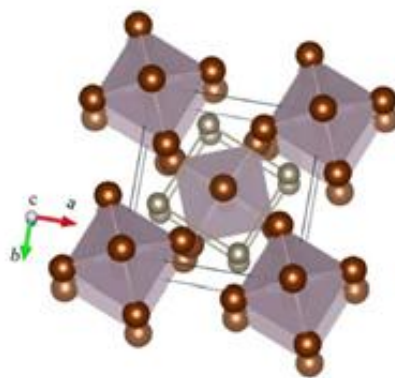


Рис. 1.16. Розміщення ( $\text{HgBr}_6$ ) октаедрів відносно основних кристалографічних осей у броміді  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  [88].

Нагасена і ін. [90] пояснюють таку поведінку  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  переходом від домішкової до власної провідності. Вимірювання спектрів розподілу коефіцієнта поглинання в сполуці  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  вказують [91], що даний бромід є напівпровідником з шириною забороненої зони 2,43 еВ при 300 К. Енергія забороненої зони  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  зростає до 2,48 еВ при зниженні температури до 100 К [91].

### 1.2.3. Кристалічна структура і властивості кристалів $Tl_4PbI_6$

При побудові фазової діаграми авторами [23] була знайдена раніше невідома сполука  $Tl_4PbI_6$ . Вона кристалізується в орторомбічній просторовій групі  $Pbam$  з параметрами ґратки  $a = 19,117(9)$ ,  $b = 9,877(9)$ ,  $c = 4,586(4)$  Å,  $Z = 2$ . Основу структури сполуки  $Tl_4PbI_6$  складають  $PbI_6$ -октаедри, як і у випадку йодиту  $PbI_2$ .

Під час синтезу, в залежності від товщини отриманих кристалів  $Tl_4PbI_6$ , вони можуть змінювати колір від жовтого до помаранчевого. При охолодженні  $Tl_4PbI_6$  приймає вигляд дуже тонких голок, які сильно стираються і мають жовтий колір. Кристали  $Tl_4PbI_6$  у вигляді великих голок помаранчевого кольору довжиною до 20 мм та товщиною до 2 мм також вдалось отримати авторам [23]. На основі рентгеноструктурного аналізу авторами [23] було встановлено, що кристалічна структура  $Tl_4PbI_6$  відноситься до просторової групи  $Pnma$  (рис. 1.17).

Кристалічну структуру йодиду талію  $Tl_4PbI_6$ , за даними авторів [3], можна представити як укладання поліедрів з атомів йоду навколо атомів катіонів (рис. 1.18).

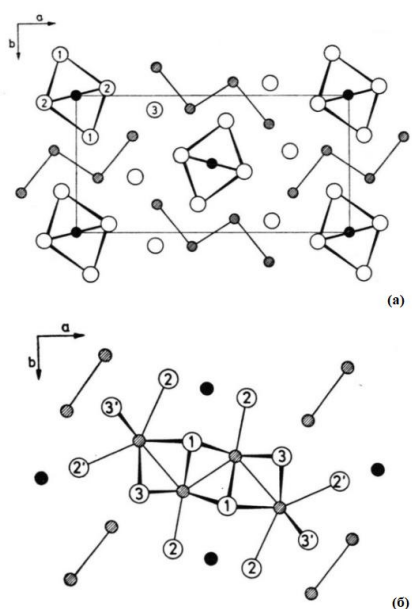


Рис. 1.17. Кристалічна структура  $Tl_4PbI_6$ : проекція вздовж  $[001]$  (а), хімічні зв'язки (б) в  $Tl_4$ -смузі [23].

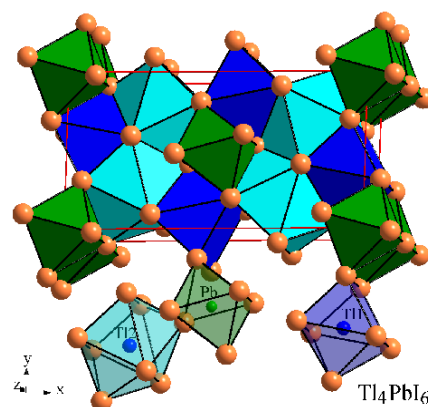


Рис. 1.18. Координаційне оточення атомів катіонів у структурі сполуки  $Tl_4PbI_6$  [3].

Як видно з рис. 1.18, у сполуці  $Tl_4PbI_6$  є дві нееквівалентні позиції для атомів талію: координаційне оточення атомів Tl1 атомами йоду тотожне оточенню атомів талію у структурі сполуки TlI, а для атомів Tl2 характерна наявність тригональних призм, утворених атомами йоду, з двома додатковими атомами проти бокових граней. Координаційне оточення атомів Pb – октаедричне, як і у структурі бінарних йодидів п्लомбуму [92-94].

Кристалічна структура сполуки  $Tl_4PbI_6$  представлена на рис. 1.19а. Як видно з рис. 1.19б, у найближчому оточенні атомів Pb є шість атомів йоду, тоді як сім і вісім атомів йоду знаходяться у найближчому оточенні атомів Tl(1) та Tl(2) відповідно (рис. 1.19(в та г)). Елементарна комірка містить 2 формульні одиниці, загалом 22 атоми [95]. Експериментальні значення параметрів кристалічної ґратки та атомних положень в елементарній комірці  $Tl_4PbI_6$  наведені в таблиці 1.5.

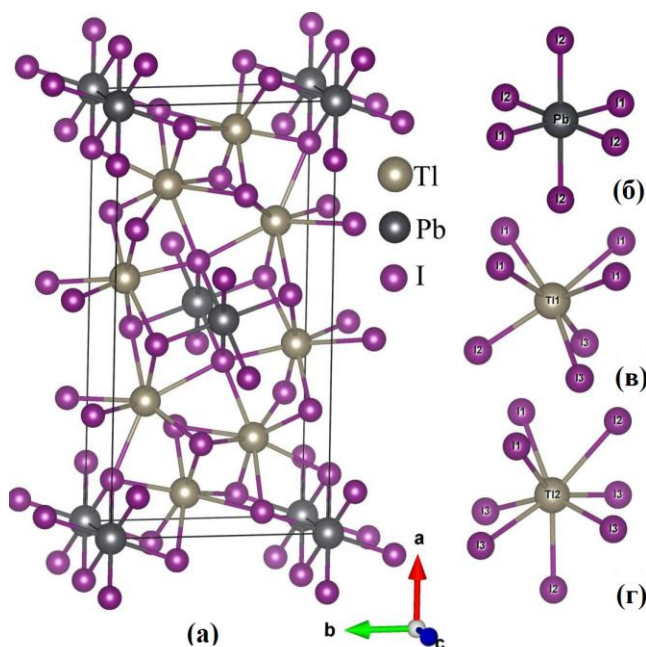


Рис. 1.19. Кристалічна структура  $Tl_4PbI_6$  (елементарна комірка) (а) та найближче оточення Pb (б), Tl(1) (в) та Tl(2) (г) атомами йоду [95].

Таблиця 1.5.

Атомні положення сполуки  $Tl_4PbI_6$   
(п.г.  $Pbam$ ,  $a = 19,117$ ,  $b = 9,877$ ,  
 $c = 4,586 \text{ \AA}$  [23]).

АТОМ	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Tl(1)	0,08072	0,60279	0,50000
Tl(2)	0,20458	0,29303	0,50000
Pb	0,00000	0,00000	0,00000
I(1)	0,05377	0,3055	0,00000
I(2)	0,11548	0,9396	0,50000
I(3)	0,28607	0,0929	0,00000

### 1.2.4. Кристалічна структура і властивості кристалів $Tl_4CdI_6$

Сполука  $Tl_4CdI_6$  плавиться при температурі  $354\text{ }^\circ\text{C}$  і кристалізується в тетрагональній структурі  $P4/mnc$  з параметрами елементарної комірки  $a = b = 9,222(4)\text{ \AA}$ ,  $c = 9,603(4)\text{ \AA}$ . Параметри комірки сполуки  $Tl_4CdI_6$  да даними авторів [80] і [8] добре узгоджуються з наведеними в дослідженні Бека і Міліуса [97].

Тривимірна (3D) структура сполуки  $Tl_4CdI_6$  складається з катіонів  $Tl^+$  і  $[CdI_6]^{4-}$  аніонів. Високі атомні номери складових атомів сполуки  $Tl_4CdI_6$  ( $Z_{Tl} = 81$ ,  $Z_{Cd} = 48$ , і  $Z_I = 53$ ) є причиною великого значення питомої густини ( $6,88\text{ г/см}^3$ ).  $Tl_4CdI_6$  добре гальмує рентгенівське і жорстке  $\gamma$ -випромінювання. Завдяки цьому,  $Tl_4CdI_6$  привертає до себе увагу як перспективний матеріал для детекторів рентгенівського і  $\gamma$ -випромінювання.

На рис. 1.20 наведено структуру сполуки  $Tl_4CdI_6$  уздовж кристалографічної  $b$ -осі [8].

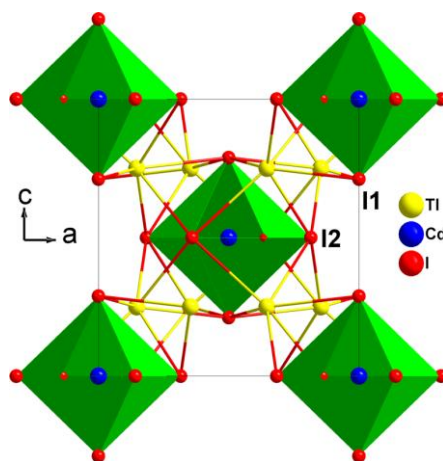


Рис. 1.20. Кристалічна структура  $Tl_4CdI_6$  показано уздовж  $b$ -осі [8].

Атом I містить п'ять найближчих сусідів розташованих в кутах злегка перекрученої квадратної піраміди, що складається з одного атома Cd у верхній частині і квадратної площини, сформованої з чотирьох атомів Tl в нижній частині. Атом Cd координований шістьма атомами I з утворенням октаедру  $[CdI_6]$ , а атом Tl координується шістьма атомами I в тригональній антипризмі.  $[CdI_6]$  октаедри з'єднуються один з одним шляхом обміну  $[Tl_6]$  антипризмою, в результаті чого отримується тетрагональна кристалічна структура. Через

сильний ковалентно-зв'язуючий Cd-I і слабкий зв'язок Tl-I, кристалічна структура передбачає ймовірність дефектів і домішок в монокристалах  $Tl_4CdI_6$ . 3D структура  $Tl_4CdI_6$ , швидше за все, призведе до збільшення ширини забороненої зони і покращення механічних властивостей в порівнянні з шаруватими напівпровідниковими матеріалами, що робить його придатним для подальшого застосування.

На рис. 1.21 наведена елементарна комірка сполуки  $Tl_4CdI_6$  [98]. Загальний вигляд структури визначається октаедрами  $[CdI_6]$ , які розташовані уздовж кристалографічної осі  $c$ . Іони Tl розташовані в просторі між цими октаедрами - рис. 1.21а,б. Рис. 1.21в демонструє зону Бріллюена (BZ) для примітивної комірки цієї структури. Особливості координації іонів Cd та Tl і довжини хімічних зв'язків Tl(Cd)-I у сполуці  $Tl_4CdI_6$  представлені на рис. 1.22.

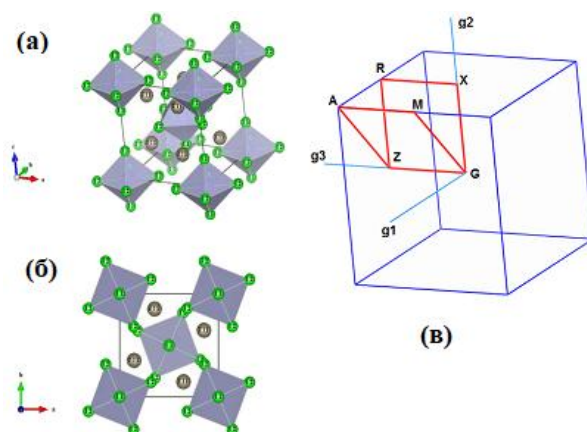


Рис 1.21. Елементарна комірка  $Tl_4CdI_6$  (а), її вигляд вздовж осі  $c$  (б) і зона Бріллюена (в). Іони Tl зображені темно-сірими сферами, іони Cd знаходяться всередині координаційних багатогранників іонів йоду [98].

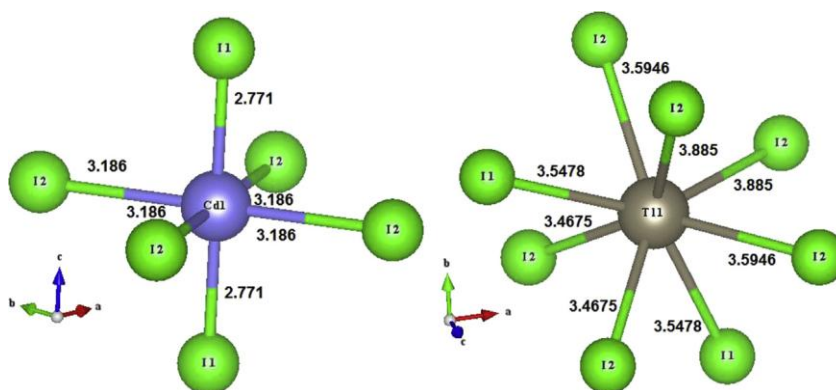


Рис. 1.22. Координація іонів Cd і Tl в  $Tl_4CdI_6$ . Також наведені відстані Cd-I і Tl-I (в Å) [98].

Можна бачити, що октаедри  $\text{CdI}_6$  є тетрагонально стиснуті вздовж осі  $c$ . Найкоротша Cd-I відстань (2,771 Å) в октаедрі  $[\text{CdI}_6]$  спостерігається вздовж осі  $c$ , а найдовша Cd-I відстань (3,186 Å) – в площині  $ab$ . Є дві нееквівалентні кристалографічні позиції для іонів йоду: іони I1, що розташовані вздовж осі  $c$ , і іони I2, що розташовані в екваторіальній площині октаедрів  $[\text{CdI}_6]$ , перпендикулярній до напрямку  $c$ . Іони Tl координуються вісьмома іонами йоду, два з них розташовані в положеннях I1, а шість – в положеннях I2. Найдовші і найкоротші відстані Tl-I – 3,885 Å і 3,4675 Å, відповідно. Дані рентгенівської дифракції разом з розрахунковими параметрами елементарної ґратки та атомних позицій для  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  за результатами досліджень авторів [8] наведені в таблиці 1.6.

Таблиця 1.6.

Експериментальні дані					Розрахункові					
					GGA			LDA		
$a$ , Å	9,222(4)				9,4412			8,8222		
$c$ , Å	9,603(4)				10,0539			9,4689		
$V$ , Å <sup>3</sup>	816,690				890,472			736,976		
Атомні положення										
Атом	W	x	y	z	x	y	z	x	y	z
Tl	8g	0,3534	0,854(1)	0,25	0,34862	0,84862	0,25	0,35517	0,85517	0,25
Cd	2a	0	0	0	0	0	0	0	0	0
I(1)	4e	0	0	0,7114(3)	0	0	0,71682	0	0	0,70100
I(2)	8h	0,3154(2)	0,1410(2)	0	0,31362	0,14716	0	0,31234	0,14331	0

Пясецькі та ін. [99] порівняно нещодавно підтвердили ранні припущення, отримані з вимірювань діелектричної проникності авторів [100], що передбачає наявність структурного фазового переходу при 405 К в  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ . Автори роботи [100] представили результати вимірювань фотопровідності, електропровідності і діелектричної проникності  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  в діапазоні температур 300-570 К. Вони виявили можливий фазовий перехід у  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  при підвищенні температури,. Правда, такий фазовий перехід в  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  не був виявлений стохастичною модульованою диференціальною скануючою калориметрією (ДСК) [80]. Залежність вимірювання інтенсивності від температури генерації другої гармоніки (SHG) не тільки переконливо підтвердили виникнення фазового



переходу, але додатково було виявлено відчутний температурний гістерезис в циклі охолодження-нагрів [80]. Це вказує на спосіб управління ангармонічних електрон-фононних взаємодій, що описуються полярними тензорами третього порядку (які сприяють фотоіндукованій сприйнятливості другого порядку) шляхом зміни хімічного складу, а також високу чутливість нелінійних оптичних методів для дослідження структурних фазових переходів. Крім того, у зв'язку з хорошою фотопровідністю  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  є перспективним матеріалом для створення детекторів  $\gamma$ -променів і рентгенівського випромінювання, що працюють при кімнатній температурі [8]. Автори [80] встановили, що край поглинання кристалів  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  носить експоненційний характер. Можливо, це обумовлено прямими зона-зонними фотопереходами.

Про темно-сірий, оранжево-жовтий, світло-жовтий, зелений, червоний, і чорний кристали  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  повідомлялося, але без пояснень, у низці робіт [7, 80, 97, 101, 102]. Автори [8] стверджують, що причиною різних кольорів кристалів  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  не може бути наявний фазовий перехід, а наявність незначних домішок альфа-фази ТІІ червоного кольору. Чистою фазою  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  автори [8] вважають жовтий кристал. При охолодженні розплаву  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ , червоний  $\alpha$ -ТІІ кристалізується, а потім він інкапсулюється на границі розділу фаз. Інкапсульовані дрібні кристали червоного  $\alpha$ -ТІІ стабілізуються в матриці  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  [103, 104]. Чим довше розплав перебуває в інтервалі температур кристалізації (якщо присутня фаза ТІІ), тим більший процентний вміст  $\alpha$ -ТІІ буде отримано в результаті росту кристалу  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ . Таким чином, видимий колір  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  монокристалів може перебувати в діапазоні від жовтого до червоного і навіть може здаватися чорним.

Як видно з рис 1.23 [81] край поглинання кристалів  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  володіє сильною анізотропією вздовж напрямків паралельно і перпендикулярно до осі четвертого порядку ( $C_4$ ), і описується експоненційним характером залежності коефіцієнта пропускання від довжини хвилі, тобто край поглинання формується прямими зона-зонними фотопереходами.

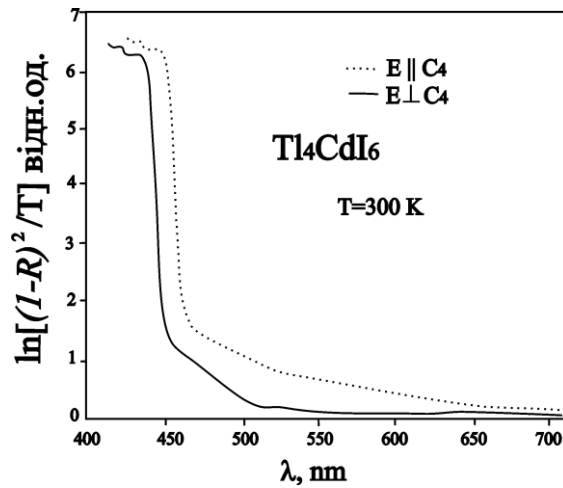


Рис. 1.23. Спектри пропускання  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  в області краю фундаментального поглинання [81].

Авторами [81] були визначені ширини заборонених зон для двох взаємно перпендикулярних напрямків кристалу  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ :  $E_g(\parallel C_4) = 2,75$  еВ,  $E_g(\perp C_4) = 2,61$  еВ. За допомогою лазерного еліпсометра авторами [81] були досліджені абсолютні значення показників заломлення  $n_o$  і  $n_e$  для довжини хвилі He-Ne лазера ( $\lambda = 6328 \text{ \AA}$ ). Результати цих вимірювань представлені в таблиці 1.7.

Таблиця 1.7.

Показники заломлення кристалів  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  [81].

$\lambda = 6328 \text{ \AA}$	$\text{Tl}_4\text{HgI}_6$	$\text{Tl}_4\text{CdI}_6$
$n_o(E \parallel C_4)$	2,476	2,217
$n_e(E \perp C_4)$	2,344	2,386
	$n_o > n_e, (a = b < c)$	$n_o < n_e, (a = b > c)$

Як видно з рис. 1.24 в спектрах люмінесценції  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  спостерігаються три смуги з максимумами 454 нм (2,73 еВ), 545 нм (2,28 еВ), та 738 нм (1,76 еВ). Відповідні часи рекомбінації для цих смуг становлять 25 нс, 70 нс та понад 200 нс.

Смуги катодолюмінесценції отримані авторами [81] для кристалу  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  при  $T = 77 \text{ K}$  (рис. 1.25) за спектральним положенням задовільно корелюють зі смугами ФЛ. На вставці до рис. 1.24 приведено температурні залежності інтегральних інтенсивностей смуг фотолюмінесценції кристалу  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ .

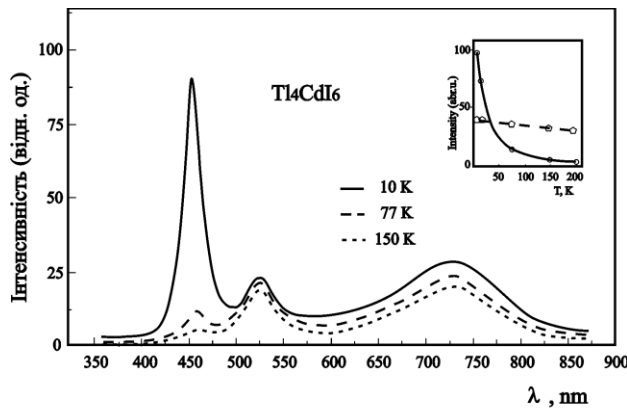


Рис. 1.24. Спектри фотолюмінесценції (ФЛ) кристалів  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ . [81].

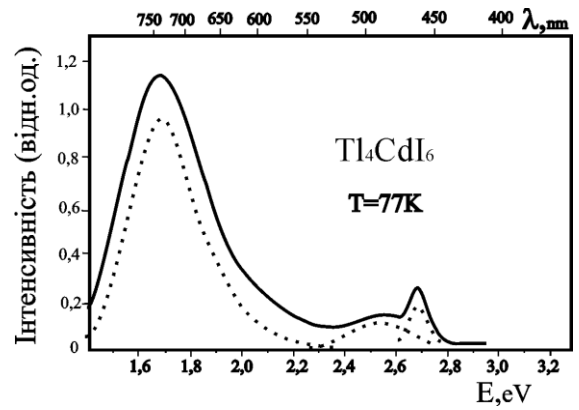


Рис. 1.25. Спектр катодолумінесценції кристалів  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  при  $T = 77\text{K}$  [81].

Як видно із рис. 1.24, температурне гасіння короткохвильової смуги описується експоненційним спадом інтенсивності при зростанні температури, а інтенсивність більш довгохвильової смуги ФЛ квазілінійно залежить від температури. Природу появи цих смуг люмінесценції у кристалі  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  можна пояснити рекомбінацією автолокалізованих екситонів та внутріцентричними переходами в неконтрольованих домішках [81]. Ідентичні за тонкою структурою до кристалу  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  смуги люмінесценції з максимумами поблизу 483, 520, 565 і 685 нм з напівшириною 35, 45, 70 нм та часами релаксації, що становлять 20, 50 і 180 нс, були зафіксовані авторами [81] для кристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$ . Враховуючи ідентичний характер структури спектрів фотолюмінесценції кристалів  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  і  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$ , можна припустити, що природа рекомбінаційних переходів у цих кристаллах аналогічна.

Кристал  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  є оптично позитивним і широкозонним напівпровідником [105]. Кристал володіє видимою оптичною анізотропією, що проявляється у наявності великої різниці між оптичними значеннями для звичайної і незвичайної поляризацій та подвійним променезаломленням (значення останнього більше, ніж 0,1). Поєднання високої прозорості в ІЧ-діапазоні, що є характерною рисою трикомпонентних галогенідів, а також велике значення подвійного променезаломлення, які також повинні бути характерними для даного діапазону довжин хвиль, вказують на велику перспективність використання кристалів  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  в оптоелектронних пристроях, що працюють в

ІЧ-діапазоні. У той же час, дослідження лінійного теплового розширення вказує на відсутність локальних аномалій температури в кристалах  $Tl_4CdI_6$  аж до 500 К [105], але виявляють широкий максимум на температурній залежності інтенсивності фотоініційованого ефекту SHG в діапазоні 400-410 К. Це може свідчити про існування структурних перетворень у кристалах  $Tl_4CdI_6$ , хоча літературні дані стосовно цього досить суперечливі [106, 108].

### 1.2.5. Кристалічна структура і властивості кристалів $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$

Сполука  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  вперше була синтезована в роботі [1] при дослідженні фазових діаграм  $TlX-HgX_2$  ( $X = Cl, Br, I$ ). В системі  $TlCl-HgCl_2$  утворюються три сполуки, а саме  $TlHg_5Cl_{11}$ ,  $TlHgCl_3$  і  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ . Еквімолярна композиція ( $TlHgCl_3$ ) плавиться конгруентно при 497 К. Дві інші сполуки,  $TlHg_5Cl_{11}$  і  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ , плавляться інконгруентно, і вони розкладаються перитектично при температурах вище 483 К і 531 К відповідно. На відміну від бром- і йодвмісних систем, де формуються сполуки  $Tl_4HgBr_6$  і  $Tl_4HgI_6$  (80 мол.%  $TlBr$  (I), і 20 мол.%  $HgBr_2$  (I<sub>2</sub>), відповідно), потрійний хлорид  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  має склад, зміщений на 3,08 мол.% в бік  $HgCl_2$ . Кристалічну структуру  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  було детально досліджено Бродерсеном і ін. [18, 19], котрі встановили, що структура  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  належить до тетрагональної сингонії типу  $I4/m$  ( $C_{4h}^5$ ) з параметрами елементарної комірки:  $a = 0,8490$  і  $c = 2,3729$  нм ( $Z = 2$ ). Нещодавні прецизійні рентгено-структурні дослідження [109] підтвердили, що кристалічна структура  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  належить до тетрагональної симетрії (ПГ  $I4/m$ ) з параметрами елементарної комірки, які добре узгоджуються з отриманими раніше Бродерсеном і ін. [18, 19] для цієї сполуки (рис. 1.26).

Атоми ртуті в структурі  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  мають октаедричне і тетраедричне оточення атомами хлору (рис. 1.27). Слід зазначити, що для атомів Hg в броміді  $Tl_4HgBr_6$  [18] характерне тільки октаедричне оточення атомами бромю (рис. 1.27). Кристалографічною особливістю структури  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  є блоки парних, злегка викривлених центрованих кубів атомів галогенідів (рис. 1.28). Як видно з рис. 1.28, ці блоки навколо Cl1 атомів (помаранчевий колір) і Cl3 атомів

(червоний колір) відокремлені один від одного шарами, утвореними атомами Tl2 і Hg2. Атоми Tl1 розташовані в межах блоків в зазорі між кубами, а атоми Hg1 розташовані в області скупчення двох кубів (рис. 1.29).

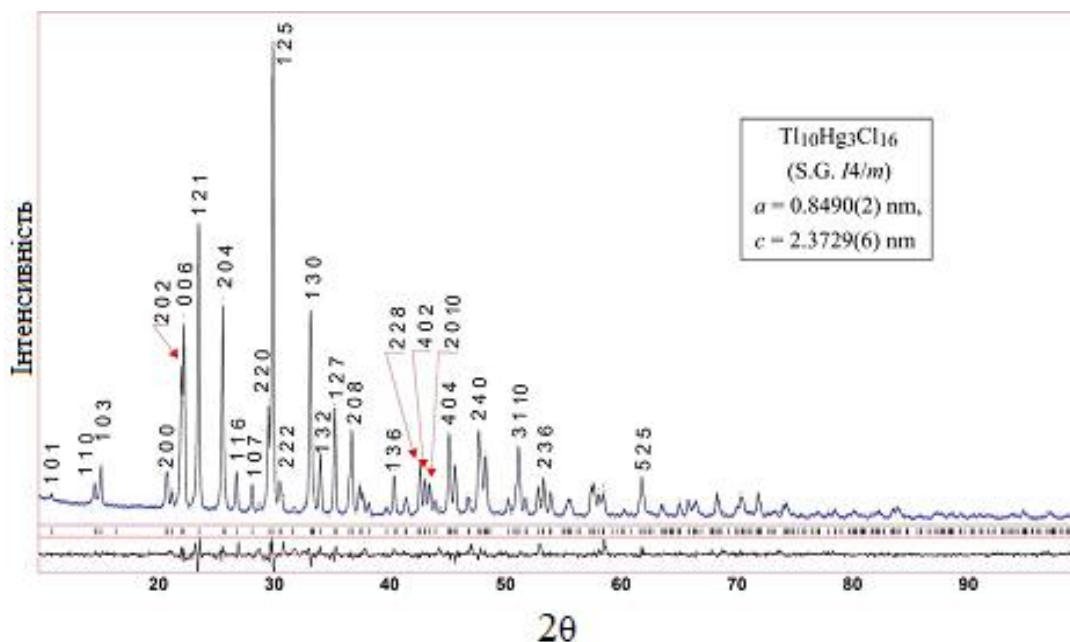


Рис. 1.26. Експериментальні та теоретичні рентгенівські дифрактограми  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  та їх різниця [109].

Формуючи різні блоки в  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  (рис. 1.28 і 1.29), атоми Hg можуть викликати цікаві фізичні властивості цієї сполуки. Атоми ртуті, що розташовані між блоками (Hg2), відповідальні за електричні властивості, оскільки вони можуть викликати високу провідність при певних умовах. Атоми Hg1, що знаходяться в межах блоків, здатні формувати цікаві п'єзоелектричні властивості, а спарені куби негативно заряджених атомів можуть утворювати дипольний момент з катіонами між блоками [109]. Кілька деформованих кубів атомів галогенідів можна виділити також в структурах  $Tl_3PbCl_5$  [110, 111],  $Tl_3PbI_5$  [112] і  $Tl_4HgBr_6$  [113]. Варто зазначити, що в ртуть-вмісних кристалах, координація Hg, очевидно, принципово відрізняється від більш легких сусідів Hg з ІІв групи періодичної таблиці, а саме Zn і Cd [114-117]. Зокрема, багато Hg-вмісних сполук формують нецентросиметричні структури і демонструють ацентричні фізичні властивості, і вони вважаються дуже перспективними матеріалами для нелінійної оптики та мікроелектроніки [114-116].

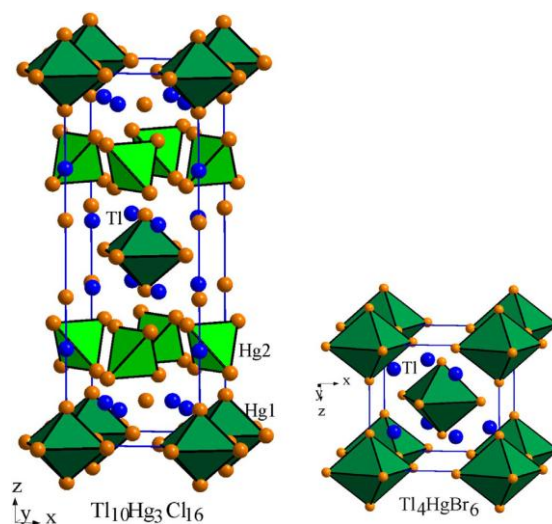


Рис. 1.27. Упаковка багатогранників атомів галогену навколо атомів Hg в структурах  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  і  $Tl_4HgBr_6$  [109].

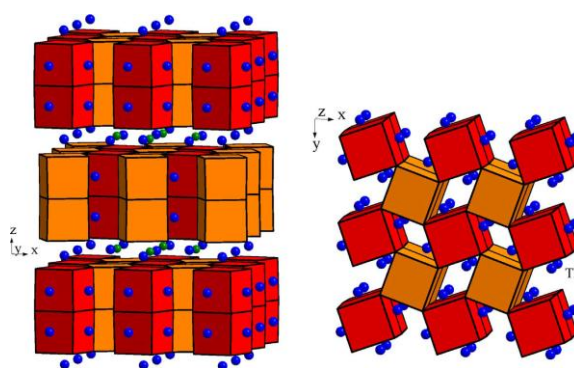


Рис. 1.28. Упаковка кубічних блоків атомів галогенідів навколо Cl1 атомів (помаранчевий колір) та Cl3 атомів (червоний колір), і шари атомів Tl2 і Hg2 в структурі  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  [109].

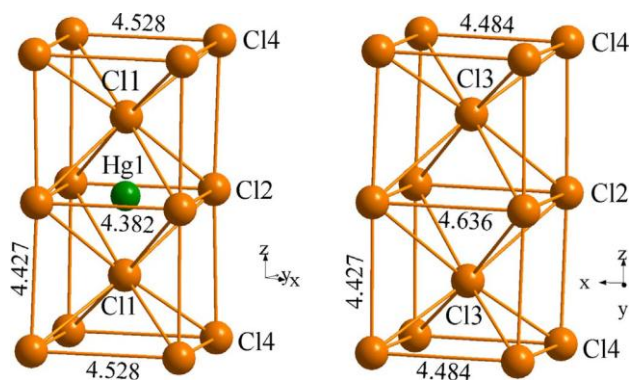


Рис. 1.29. Міжатомні відстані Cl-Cl в межах спарених кубів навколо атомів Cl1 і Cl3 в структурі  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  [109].

$Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  є хорошим фотокаталізатором, що реагує на видиме світло, завдяки оптичній енергетичній щілині (1,67 eV,  $\lambda = 742,3$  nm), і демонструє достатній негативний потенціал зони провідності для зменшення  $H^+/H_2$  [118-120]. Фотокаталітичне розщеплення води є однією з найбільш перспективних

стратегій для чистих і відновлюваних джерел перетворенням сонячної в енергію водню [121-127]. Розвиток фотокаталізаторів, що реагують на видиме світло, привертає велику увагу дослідників останнім часом [128].

У роботі [129], проведені *ab initio* розрахунки для дослідження придатності  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  як активного фотокаталізатора в області видимого світла. Зокрема, Решак [129] досліджував залежність коефіцієнта потужності  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  від температури і хімічного потенціалу (рис. 1.30а), і цілком очевидно, що в діапазоні  $T$  від 50 до 500 К, коефіцієнт потужності монотонно зростає з температурою. Вище 500 К, значення коефіцієнта потужності досягає насичення. Крім того, щоб з'ясувати вплив зміни хімічного потенціалу на коефіцієнт потужності ( $P$ ), Решак [129] розрахував  $P$  при трьох фіксованих температурах в залежності від хімічного потенціалу, як показано на рис. 1.30б.

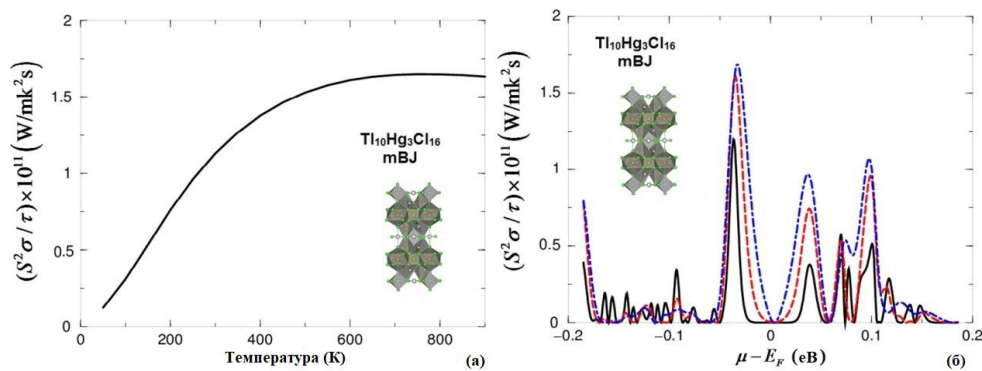


Рис. 1.30. (а) Залежність коефіцієнта потужності  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  від температури і (б) від хімічного потенціалу ( $\mu - E_F = \pm 0,2$  eV) при трьох постійних температурах (300, 600 і 900 К) [129].

Було встановлено, що  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  демонструє високий  $P$  трохи нижче  $E_F$ . Цікаво, що підвищення температури призводить до значного збільшення  $P$ . Збільшення коефіцієнта Зеебека в  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  також призводить до появи максимуму  $P$  в безпосередній близькості від енергії Фермі ( $E_F$ ); вона виявилась трохи зсунута в порівнянні з максимумом коефіцієнта Зеебека в зв'язку зі зменшенням провідності [129]. Отримані в роботі [129] результати свідчать, що сполука  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  може бути привабливим матеріалом для використання в екологічно чистій енергетиці.

## Висновки до 1 розділу

У першому розділі описано, на основі літературного огляду, загальні відомості про кристалічну структуру та фізико-хімічні властивості досліджуваних галогенідів  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ). Розкрито інформацію щодо можливості існування та отримання тернарних сполук, характеру синтезу, температури можливих фазових переходів і інтервали температур стабільної структури у вигляді фазових діаграм систем  $TlX-HgX_2$ ,  $TlX-PbX_2$ ,  $TlX-CdX_2$ , де  $X = Cl, Br, I$ .

З літературних джерел встановлено, що сполуки  $Tl_4HgI_6$  плавляться інконгруентно при 641 К,  $Tl_4HgBr_6$  при 575 К,  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  при 531 К,  $Tl_4CdI_6$  при температурі 627 К, а  $Tl_4PbI_6$  конгруентно при 643 К.

Встановлено, що будова та основні властивості сполук типу  $A_4BX_6$  істотно залежать від природи катіону А. Кристалічна структура сполуки  $Tl_4HgI_6$  при температурі навколишнього середовища належить до тетрагональної центросиметричної просторової групи симетрії  $P4/mnc$  (має місце перетворення з центросиметричної  $P4/mnc$  при температурі навколишнього середовища до нецентросиметричної  $P4nc$  при  $T = 450$  К). Сполука  $Tl_4HgBr_6$  кристалізується в тетрагональній структурі, що належить до центросиметричної просторової групи  $P4/mnc$ . Сполука  $Tl_4PbI_6$  кристалізується в тетрагональній структурі  $P4/mnc$ . Структура  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  належить до тетрагональної сингонії типу  $I4/m$  ( $C_{4h}^5$ ).



## РОЗДІЛ 2. МЕТОДИКИ ТЕОРЕТИЧНИХ РОЗРАХУНКІВ ТА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ ТВЕРДИХ ТІЛ, МЕТОДИ ВИРОЩУВАННЯ КРИСТАЛІВ ГАЛОГЕНІДІВ

### 2.1. Теоретичні методи розрахунку електронної структури твердого тіла.

#### 2.1.1. *Ab initio* теорія молекулярних орбіталей

В даній роботі використовуються алгоритми типової *ab initio* теорії молекулярних орбіталей, що детально викладена в роботах [130-135].

##### 2.1.1.1. Фізико-хімічна модель

Основою методів розрахунку електронної структури є припущення про те, що формування хімічних зв'язків між атомами визначається взаємодією між їх електронними зарядами, наприклад, у молекулах. Таким чином, хімічні зв'язки можуть бути вільно визначені як перерозподіл електронного заряду, який стабілізує молекулу по відношенню до суми складових (ізольованих) атомів.

Відносна стійкість виражена в визначенні повної енергії системи, яка визначається диференціальним рівнянням:

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V} \quad (1)$$

де  $\hat{H}$  оператор Гамільтона, який представляє собою суму кінетичної ( $\hat{T}$ ) і потенційної ( $\hat{V}$ ) енергій. У квантово-механічних системах, кінетична енергія частинки

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 \quad (2)$$

де  $m$  – маса частинки,  $\hbar$  – стала Планка ( $\hbar = 1,055 \times 10^{-34}$  Дж/с), і

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (3)$$

для електростатичних систем, потенційна енергія, як правило, виражається через парні взаємодії між зарядженими частинками:

$$\hat{V} = \frac{q_1 q_2}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{|r_2 - r_1|} \quad (4)$$

де  $\varepsilon_0$  – проникність вільного простору ( $\varepsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{ А}^2 \text{ с}^4 \text{ кг}^{-1} \text{ м}^{-3}$ ), а  $|r_2 - r_1|$  - відстань між зарядами  $q_1$  і  $q_2$ .

### 2.1.1.2. Молекулярний гамільтоніан

В основі методів моделювання електронної структури, молекула є сукупністю заряджених квантових частинок. Молекулярний гамільтоніан має вигляд рівняння 1 наведеного вище, однак кінетична енергія сумується по всіх частинках в молекулі,

$$\hat{T} = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) \quad (5)$$

і потенційна енергія кулонівської взаємодії між кожною парою заряджених частинок (притягування електрон-ядро, відштовхування ядро-ядро, і електрон-електронне відштовхування):

$$\hat{V} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \sum_j \sum_{k < j} \frac{q_j q_k}{|r_k - r_j|} \quad (6)$$

для електронів,  $q = -e$  ( $e = 1,602 \times 10^{-19}$  Кл), а також для ядер з атомним номером  $Z$ ,  $q = +Ze$ .

## 2.1.2. Теорія Хартрі-Фока

### 2.1.2.1. Рівняння Шредінгера

Квантово-механічний опис хімічних зв'язків задається просторовою і часовою залежністю розподілу ймовірностей, а саме молекулярною хвильовою функцією  $\Psi_{mol}(t)$ . Молекулярно хвильова функція визначається рівнянням Шредінгера

$$\hat{H}_{mol} \Psi_{mol}(t) = i\hbar \frac{\partial \Psi_{mol}(t)}{\partial t} \quad (7)$$

Якщо оператор потенційної енергії не залежить від часу, то розв'язок, отриманий методом поділу змінних, призводить до молекулярної хвильової функції

$$\Psi_{mol}(t) = \Psi_{mol} e^{-iE_{mol}t/\hbar} \quad (8)$$

де  $\psi_{mol}$  задовільняє незалежне від часу рівняння Шредінгера

$$\hat{H}_{mol} \Psi_{mol} = E_{mol} \Psi_{mol} \quad (9)$$

і  $E_{mol}$  – повна енергія молекули. Розв’язки стаціонарного рівняння Шредінгера представляють різні стаціонарні стани молекули (що відповідає стабільним або метастабільним електронним конфігураціям). Безліч хвильових функцій  $\psi$ , що задовільняють рівняння 9, є його власними функціями, а енергії молекули,  $E_{mol}$ , в кожному стаціонарному стані є його власними. Стаціонарний стан з найменшою енергією називається ‘основним станом’.

### 2.1.2.2. Антисиметрія і спін електрона

Стандартні методи розрахунку електронної структури припускають, що молекулярна хвильова функція, яка описує декілька електронів, може бути записана у вигляді одноелектронних хвильових функцій так званих ‘орбіталей’; тобто для молекули, що містить  $n$  електронів

$$\Psi_{mol}(1, 2, \dots, n) = \psi(1)\psi(2)\dots\psi(n) \quad (10)$$

Електрони володіють власним моментом або ‘спіном’ зі значенням  $\pm 1/2$ . Напівціле спінове квантове число означає, що електрони антисиметричні щодо обміну – іншими словами, хвильова функція, що описує пару електронів  $i$  і  $j$ , повинна змінити знак, коли електрони взаємозамінні:

$$\psi(i, j) = -\psi(j, i). \quad (11)$$

Найпростішою антисиметричною комбінацією молекулярних орбіталей (МО) є визначник матриці. Хвильова функція ХФ будується шляхом присвоєння електрону молекулярних орбіталей  $\phi(r)$  в парах з протилежним спіном, а потім формується визначник з використанням двох спінових функцій  $\alpha$  і  $\beta$ , де

$$\alpha(\uparrow) = 1 \quad \alpha(\downarrow) = 0 \quad (12)$$

$$\beta(\uparrow) = 0 \quad \beta(\downarrow) = 1. \quad (13)$$

для двох електронів  $i$  і  $j$ , повна хвильова функція має вигляд:

$$\Psi(i, j) = \phi(r) \begin{vmatrix} \alpha(i) & \beta(i) \\ \alpha(j) & \beta(j) \end{vmatrix} \quad (14)$$

з визначником

$$\Psi(i, j) = \frac{\phi(r)}{\sqrt{2}} [\alpha(i)\beta(j) - \beta(i)\alpha(j)] \quad (15)$$

яка задовільняє умову антисиметричності рівняння 10. Для молекули, що містить  $n$  електронів, хвильова функція називається ‘визначником Слейтера’ і набуває вигляду:

$$\Psi_{mol} = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \phi_1(1)\alpha(1) & \phi_1(1)\beta(1) & \phi_2(1)\alpha(1) & \phi_2(1)\alpha(1) & \cdots & \phi_{n/2}(1)\beta(1) & \phi_{n/2}(1)\beta(1) \\ \phi_1(2)\alpha(2) & \phi_1(2)\beta(2) & \phi_2(2)\alpha(2) & \phi_2(2)\alpha(2) & \cdots & \phi_{n/2}(2)\beta(2) & \phi_{n/2}(2)\beta(2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \cdots & \vdots & \vdots \\ \phi_1(n)\alpha(n) & \phi_1(n)\beta(n) & \phi_2(n)\alpha(n) & \phi_2(n)\alpha(n) & \cdots & \phi_{n/2}(1)\beta(1) & \phi_{n/2}(n)\beta(n) \end{vmatrix} \quad (16)$$

### 2.1.2.3. Основи *ab initio*

Для систем, що включають більше двох взаємодіючих частинок, рівняння Шредінгера не може бути розв’язане точно. Тому всі неемпіричні розрахунки для систем багатьох тіл (наприклад, молекули) включають деякий рівень наближення і, дійсно, деякий рівень емпіричної параметризації. Проте, неемпіричні методи для молекулярних розрахунків повинні задовільняти цілому ряду строгих критеріїв:

1. Розв’язки повинні бути чітко визначені та вказувати структуру і електронні стани молекули.
2. Потенційна енергія молекули повинна плавно і безперервно змінюватись щодо зміщень атомних ядер.
3. Модель не повинна містити ніякої упередженості (наприклад припущення, що хімічний зв’язок існує між двома атомами.)
4. Модель повинна бути ‘розмірно-узгодженою’, тобто розв’язки і пов’язані з ними помилки повинні масштабуватись пропорційно розміру молекули.
5. Модель повинна бути «варіаційною», тобто наближені розв’язки повинні забезпечити верхню межу «точності» енергії системи. Отже, наближений розв’язок з найменшою енергією представляє найближче узгодження до істинної хвильової функції в рамках обмежень методу.

## 2.1.2.4. Апроксимація

### 2.1.2.4.1. Нерелятивістський розв'язок

Типові неемпіричні методи електронної структури не залежать від часу, розв'язуючи лише просторову хвильову функцію  $\varphi(r)$ . Це наближення є розумним для більшості хімічних систем, але не підходить при розрахунках за участю великих атомів (перехідних металів, лантаноїдів і т.д.), чії внутрішні електрони мають швидкості, близькі до швидкості світла.

### 2.1.2.4.2. Наближення Борна-Оппенгеймера

Електрони в молекулах набагато легші, ніж ядра, і, отже, як правило, мають набагато вищі швидкості. Таким чином, в більшості випадків, можна припустити, що електрони миттєво реагують на ядерні зміщення. На практиці це означає, що молекулярний гамільтоніан може бути записаний в припущенні, що ядерні положення фіксовані (тобто нехтуючи термінами кінетичної енергії ядер):

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_{elec} + V = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_i^{electrons} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{k>j} \frac{q_j q_k}{|r_k - r_j|} \quad (17)$$

Більшість неемпіричних розрахунків розв'язують тільки електронну частину молекулярної хвильової функції, і, отже, не можуть пояснити системи, де електронні стани сильно зв'язані з ядерними коливаннями.

### 2.1.2.4.3. Наближення однієї частинки

Стандартні методи розрахунку електронної структури виражають повну хвильову функцію системи багатьох електронів як добуток одноелектронних хвильових функцій (рівняння 10). Це суть теорії Хартрі-Фока (ХФ), яка описує кожен електрон в молекулі, що рухається в середині електричного поля, створюваного іншими електронами і ядрами. У одночастинковій теорії, теорія ХФ систематично завищує енергії молекул, оскільки вона нехтує кореляційним рухом електронів в результаті кулонівських взаємодій.

#### 2.1.2.4.4. Лінійні комбінації атомних орбіталей (ЛКАО)

Незважаючи на те, що немає точного аналітичного розв'язку незалежного від часу молекулярного рівняння Шредінгера (рівняння 9) для систем, що містять більше одного електрона, наближені розв'язки можуть бути отримані з використанням стандартних чисельних методів. Підходом усіх неемпіричних методів є побудова повної хвильової функції на 'основі' набору математичних функцій, здатних відтворювати критичні властивості системи. Ізольована молекулярна орбіталь тоді може бути виражена у вигляді

$$\phi_i(r) = \sum_{\mu=1}^N c_{\mu i} \chi_{\mu}(r) \quad (18)$$

де  $\chi_{\mu}(r)$  є базисними функціями, а коефіцієнти  $c_{\mu i}$  є регульованими параметрами. Для молекулярної хвильової функції, електронні орбіталі атомів утворюють природний набір базисних функцій. Ці атомні орбіталі можуть, в свою чергу, бути представлені різними типами математичних функцій. Високоточний набір атомних орбіталей (орбіталі слейтерівського типу або STO) засновані на гідrogenних хвильових функціях, що мають вигляд

$$\chi_{STO}(r) \sim Ce^{-ar} \quad (19)$$

Експоненційні функції не дуже добре підходять для чисельних обчислень, тому більшість розрахунків електронної структури в STO наближенні є лінійною комбінацією функцій Гаусового типу,

$$\chi_{STO}(r) \sim \chi_{\mu} = \sum_{\nu} d_{\mu\nu} e^{-\alpha_{\nu} r^2} \quad (20)$$

де  $d_{\mu\nu}$  і  $\alpha_{\nu}$  є регульованими параметрами. Як видно з рис. 2.1, функції Гаусового типу забезпечують розумні STO наближення, за винятком дуже маленьких або дуже великих відстаней електрон-ядро.

Лінійні комбінації 'примітивних' Гаусових функцій називаються 'обмеженим' гаусіаном. Стандартні неемпіричні програмні пакети [136] пропонують набір базисних множин, що містять обмежені гаусіани, оптимізовані для відтворення хімії багатьох молекулярних систем.

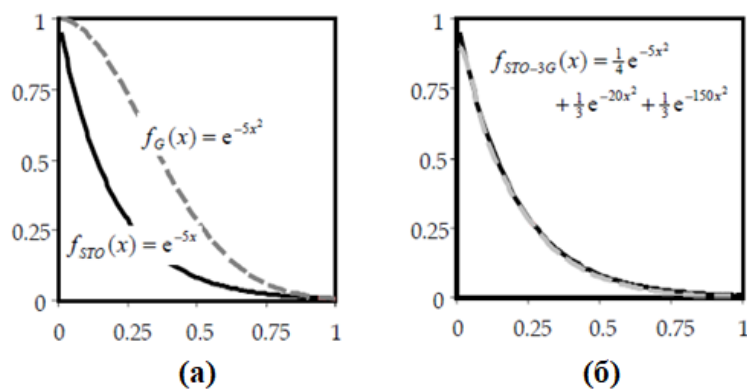


Рис. 2.1. Порівняння експоненціальної і Гаусової функцій (а).  
Порівняння тієї ж експоненціальної функції і суми трьох гаусових (б) [136].

### 2.1.2.5. Варіаційний принцип і рівняння Рутгаана-Холла.

Модель варіаційного принципу гарантує, що розв'язок власного значення енергії для будь-якої наближеної хвильової функції завжди більший енергії, одержуваної з використанням точної хвильової функції. Звідси випливає, що безліч коефіцієнтів, які мінімізують енергію в результаті хвильової функції, дадуть найкраще наближення до точності хвильової функції з обраного базового набору.

Варіаційне обмеження призводить до набору алгебраїчних рівнянь (Рутгаана-Холла) для  $c_{\mu i}$ , виражених в матричній формі, як

$$FC = SC\varepsilon \quad (21)$$

де:  $C$  – матричний коефіцієнт розкладання МО;  $F$  – матриця Фока, яка є сумою енергії одного електрона в полі «голих» атомних ядер і умови, що описує електрон-електронне відштовхування в усередненому полі електронної щільності;  $S$  – матриця, яка описує перекриття молекулярних орбіталей;  $\varepsilon$  – діагональна матриця, що містить одноелектронні енергії кожної молекулярної орбіталі  $\chi_{\mu}$ .

Оскільки умови в межах матриці Фока  $F$  залежать від щільності електронів, що, в свою чергу, залежать від молекулярної хвильової функції, яка визначається матрицею МО коефіцієнтів розкладання  $C$ , рівняння Рутгаана-Холла мають нелінійний характер, і повинні бути розв'язані за допомогою

ітераційної процедури, що називається методом 'Гартрі поля' (SCF). При збіжності методу SCF, мінімальна енергія МО створює електричне поле, яке генерує ті ж орбіталі (отже, самоузгодженість).

### 2.1.3. Основні базиси

Загалом, базис являє собою набір математичних функцій, які використовуються для розв'язку диференціальних рівнянь. У квантово-хімічних розрахунках, термін базисний набір застосовується до набору обмежених гаусіанів, що представляють атомні орбіталі, які оптимізовані для того, щоб відтворити бажані хімічні властивості системи.

Стандартні *ab initio* програми зазвичай надають вибір базисних наборів, які розрізняються як за розміром, так і їх описом електронів на різних атомних орбіталах. Великі базиси включають в себе все більший і більший діапазон базисних функцій. Отже, величезні базисні набори краще наближають до вірної молекулярної хвильової функції, але вимагають, відповідно, більше ресурсів комп'ютера. В якості альтернативи застосовують точні хвильові функції, що можуть бути отримані з різних обробок електронів в атомах. Для прикладу, молекули, що містять великі атоми ( $Z > 30$ ) часто моделюють з використанням базисних наборів, які включають наближені методи обробки електронів внутрішніх оболонок, що пояснюють релятивістські явища.

Мінімальні базиси містять мінімальну кількість АО базисних функцій, необхідних для опису кожного атома (наприклад,  $1s$  для H і He;  $1s, 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$  для елементів від Li до Ne). Прикладом мінімального базису є STO-3G, який використовує три функції гаусівського типу (3G) на основі функції для апроксимації атомних орбіталей типу Слейтера (рис. 2.1б). Хоча, мінімальні базиси не рекомендуються для послідовних і точних прогнозів молекулярних енергій, їх простота структури є досить гарним інструментом для візуалізації якісних аспектів хімічного зв'язку.



### 2.1.4. Електронна кореляція

Теорія ХФ є одночастинковим наближенням, і, отже, не може адекватно описувати кореляційний рух електронів, який відбувається через електрон-електронну взаємодію. Нехтування електронною кореляцією є причиною систематичних помилок, таких як ХФ заниження довжин зв'язків і завищення частот коливань. Розрахунки додані до теорії HF-SCF, щоб виправити ці помилки, називаються ‘електронні кореляції’ або ‘пост-ХФ’ методи. Існують три основні типи електронної кореляції: методи конфігураційної взаємодії (CI), теорії збурень Міллера-Плессета (МП) і теорії функціонала густини (DFT).

#### 2.1.4.1. Конфігураційна взаємодія

Теорія ХФ є одночастинковим наближенням, тому, вона може описувати тільки одну електронну конфігурацію в молекулі. Це наближення має настільки обмежувальний характер, що теорія ХФ не може передбачити дисоціації найпростішої молекули, димеру водню, в своїх нейтральних атомних компонентах. Проте, правильна поведінка дисоціації відновлюється, коли додаткові зміни, що характерні для електронно-збуджених станів, додаються до хвильової функції. Методи налаштування-взаємодії включають збуджені стани конфігурацій в хвильову функцію шляхом побудови нових детермінант з вихідного ХФ визначника. Нові детермінанти створюються шляхом заміни одної або більше зайнятих орбіталей з незайнятими (віртуальними) орбіталями вищої енергії. Кількість замін в детермінант визначає ступінь CI. Наприклад, єдина заміна (CIS) включає одну пару зайнятих і віртуальних орбіталей,

$$\begin{aligned}\Psi_{HF} &= |\phi_1, \dots, \phi_j, \dots, \phi_{HOMO}, \phi_{LUMO}, \dots, \phi_i, \dots, \phi_n| \rightarrow \\ \Psi_{CIS} &= |\phi_1, \dots, \phi_i, \dots, \phi_{HOMO}, \phi_{LUMO}, \dots, \phi_j, \dots, \phi_n|\end{aligned}\quad (22)$$

і є еквівалентною одноелектронному збудженню. Розрахунки вищого порядку включають CID (подвійні підстановки), які генерують детермінанти, де дві орбітальні пари переключаються; CISD, який додає одно- і дворазово заміщені визначники; і CISD(T), з одно-, дво- і тримісним збудженням. Теоретична межа цього розширення – обчислення повної CI, утворює молекулярну хвильову

функцію у вигляді лінійної комбінації ХФ детермінанта і всіх можливих заміщених детермінант:

$$\Psi_{full-CI} = a_0 \Psi_{HF} + \sum_{n>0} a_n \Psi_{S,D,T,\dots} \quad (23)$$

де коефіцієнти  $a_i$  визначаються шляхом мінімізації енергії від загальної хвильової функції. Повна СІ забезпечує найбільш повну нерелятивістську обробку, що можлива для молекулярної системи. Проте, це надзвичайно комп'ютер-місткісно, і як правило, неможливо здійснити для всіх, крім найпростіших молекул, що описуються малими базисними наборами.

#### 2.1.4.2. Теорія збурень Міллера-Плессет

Для типових молекул велика частина енергії основного стану виникає за рахунок ХФ одноелектронних внесків. Теорія збурень Міллера-Плессет (МП) передбачає, що ефекти електронної кореляції незначні і можуть бути описані малими поправками (збуреннями) в ХФ розчині. По суті, методи МП приймають істинний молекулярний гамільтоніан (рівняння 9), який можна розділити на дві частини:

$$\hat{H}_{mol} = \hat{H}_{one-e} + \lambda \hat{P}_{many-e} \quad (24)$$

де  $\hat{H}_{one-e}$  – одноелектронний внесок енергії, що може бути розрахований точно за допомогою HF-SCF, і  $P_{many-e}$  представляє вклади, обумовлені електронною кореляцією. Коефіцієнт  $\lambda$  використовується для генерування потужної серії розкладання енергії і молекулярної хвильової функції:

$$E_{mol} = E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \quad (25)$$

$$\Psi_{mol} = \psi^{(0)} + \lambda \psi^{(1)} + \lambda^2 \psi^{(2)} + \lambda^3 \psi^{(3)} + \dots \quad (26)$$

Ці серії потім замінені знову в молекулярному рівнянні Шредінгера з модифікованим гамільтоніаном (рівняння 24), і кожен член оцінюється поступово. Перші два члена енергії являють собою енергію ХФ

$$E_{HF} = E^{(0)} + E^{(1)} \quad (27)$$

і використовуються для оцінки  $\varphi^{(1)}$ , який складається з лінійної комбінації заміщених детермінантів

$$\Psi^{(1)} = \sum_n b_n \Psi_{S,D,T,\dots} \quad (28)$$

з коефіцієнтами  $b_i$ , які обернено пропорційні різниці енергій між основним станом і зв'язаними з ним збуреними станами. Тобто, заміщені хвильові функції, які близькі за енергетичними станами, здійснюють значні вклади в розширення збурень. Поправка першого порядку до хвильової функції  $\psi^{(1)}$  використовується для обчислення поправки другого порядку до повної енергії  $E^{(2)}$ , і так далі, аж доки бажаний порядок корекції не буде досягнутий. Оскільки терм другого порядку енергії  $E^{(2)}$  є поправкою першого порядку до енергії ХФ, позначення починається з MP2, і продовжується з MP3, MP4, MP5, і так далі.

### 2.1.4.3. Теорія функціонала густини

Моделі DFT електронної кореляції оперують поняттям функціоналу електронної густини  $\rho$ . Функціонал зайнятих даними DFT методами розділяє електронну енергію за допомогою рівнянь Кона-Шема [137,138] на кілька термів

$$E = E^T + E^V + E^J + E^{XC} \quad (29)$$

де  $E^T$  це терм кінетичної енергії (що виникає у зв'язку з рухом електронів),  $E^V$  - член потенційної енергії, який включає в себе ядро-електрон і ядро-ядерні взаємодії,  $E^J$  - терм електрон-електронного відштовхування і  $E^{XC}$  - терм електронної кореляції. Всі члени, крім ядерно-ядерних відштовхувань, є функціями електронної щільності. Терм  $E^T + E^V + E^J$  є класичною енергією розподілу електронів, в той час як  $E^{XC}$  є квантово-механічною енергією обміну, на частку якого припадає спін електрона, а також динамічну енергію кореляції в зв'язку з узгодженим рухом окремих електронів. Чисті DFT методи розрахунку  $E^{XC}$  шляхом спарювання обміну функціоналу з кореляцією функціоналу визначають вибір комбінації. Наприклад, BLYP функціонал поєднує в собі Беке градієнт скоригованого обміну функціональної кореляції з градієнтною корекцією функціоналу Лі, Янга і Парра [139].

DFT розрахунки діляться на три основні категорії: наближення локальної щільності (LDA), узагальнені наближення градієнта (GGA), і 'гібридні'

комбінації DFT і ХФ термів. LDA обмінні і кореляційні функціонали містять тільки терми, пов'язані з електронною густиною – підхід, який працює для деяких «сипучих» матеріалів, але не в змозі точно передбачити властивості в окремих молекулах. GGA ('нелокалізовані') функціонали містять терми, які залежать від щільності електронів і градієнтів щільності.

Градієнтно коригований метод функціонала густини BLYP здатний передбачати енергію внутрішньомолекулярного зв'язку дисоціації з точністю до декількох кДж/моль [140]. Проте, узагальнене наближення градієнта сильно занижує активації бар'єрів для деяких реакцій через нехтування кулонівською 'самовзаємодією' електронів [141]. Ця проблема усунена гібридними методами, які поєднують в собі поправки Хартрі-Фока самовзаємодії з щільністю функціоналу обміну і кореляції. Прикладами гібридних методів є B3LYP і B3PW91, де B3 – трипараметричний гібрид функціоналу Бекке [142], в той час як 'PW91' і 'LYP' градієнтно-скориговані кореляційні функціонали Педью і Ванга [143-144] і Лі, Янга і Парра.

#### 2.1.4.4. Обмеження для пост-ХФ методів

Хоча пост-SCF обробка повинна поліпшити теорію ХФ, кожен з цих методів зачіпає щонайменше один з основних критеріїв, що визначають методологію *ab initio*. Вкорочені розрахунки CI (тобто, щось менше, ніж повна конфігураційна взаємодія) не відповідні за розміром, тому порівняльні дослідження CI повинні включати поправки [131]. Теорія збурень МП не є варіаційним методом, і, як така, не забезпечує верхню межу молекулярної енергії [145]. Нарешті, для DFT характерна та особливість, що точна функціональна залежність  $E^{XC}$  від щільності електронів невідома і має бути наближена у припущенні, що  $\rho$  має певні властивості (наприклад, веде себе як однорідний електронний газ). DFT розрахунки збудженого стану, які вимагають застосування теорії лінійного відгуку, до сих пір обмежуються атомними системами [146]. Ці застереження служать нагадуванням про те, що, хоча неемпіричні методи здатні утворювати передбачення, близькі до

експериментальних результатів, багато з наближень, які використовуються в квантово-хімічних розрахунках можуть бути реалізовані повністю нефізично. Таким чином, навіть найскладніші *ab initio* пакети програмного забезпечення не повинні розглядатися просто як ‘чорні скриньки’.

Виходячи з цих міркувань, результати будь-яких МО-розрахунків матеріалів повинні підлягати ретельній перевірці. Однак DFT передбачення енергії хімічних реакцій слід розглядати як якісно правильні.

### 2.1.5. Розрахунки відкритої оболонки і спін розклад

Крім міркувань описаних вище, в розрахунках молекулярних орбіталей необхідно враховувати обробку електронного спіна - тобто, чи буде молекула описана з використанням моделі ‘відкритої оболонки’ або ‘закритої оболонки’.

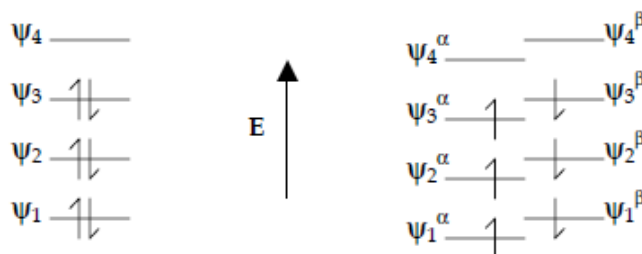


Рис. 2.2. Розрахунок електронного розподілу в закритій і відкритій оболонці [146].

Більшість молекул мають синглетні електронні основні стани (нульовий сумарний спін електронів): вони містять парне число електронів, які можуть бути віднесені до орбіталей в парах з протилежними спінами. Модель ХФ розрахунків, в яких пара електронів згадується як ‘спін-обмежена замкнута оболонка’, є достатньою для обробки більшості типів хімічних систем. Тим не менш, є кілька випадків, які вимагають явного розгляду непарних електронів, і краще описуються необмеженою моделлю відкритої оболонки, які генерують окремі МО спін-вгору ( $\alpha$ ) і спін-вниз ( $\beta$ ) електронів. Спін-необмежені розрахунки використовуються для: молекул з непарним числом електронів (наприклад, деяких іонів і радикалів); збуджених станів; молекул з триплетним або вищим спіном основних станів (наприклад,  $O_2$ ); процесів, які ділять пари

електронів (наприклад, дисоціація); делокалізованих орбіталей для резонансних систем.

Спін-хвильові функції без обмежень не є власними функціями оператора спіна ( $\hat{S}^2$ ), і, отже, “страждають” від перемішування між спіновими станами. У більшості систем з відкритими оболонками, розкладом спіна можна знехтувати; наприклад, для молекул, де розклад делокалізованих неспарених електронів, може бути досить значним, особливо з вищого спінового стану.

Ефекти спінового розкладу можуть бути значними, хоча ступінь спінового розкладу зменшується зі збільшенням розміру базового набору. Розклад спіну є причиною поганих прогнозів геометрії молекул [147] і частот коливань [148]. Ефекти спінового розкладу особливо суттєві, коли зайняті і незайняті орбіталі майже вироджені. Це може виникати, наприклад, коли зв'язки напружені до межі дисоціації, а також коли поділ між зв'язуючими і антизв'язуючими орбіталями наближається до нуля, генеруючи хвильову функцію, яка містить рівну суміш синглетного та триплетного станів. Іншим прикладом може служити етиленове кручення, де  $\pi$  і  $\pi^*$  орбіталі стають еквівалентними по симетрії в перехідному стані для обертання навколо подвійного зв'язку [149].

Більш бажано видалити спін-розклад, ніж ігнорувати його, проте, спін-анігіляції виходять за рамки простих пост-ХФ методів. Відкрито-оболонкові ХФ хвильові функції ефективно вносять деяку електронну кореляцію, так як використання різних орбіталей для кожного електрона дозволяє просторово віддалити  $\alpha$  і  $\beta$  електрони один від одного. Отже, більш прості поправки кореляції (MP2 і CIS) в цілому не поліпшують спін-розклад ХФ хвильових функцій [150]. Функціональні методи густини також з'являються, щоб спростити вказаний вище розклад. Бейкер, Шайнер і Андзельм [151] зауважили, що ‘чисто’ необмежена хвильова функція Конна-Шемма демонструє значно менший спін-розклад, ніж аналоги ХФ, і прийшли до висновку, що спін-розклад виникає, в основному, через використання детермінанта Слейтера в теорії ХФ. Тому, якщо спін-розклад є фактором при функціоналі густини, слід уникати гібридних методів, які включають в себе обмін ХФ [152].

## 2.2. Експериментальні методи дослідження електронної будови твердого тіла

### 2.2.1. Фізичні основи методу РФС

Рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФС) заснована на явищі фотоефекту з використанням монохроматичного рентгенівського випромінювання і дозволяє визначати енергії електронних рівнів на основі вимірювань кінетичних енергій фотоелектронів. Розподіл фотоелектронів по кінетичних енергіях є фотоелектронним спектром. Спектри рентгенівської фотоемісії дають цінну інформацію про природу хімічного зв'язку досліджуваних елементів і сполук. Інтенсивність фотоелектронних ліній в спектрі відображає густину зайнятих електронних станів в приповерхневому шарі.

В результаті взаємодії з бомбардуючим квантом енергії  $h\nu$  в одній з внутрішніх або зовнішніх оболонках атому чи молекули утворюється електронна вакансія («дірка»), а поза системою з'являється вибитий електрон. Закон збереження енергії, в випадку фотоефекту, описується рівнянням Енштейна, отриманим ним у 1905 році:

$$h\nu = E_{зв.} + E_{кін.} + E_{від.} \quad (30)$$

де  $h\nu$  – енергія кванта,  $E_{зв.}$  – енергія зв'язку внутрішнього або валентного електрона в атомі,  $E_{кін.}$  – кінетична енергія фотоелектрона після іонізації,  $E_{від.}$  – енергія віддачі при емісії електрона. При  $h\nu \sim 1500$  еВ,  $E_{від.} < 0,1$  еВ і нею можна знехтувати [153].

Таким чином, після вимірювання  $E_{кін.}$  за значенням різниці енергій ( $h\nu - E_{кін.}$ ) легко знайти енергію зв'язку (чи іонізації) електрона ( $E_{зв.}^e$ ) на даному енергетичному рівні відносно рівня вакууму. Для молекул в газовій фазі :

$$h\nu = E_{зв.}^e + E_{кін.} \quad (31)$$

Кожний хімічний елемент при будь-якому  $Z$  має свій специфічний набір значень енергій зв'язку для внутрішніх електронів, по яких можна його ідентифікувати і говорити про елементний склад зразка.

За допомогою РФС можна досліджувати без руйнування зразка поверхню твердих тіл, адсорбовані на ній молекули, поверхневі процеси (корозія, адсорбція, каталіз і т.п.). Глибина виходу фотоелектронів зі зразка складає не більше 5 нм (50 Å) або 10-15 моношарів атомів, тому метод РФС чутливий тільки до поверхневого шару [153, 154]. Важливо, щоб зразок не був покритий чужорідною плівкою. На основі залежності енергії зв'язку від ефективного заряду, ступеня окислення і характеру хімічного зв'язку досліджуваного атома з сусідніми атомами можна вивчати електронні і геометричні характеристики хімічних сполук.

В РФС спектрі представлена інформація про фотоелектрони вибиті як з внутрішніх, так і з валентних рівнів атомів. Проте, в РФС валентна зона має слабо виражену структуру [155], через низький коефіцієнт орбітального моменту стану.

Ідентифікація часто полегшується тим, що для атомних орбіталей з ненульовим орбітальним кутовим моментом характерне спін-орбітальне розщеплення (дублети).

Виявлення тонких деталей в зміні електронної структури проводиться вимірюванням хімічних зсувів (хімзсувів) рівнів електронних оболонок, обумовлених зміною щільності станів в енергетичних зонах.

Аналіз значень енергій зв'язку для ряду матеріалів показує, що експериментальні і теоретичні значення  $E_{зв.}$  (власної енергії електрона в атомі в наближенні Хартрі-Фока) не співпадають. Різниця пояснюється релаксацією атома при формуванні «дірки» у внутрішній оболонці [156].

Кількісний аналіз складу поверхні заснований на прямій пропорційності інтенсивності фотоелектронних ліній і поверхневої концентрації відповідного досліджуваного елемента.

Структура РФС-спектру, крім серії піків внутрішніх рівнів, включає в себе:

- спектр вторинних електронів, збуджених електронним ударом;



- піки багатократних плазмонних втрат – збудження мод колективних коливань електронів провідності;
- іонізаційні втрати;
- «хвіст» характеристичних втрат електронів;
- Оже-серії;
- валентні рівні;
- фонові сходинки;
- сателіти “*shake-up*” і “*shake-off*” як один з варіантів прояву енергії релаксації, хімічно зсунуті піки (тонка структура).

Необхідно зауважити, що всі отримані РФС-дані відносяться до кінцевого відрелаксованого і екранованого стану іона в твердому тілі.

Існує дві причини за якими електронні спектрометри, що застосовуються для аналізу поверхні, повинні працювати в умовах високого вакууму. Перш за все, фотоелектрони, які «виходять» зі зразка, повинні зустріти на своєму шляху до аналізатора якомога менше молекул газу, щоб не зазнати розсіювання і не бути втраченими для аналізу. Іншими словами, довжина вільного пробігу електронів повинна бути більшою за розміри спектрометра. Ця вимога сама по собі не накладає строгих обмежень на робочий вакуум, так як вона задовольняється вже при тиску  $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  мм рт.ст. Більш жорсткі вимоги до вакууму висувуються з іншої причини. Оскільки метод РФС дуже чутливий до стану поверхні, то в процесі експерименту необхідно підтримувати чистоту поверхні, тобто швидкість десорбції з поверхні зразків повинна перевищувати, або бути порівняною, зі швидкістю адсорбції на поверхні інших забруднень. Для цього необхідний вакуум близько  $10^{-10}$  мм рт.ст., оскільки в іншому випадку поверхня буде забруднена залишковими газами. Оцінки показують, що при вакуумі  $7,5 \times 10^{-9}$  мм рт.ст. молекули кисню при коефіцієнті прилипання до твердої поверхні, що дорівнює 1, покривають поверхню мономолекулярним шаром за 50 хв. Оскільки цей час обернено пропорційний тиску, то при вакуумі  $7,5 \times 10^{-8}$  мм рт.ст. мономолекулярний шар кисню утворюється вже за 5 хвилин,

що співмірно запису спектра. І, нарешті, саме рентгенівське джерело повинне працювати у вакуумі.

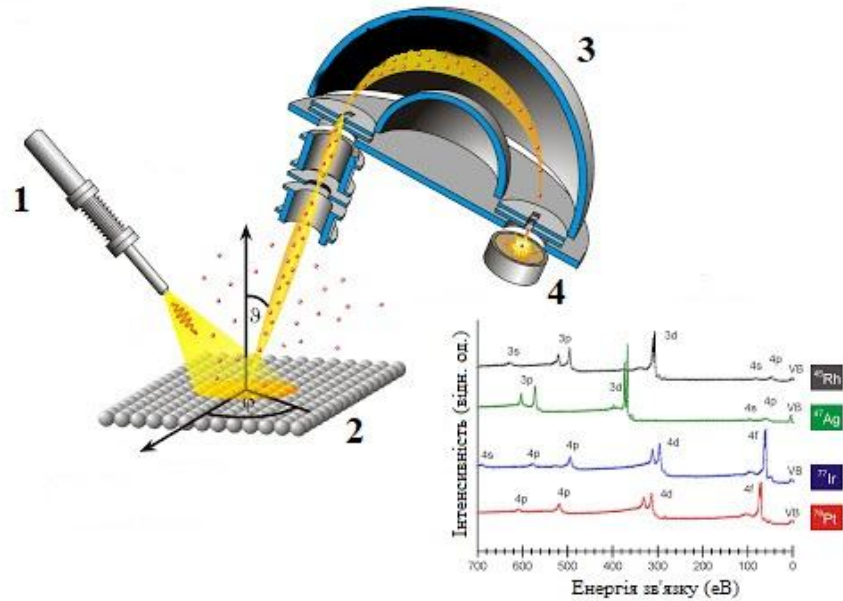


Рис. 2.3. Схема рентгенівського електронного спектрометра:

1 – джерело рентгенівського випромінювання; 2 – зразок; 3 – аналізатор;

4 – детектор електронів; а також приклад РФС-спектру.

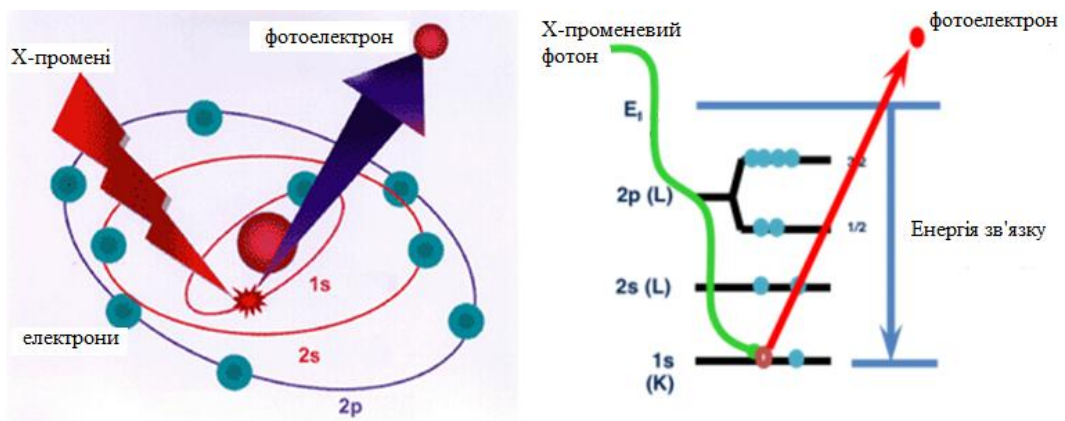


Рис. 2.4. Схематичне пояснення РФС

Джерелом рентгенівського випромінювання, що використовується в РФС, є характеристичне  $K\alpha$ -випромінювання Al і Mg. Воно дає найвужчі  $K\alpha$ -лінії рентгенівського випромінювання (0,9 еВ для Al і 0,8 еВ для Mg).  $K\alpha$ -випромінювання збуджується в результаті переходу, при якому K-вакансія заповнюється електроном з L-оболонки.

Крім рентгенівського  $K\alpha$ -випромінювання, успішно використовується L- і M-випромінювання, незважаючи на складність даних спектрів. У якості джерел

збудження РФС-спектрів застосування знайшли також М $\zeta$ -лінія цирконію і М $\zeta$ -лінія ітрію.

Метод РФС дозволяє досліджувати і визначати в хімічній сполуці всі елементи, крім водню і гелію, в будь-якому агрегатному стані. Зазвичай експеримент проводять з твердими речовинами в вигляді пластин або порошків. Для легких зразків або рідин застосовують їх замороження.

Для вимірювання енергії електронів, емітованих або розсіяних з поверхні, застосовують енергоаналізатор. У РФС використовуються два основні типи: аналізатор типу «циліндричне дзеркало» (АЦЗ) і концентричний напівсферичний аналізатор (НСА). Обидва вони диспергують (розділяють або відхиляють) електрони по енергіях під впливом електростатичного поля таким чином, що при заданому значенні поля вимірюються лише енергії, що лежать у вузькому інтервалі.

Як детектори для рахунку електронів зазвичай використовуються каналні або вторинні електронні помножувачі (типу ВЕУ-6). Найкращим методом реєстрації є використання багатоканальних помножувачів. У них рахунок електронів йде по багатьох каналах, що відповідає різним значенням енергії зв'язку.

### 2.2.2. Рентгенівська емісійна спектроскопія (РЕС)

Властивості матеріалів формуються енергетичними умовами, які виникають при тих чи інших впливах на матеріал різноманітних факторів, котрі, в свою чергу, спричиняють особливості міжатомної взаємодії. Найбільш відомими з них є тиск, температура, електромагнітні поля та широко досліджувані в останні роки впливи розмірів наночастинок [157]. Прояв властивостей в рівноважних станах відповідає мінімумам у залежностях вільної енергії від параметрів, що їх визначають. Оскільки

$$F=U-TS \quad (32)$$

де  $U$  – повна енергія, то вільна енергія істотно залежить від величини зонної енергії

$$\varepsilon = \int_{E_o}^{E_f} N(E) E dE \quad (33)$$

яка становить 70-80 % від повної енергії. Тут  $E_o$  і  $E_f$  це, відповідно, енергія дна валентної зони та енергія Фермі,  $N(E)$  – щільність електронних станів у валентній смузі, а  $E$  – енергія зв'язку валентних електронів у кристалі.

Щільність станів – це густина енергетичних рівнів електронів у точці валентної смуги з енергією  $E$ . Тому, чим більша густина енергетичних рівнів в околі певної енергії  $E$ , тим більше буде реєструватись електронів з такими енергіями зв'язку при їх емісії з валентної смуги.

Крім того, електрони можуть переходити з вищих енергетичних рівнів, якими є рівні в валентній зоні, на вакантні нижчі, внутрішні рівні, які заселяють внутрішні електрони атомів, що входять до складу матеріалу (рис. 2.5).

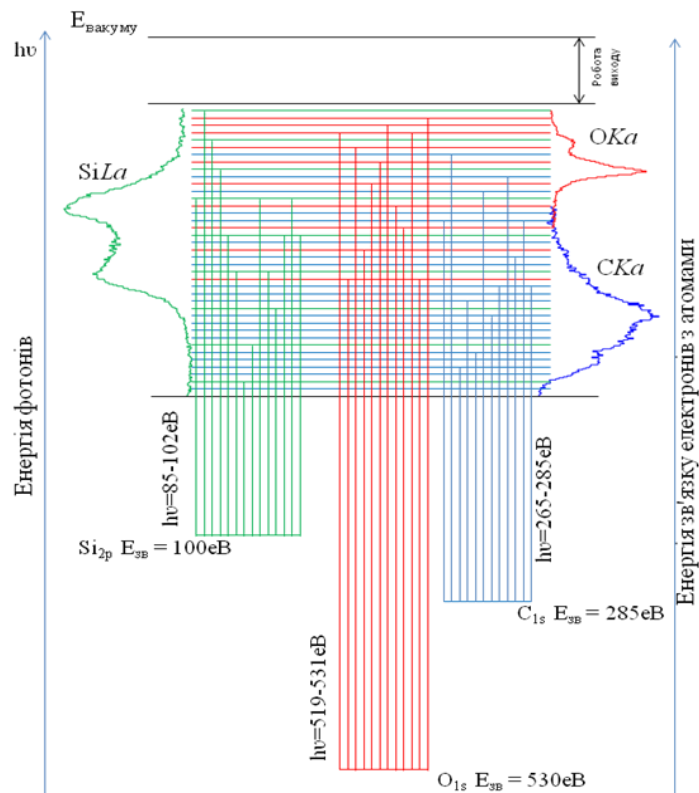


Рис. 2.5. Схема переходу електронів із валентної смуги на внутрішні вакантні рівні атомів, що входять до складу матеріалу [157].

Внаслідок переходу електронів з вищих електронних енергетичних рівнів на нижчі, внутрішні, їх енергія зменшується. А згідно з законом збереження

енергії різниця в енергетичних станах випромінюється у вигляді рентгенівських квантів

$$h\nu = E_{евз} - E_{евр} \quad (34)$$

де  $h\nu$  – енергія рентгенівського кванта,  $E_{евз}$  – енергія електрона в валентній смузі, і  $E_{евр}$  – енергія внутрішнього вакантного електронного рівня.

Розподіл інтенсивності рентгенівських квантів повинен відображати щільність енергетичних станів певної симетрії, то

$$I(E) = P(E)N(E) \quad (35)$$

де  $I(E)$  – інтенсивність випромінювання рентгенівської емісійної смуги;  $P(E)$  – імовірність переходу електронів із станів у валентній смузі на вакантний рівень внутрішніх електронів;  $N_l(E)$  – щільність розподілу валентних електронних станів симетрій з орбітальним моментом імпульсу  $l$ , який задовольняє правила відбору. Враховуючи, що імовірність переходу електронів з квантовим числом  $l$  практично не залежить від енергії  $E$  по усій енергетичній ширині валентної зони, можна записати, що  $I(E) \sim N(E)$ .

### Отримання рентгенівського емісійного випромінювання та розкладання його в спектр

Для отримання рентгенівського випромінювання необхідно привести атоми кристалу в такі збуджені стани, щоб електрони з внутрішніх рівнів були видалені за межі атомів у вакуум або в зону провідності (рис. 2.6).

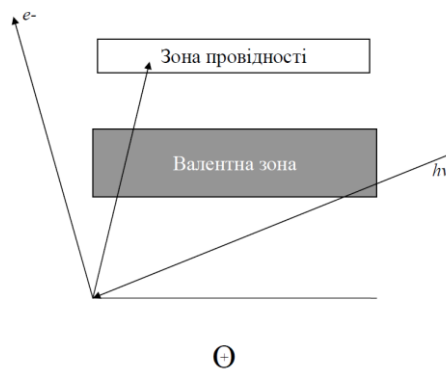


Рис. 2.6. Схема збудження атома та іонізації внутрішнього електронного рівня шляхом опромінення атома високоенергетичним електроном або фотоном [157].

Для цього на досліджуваній кристал чи інший матеріал необхідно направити прискорений в високовольтному електричному полі (рис. 2.7) пучок електронів або рентгенівських фотонів, енергія  $h\nu$  яких більша ніж енергія зв'язку з ядром електрона на внутрішньому рівні, в якому створюється вакансія.

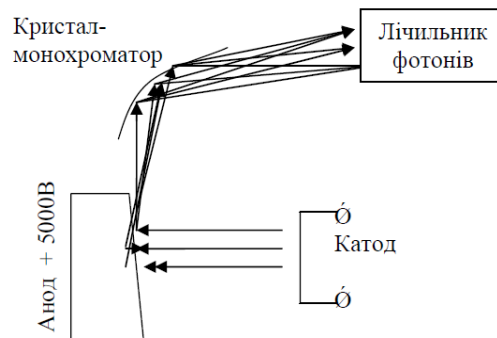


Рис. 2.7 Схема отримання і розкладання рентгенівських променів в спектр по енергіях фотонів (по довжинах хвиль фотонів) [157].

При бомбардуванні високоенергетичними електронами або фотонами зразка атоми випромінюють рентгенівські кванти з різними енергіями (довжинами хвиль), так як при цьому утворюються електронні вакансії на внутрішніх енергетичних рівнях різних оболонок і відбуваються переходи електронів між рівнями. Тому для визначення енергетичного розподілу фотонів, необхідно розкласти отримане випромінювання в спектр по енергіях (довжинах хвиль). Відомо, що при попаданні рентгенівського випромінювання на кристал воно дифрагує так, що фотони з різними довжинами хвиль відбиваються від його паралельних атомних площин під різними кутами згідно рівняння Вульфа-Брегга:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (36)$$

де  $\lambda$  – довжина хвилі фотона,  $d$  – відстань між атомними площинами, на які падає випромінювання,  $\theta$  – кут, під яким відбивається фотон від атомних площин,  $n$  – порядок дифракції фотонів.

Переміщаючи лічильник фотонів по кутах  $\theta$ , вимірюють кількість фотонів з даною довжиною хвилі (енергією) за одиницю часу (1 с), яку називають інтенсивністю емісійного випромінювання.

### 2.2.3. Раманівська спектроскопія (комбінаційне розсіяння світла)

#### 2.2.3.1. Класичне пояснення комбінаційного розсіяння

В 1926 році в Москві Г.С. Ландсбергом та Л. І. Мандельштамом були початі дослідження по розсіянню світла в конденсованому середовищі. В 1928 році індійські фізики Ч. Раман та К. Крішнан проводили аналогічні дослідження по вивченню розсіяння світла в рідинах. Вони прийшли до висновку, що якщо опромінювати будь-яку речовину за допомогою джерела світла, який випромінює одну чи декілька інтенсивних спектральних ліній, то в спектрах розсіяного молекулами речовини світла окрім спектральних ліній джерела містяться лінії, які мають зміщення частоти порівняно зі збуджуючими лініями:  $\omega' = \omega_0 \pm \Omega$  ( $\omega_0$  – частота змушуючого випромінювання,  $\omega'$  – частота розсіяного світла). Таке явище в подальшому було названо Раман-ефектом. Закріпилася і інша назва – комбінаційне розсіяння світла (КР). За відкриття цього явища в 1930 році Ч. Раман був удостоєний Нобелівської премії [158].

Раманівська спектроскопія має дві області застосування. Оскільки число ліній, розташування та інтенсивність зміщених ліній є характеристичною властивістю розсіюючої речовини, то цей метод використовують для аналізу хімічного складу органічних та неорганічних речовин. А також, оскільки положення ліній комбінаційного розсіяння пов'язане з будовою молекул, то цей метод використовують для вивчення структури молекул [158].

Класичне пояснення виникнення Раман-ефекту засноване на впливі коливання молекул на їхній дипольний момент. Нехай поле монохроматичної електромагнітної хвилі, що проходить через середовище, змінюється за законом

$$E = E_0 \sin \omega_0 t \quad (37)$$

Така хвиля своїм електричним полем наводить у молекулі дипольний момент

$$P = \alpha E_0 \sin \omega_0 t \quad (38)$$

де  $\alpha$  – поляризованість молекули. Атоми гармонічно коливаються в молекулі з деякою частотою  $\Omega$  і змінюють  $\alpha$ :

$$\alpha = \alpha_0 + \beta \sin \Omega t \quad (39)$$

Відповідно змінюється дипольний момент

$$P = (\alpha_0 + \beta \sin \Omega t) E_0 \sin \omega_0 t = \alpha_0 E_0 \sin \omega_0 t + \frac{1}{2} \beta E_0 [\cos(\omega_0 - \Omega)t - \cos(\omega_0 + \Omega)t] \quad (40)$$

який утворює вторинні хвилі. Таким чином, у розсіяних променях крім світла, що падає (збуджуюче світло) з частотою  $\omega_0$  виникають додаткові складові: стоксова з частотою  $\omega_0 - \Omega$  та антистоксова з частотою  $\omega_0 + \Omega$ . Додаткових складових виникає стільки, скільки існує частот коливального спектра, за які відповідають коливальні ступені вільності ( $3N - 3 - R$ ), де  $N$  – кількість атомів в молекулі,  $3$  – кількість поступальних ступенів вільності,  $R$  – кількість обертальних ступенів вільності. Незважаючи на простоту і привабливість такого пояснення явища Раман-ефекту, воно не спроможне пояснити залежність інтенсивності розсіяння від температури [158].

### 2.2.3.2. Квантове пояснення комбінаційного розсіяння світла

Квантове пояснення засноване на тому, що первинна світлова хвиля збуджує в речовині, яка розсіює, віртуальні енергетичні рівні молекул або кристалів, для яких на деякий час не виконується закон збереження енергії. Якщо після цього відбувається перехід на основний рівень молекули, то має місце релеївське розсіяння світла з частотою  $\omega_0$  хвилі, що падає. Якщо перехід із віртуального збудженого рівня відбувається на коливально-електронний рівень з енергією коливального руху  $\hbar\Omega$ , то випромінюється квант з енергією  $\hbar\omega_s = \hbar\omega_0 - \hbar\Omega$ , тобто випромінюється одна із спектральних ліній стоксової області розсіяння. Також можливий перехід із коливально-електронного рівня молекули на віртуальний збуджений рівень, а з віртуального збудженого рівня на основний рівень. Тоді випромінюється квант з енергією  $\hbar\omega_{as} = \hbar\omega_0 + \hbar\Omega$  і утворюється одна з антистоксових компонент. Описаний механізм енергетичних переходів зображено на рис. 2.8 [158].



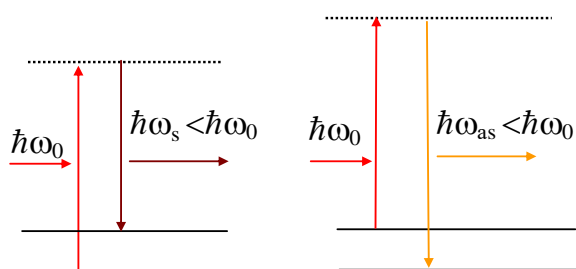


Рис. 2.8. Схема-модель виникнення компонент КР:  
а – стоксової; б – антистоксової [158].

Стоксова і антистоксова компоненти симетричні відносно частоти збуджуючого світла. При нормальних умовах антистоксова компонента має набагато слабшу інтенсивність ніж стоксова, оскільки антистоксове випромінювання визначається молекулами, що знаходяться в збудженому стані.

Надзвичайно важливим є те, що частотні зсуви  $\Omega$  в розсіяному світлі характерні для даної речовини і повністю визначається атомною будовою молекул [158].

### 2.2.3.3. Комбінаційне розсіяння світла як метод вивчення речовини

Раманівська спектроскопія є надпотужним аналітичним методом і посідає чільне місце серед інших відомих методів аналізу складу речовини та вивчення будови складних молекул. За допомогою спектрів КР можна вимірювати частоти власних коливань молекул та кристалів. Це відкриває широкі можливості для ідентифікації речовин і дослідження змін в них під дією зовнішніх впливів. Наведемо декілька прикладів. Одна й та ж сама речовина може мати декілька модифікацій, наприклад вуглець буває в формі графіту, алмазу, аморфної фази. Хімічний чи спектральний аналізи не дають можливості розрізнити ці фази, але спектри КР для них будуть різні, оскільки для комбінаційного розсіяння важливий не лише хімічний склад речовини, але і її структура. За допомогою КР можна вивчати процеси плавлення кристалів і кристалізації рідин, досліджувати хімічні реакції в розчинах, фіксувати появу на поверхні твердих тіл тонких плівок і характеризувати їх структуру тощо. Зміна температури, тиску й інших зовнішніх факторів, що веде до зміни симетрії

гратки деяких кристалів, звичайно, призводить до зміни її коливального спектру. КР є чутливим інструментом для аналізу цих перетворень [158].

### 2.3. Методи вирощування кристалів галогенідів

Вибір методу кристалізації залежить від властивостей речовини. Оскільки кристали галогенідів, як правило, гігроскопічні, важливою умовою при їх вирощуванні є відсутність контакту з атмосферою. Крім того, при вирощуванні кристалів, щоб уникнути порушення стехіометрії внаслідок летючості компонентів в системі, над розплавом повинна бути створена спеціальна атмосфера, яка містить леткі компоненти кристалізованої речовини. Тому найбільш зручним способом кристалізації в даному випадку є метод Стокбаргера-Бріджмена, при якому речовина впродовж процесу знаходиться в замкнутому контейнері (рис. 2.9) [159].

Для надання кристалам необхідних властивостей (оптичних, сцинтиляційних і ін.) в їх склад часто вводять певні домішки, які в значній мірі впливають на процеси кристалізації [159].

При вирощуванні кристалів методом Стокбаргера-Бріджмена у вертикальному варіанті перемішування здійснюється тільки за рахунок конвекційних потоків. При цьому характерний вертикальний розподіл температури уздовж ростового контейнера (зверху більш гарячий) уповільнює дію на термогравітаційну конвекцію, і остання існує в розпаві, в основному, тільки за рахунок слабких радіальних градієнтів температури (рис. 2.10) [159].

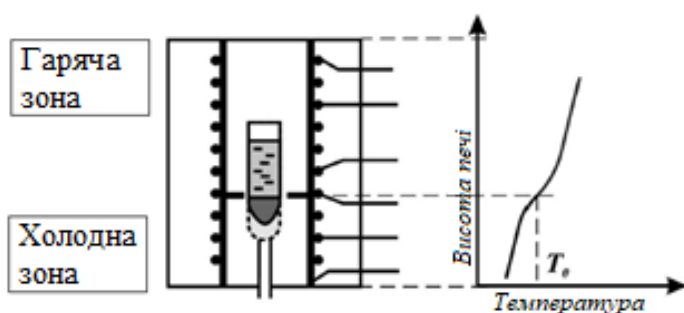


Рис. 2.9. Схема методу Стокбаргера-Бріджмена [159].

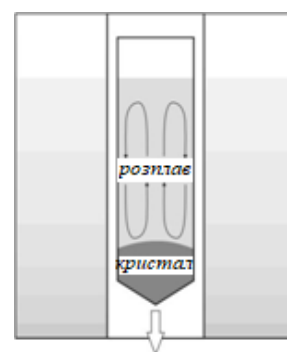


Рис. 2.10. Схема потоків термогравітаційної конвекції [159].

Тому рух домішки в розплаві обумовлено, головним чином, дифузією. Захоплення домішки зростаючим кристалом визначається спільним протіканням об'ємних і поверхневих процесів на межі поділу фаз. Захоплення домішки може бути рівноважним або нерівноважним. Рівноважне захоплення описується рівноважними коефіцієнтами розподілу домішки, а нерівноважне – ефективними коефіцієнтами розподілу домішки.

Рівноважний коефіцієнт розподілу здійснюється за умови:

$$V_{н.р.} \leq \frac{D_{m\phi}}{a^*} \quad (41)$$

де  $V_{н.р.}$  – швидкість нормального росту,  $D_{m\phi}$  – коефіцієнт дифузії домішки у твердій фазі (він показує, яка кількість речовини переходить за одиницю часу через одиничний переріз при градієнті концентрації, що дорівнює одиниці),  $a^*$  – висота зростаючого шару (в умовах нормального механізму росту величина співмірна з міжатомною відстанню). Швидкість нормального росту,  $V_{н.р.}$ , що забезпечує рівноважне захоплення, залежить від природи домішки.

При сталих температурі і тиску коефіцієнт розподілу визначається як:

$$k_0 = \frac{C_{im\phi}}{C_{i\phi\kappa}} \quad (42)$$

де  $C_{im\phi}$  – концентрація домішки у твердій фазі,  $C_{i\phi\kappa}$  – концентрація домішки в рідкій фазі. Як правило, значення  $k_0$  визначаються розрахунковим шляхом з використанням фазових діаграм.

Оскільки кристал росте з певною кінцевою швидкістю, коефіцієнт розподілу відрізняється від рівноважного. Ефективний коефіцієнт розподілу дорівнює:

$$k_{ef} = \frac{C_{im\phi}^{cp}}{C_{i\phi\kappa}^{cp}} \quad (43)$$

де  $C_{im\phi}^{cp}$ ,  $C_{i\phi\kappa}^{cp}$  – середні концентрації  $i$ -ї домішки у твердій і рідкій фазах, відповідно.

Існує зв'язок між значеннями ефективного коефіцієнта розподілу, параметрів процесу і рівноважного коефіцієнта розподілу домішки, який визначається рівнянням Бартона-Пріма-Слітхера:

$$k_{ef} = \frac{k_0}{k_0 + (1 - k_0) \exp(-V_{н.р.} \delta / D_{ж})} \quad (44)$$

де  $\delta$  – товщина дифузійного шару, в якому перенесення домішки здійснюється тільки за рахунок процесів дифузії ( $\delta$  залежить від параметрів процесу вирощування кристала);  $D_{ж}$  – коефіцієнт дифузії домішки в рідкій фазі.

З даного рівняння випливає, що чим вища швидкість нормального росту, тим ближче значення  $k_{ef}$  до 1. Якщо швидкість росту непостійна, то в процесі росту змінюється і  $k_{ef}$  і в вирощуваному кристалі спостерігається шаруватий розподіл домішки. Очевидно, що для різних випадків значення  $k_{ef}$  може бути або більше, або менше 1.

Згідно Мочалова [160], коли  $k_{ef} < 1$ , якщо розплав спочатку має однорідну концентрацію  $C_0$ , то перший шар зростаючого кристала матиме концентрацію  $k_{ef}C_0$ . Надалі процес кристалізації буде приводити до збільшення концентрації домішки в приграничному шарі розплаву, що супроводжується відповідним зростанням концентрації домішки в кристалі. Це збільшення триває до тих пір, поки не встановиться стаціонарний стан. Він настає тоді, коли кількість домішки, що відштовхується зростаючим кристалом у розплав, стане рівною кількості домішки, дифундує через встановлений градієнт концентрації від границі розділу вглиб розплаву. Швидкість відштовхування домішки залежить від швидкості кристалізації.

Встановлення стаціонарного стану означає, що надмірна кількість домішки поблизу границі має бути постійною. Інакше кажучи, кількість домішки, що входить в цю область з іншої частини розплаву, має дорівнювати кількості домішки, яка заходить в кристал, тобто концентрація домішки в кристалі дорівнює початковій концентрації домішки в розплаві [160].

Коли фронт кристалізації наближається до кінця зразка, домішка переходить в останні ділянки зростаючого кристала. Розподіл домішки в початковій частині кристала, яка формувалася до встановлення стаціонарного стану, повинен відповідати таким вимогам:

- концентрація домішки безперервно зростає, починаючи від значення  $k_{ef}C_0$ , асимптотично наближаючись до  $C_0$  в міру віддалення від початку кристала;

- оскільки загальна кількість домішки в системі не змінюється, вся домішка, яка не увійшла в кристал, повинна знаходитися в розплаві.

Розподіл домішок у сплаві представлено на рис. 2.11 [161]. Оскільки межа розділу рухається з кінцевою швидкістю, часто процес дифузії домішки, відтісненої в розплав зростаючим кристалом, не встигає завершитися: атоми домішки починають накопичуватися біля фронту зростаючого кристала, створюється збагачений домішкою шар розплаву. Розподіл домішки в розплаві характеризується градієнтом концентрації, спрямованим від поверхні розділу в напрямку розплаву. Чим більша швидкість кристалізації, тим менший час для дифузії домішки в розплав, тим більший градієнт концентрації (і тим менша товщина дифузійного шару  $\delta$ ) [160].

Відповідно до фазової діаграми, кожна точка розплаву матиме свою певну температуру ліквідусу. Оскільки вміст домішки в розплаві, що прилягає до границі розділу, підвищується, то рівноважна температура ліквідусу в цій області повинна знижуватися (рис. 2.12) [160].

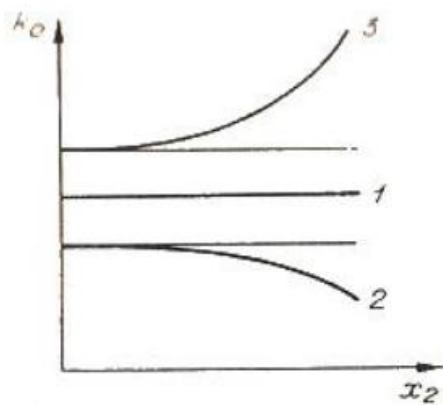


Рис. 2.11. Розподіл домішок у сплаві при кристалізації без перемішування розплаву ( $k$  – ефективний коефіцієнт розподілу домішок,  $1 - k = 1$ ,  $2 - k > 1$ ,  $3 - k < 1$ ) [161].

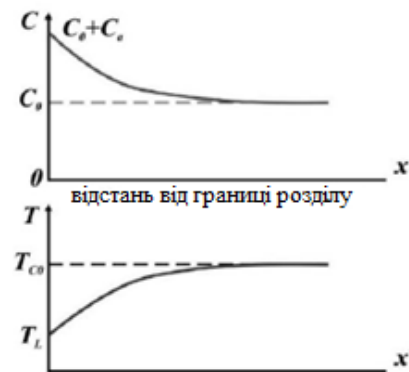


Рис. 2.12. Концентрація домішки і рівноважна температура ліквідусу поблизу фронту кристалізації ( $C_a$  - надлишкова в порівнянні з початковою концентрація домішки в розплаві) [160].

У розплаві існує температурний градієнт, створений для того, щоб забезпечити процес росту кристалу. Якщо при цьому температура розплаву на деякій відстані  $x$  від поверхні розділу буде нижча за температуру ліквідусу, то розплав виявиться переохолодженим на всій відстані  $x$ . Переохолодження матиме місце, незважаючи на те, що температура розплаву вища, ніж температура поверхні розділу фаз. У даній ситуації кристал набуває роль зародка, який викличе мимовільне затвердіння переохолодженого розплаву, прагнучи усунути переохолодження. Таке переохолодження називається концентраційним (рис. 2.13) [160].

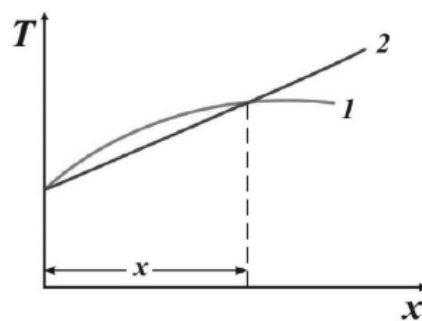


Рис. 2.13. Концентраційне переохолодження розплаву:

1 – рівноважна температура ліквідусу; 2 – температура розплаву [160].

Величина концентраційного переохолодження дорівнює різниці між температурою ліквідусу для даної концентрації домішок і дійсної температури розплаву на даній відстані  $x$  від поверхні розділу. Чим більша швидкість росту, тим швидше наближається температура ліквідусу для даної концентрації домішок до свого граничного значення, характерного для однорідної концентрації  $C_0$ .

Для випадку  $k_{ef} > 1$  зберігаються ті ж закономірності. Тут концентраційне переохолодження викликане зниженням рівноважної температури ліквідусу шару розплаву, прилеглого до фронту кристалізації і містить меншу кількість домішки (рис. 2.14) [160].

Відповідно до Мочалова [160], найбільш важливими факторами, що відповідають за формування концентраційного переохолодження, є, по-перше, недостатнє перемішування (відсутність примусової конвекції) і висока

швидкість кристалізації, а по-друге, чистота вихідних речовин. Якщо в процесі приготування шихти використовуються вихідні реактиви без додаткового очищення, то вирощування матеріалу оптичної якості стає важко відтворюваним і часто нездійсненним завданням. Тому нерідко вихідні речовини з метою додаткового очищення від сторонніх домішок піддають спрямованій кристалізації.

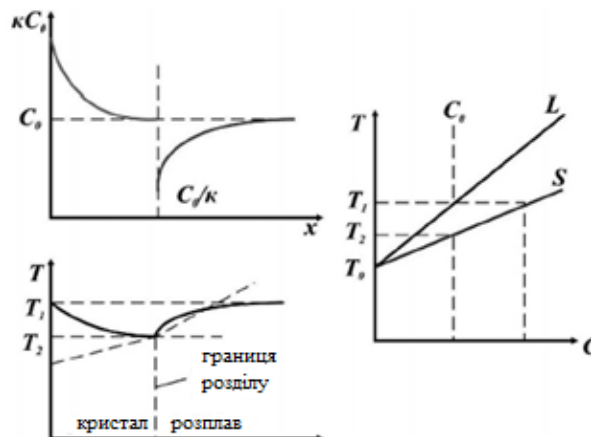


Рис. 2.14. Розподіл домішки (а) і температури (б) уздовж сплаву при  $k_{ef} > 1$  [160].

Крім згаданої вище можливості вирощувати кристали без контакту з зовнішнім середовищем, створення спеціальної атмосфери, надлишкового тиску над розплавом, перевагами методу Стокбаргера-Бріджмена є можливість контролювати процес росту кристалу на будь-якій стадії, та велика швидкість росту в порівнянні з методами вирощування з розчину або газової фази.

Одним з недоліків є складність підбору оптимального режиму кристалізації. Але основною проблемою є те, що в результаті кристалізується весь об'єм розплаву, тому отриманий монокристал може бути деформований через різницю коефіцієнтів термічного розширення речовини і стінок контейнера. В результаті в сплаві можуть виникати дислокації, блоки та інші дефекти, які негативно позначаються на функціональних властивостях вирощених кристалів. Щоб уникнути цього, необхідно знати природу і умови утворення тих чи інших дефектів і, відповідно до цього, ретельно підбирати методику синтезу і вирощування.

## Висновки до 2 розділу

У даній роботі використовуються алгоритми типової *ab initio* теорії молекулярних орбіталей, основи якої викладені в даному розділі.

Наведено теоретичні методи розрахунку електронної структури твердого тіла, а саме – *ab initio* теорія молекулярних орбіталей, теорія Хартрі-Фока, основні базиси, електронна кореляція, розрахунки відкритої оболонки і спін-розклад. Також наведена інформація щодо експериментальних методів, які використовувались для дослідження електронної будови, а саме - фізичні основи методу РФС, рентгенівської емісійної спектроскопії, Раманівської спектроскопії.

Встановлено, що найбільш вдалим для синтезу великих кристалів є метод Бріджмена-Стокбаргера. Раніше не досліджувалась електронна структура та оптичні властивості цілої низки потрійних талієвих галогенідів типу  $Tl_4VX_6$  ( $V = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$ ). Обрані методи дослідження розширять базу даних про фізико-хімічні властивостей монокристалів групи  $Tl_4VX_6$  ( $V = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$ ), оскільки такі дослідження дуже важливі для прогнозування створення нових матеріалів з наперед заданими властивостями.



## РОЗДІЛ 3. МЕТОДИКА СИНТЕЗУ ЗРАЗКІВ, ДОСЛІДЖЕННЯ ЕЛЕКТРОННОЇ БУДОВИ КРИСТАЛІВ $Tl_4VX_6$

### 3.1. Методика синтезу зразків

Для отримання великих кристалів  $Tl_4VX_6$  ( $V = Cd, Hg, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) був використаний метод Бріджмена-Стокбаргера. Вирощування проводилось в контейнері зростання (кварцова ампула з внутрішнім діаметром 18 мм та конічним дном). Синтез проводили в однозонній печі шляхом нагрівання контейнера (догори дном) зі швидкістю 20 К/год. Далі ампулу витримували при постійній температурі впродовж 10 год. Після витримки ампулу витягували з печі і охолоджували до кімнатної температури. Пізніше довжина ампули вкорочувалась, щоб мінімізувати вільний об'єм над розплавом. Ця процедура необхідна, щоб запобігти втраті летких елементів у процесі росту, а також зберегти стехіометрію складу кристалу.

Підготовлений контейнер поміщали в двозонну піч зростання з постійним температурним градієнтом. Умови зростання обрані після 5 тестових експериментів з росту цих кристалів. Температури зони росту/відпалу і зйомного сталевого диску, який поміщали між зонами, були обрані таким чином, щоб градієнт температури на межі розділу тверде тіло-розплав не перевищував 0,9 К/мм. Швидкість кристалізації становила 0,5 мм/год. Після завершення кристалізації, проводили відпал впродовж 120 год з подальшим дуже повільним охолодженням (5 К/год) до кімнатної температури. Фотографії деяких вирощених монокристалів  $Tl_4VX_6$ , які досліджувались в даній роботі, представлені на рис. 3.1.

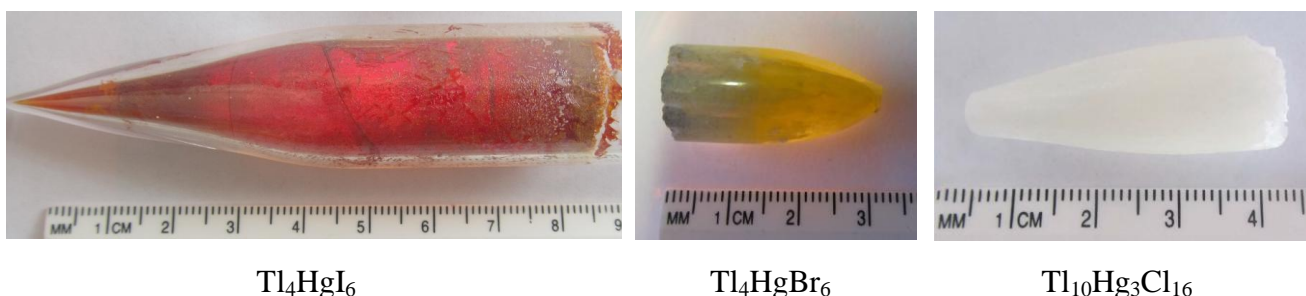


Рис. 3.1. Фотографії деяких вирощених монокристалів  $Tl_4VX_6$  [15, 88, 109].

### 3.2. Дослідження електронної будови та оптичних властивостей $Tl_4VX_6$ ( $V = Cd, Hg, Pb; X = Cl, Br, I$ )

Електронні властивості кристалічного твердого тіла, що складається з періодичного масиву атомів, сильно відрізняються від таких ізольованих атомів. Для того, щоб зрозуміти електронну поведінку твердого тіла, в першу чергу, необхідно досягти певного розуміння розташування енергетичних рівнів електронів у цьому матеріалі. В ізольованому атомі або іоні електрони розташовані на дискретних енергетичних рівнях, переходи між енергетичними рівнями відбуваються тільки під впливом зовнішнього поля і за умови дотримання правил відбору.

У твердому тілі атомні енергетичні рівні розширюються в смуги близько розташованих рівнів, які можуть не мати ту ж саму енергетичну послідовність, як рівні в ізольованих атомах (рис. 3.2). Правила відбору, що регулюють переходи між станами, залежать від збурення великого числа атомів у твердому тілі. Будь-який енергетичний рівень, отриманий з  $N$  атомів одного і того ж виду, має  $N$ -кратні виродження, які можуть бути вилучені шляхом збурення ґратки.

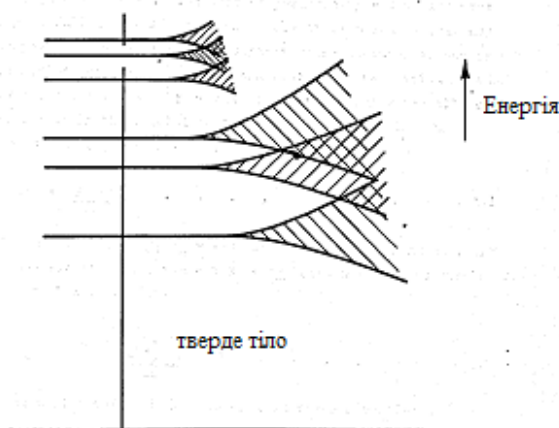


Рис. 3.2. Розширення в смуги атомних енергетичних рівнів [162].

#### 3.2.1. Дослідження РФС-спектрів внутрішніх та валентних електронів $Tl_4VX_6$ ( $V = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$ )

Добре відомо, що хімічний склад поверхневого шару з товщиною 30-50 Å може бути добре протестований із застосуванням РФС-вимірювань із збудженням джерелом  $Mg(Al)K\alpha$  [162]. Для монокристалів, досліджуваних в

даній роботі, ми дослідили РФС-спектри внутрішніх і валентних електронів. Дослідження проводили з використанням приладу UHV-Analysis-System, виготовленого SPECS Surface Nano Analysis Company (Берлін, Німеччина) та обладнаного напівсферичним аналізатором PHOIBOS 150. РФС-спектри вимірювали від зразка, котрий знаходився у камері UHV-Analysis-System при залишковому тиску нижче  $9 \times 10^{-10}$  мбар. Досліджували кристали у вигляді пластин, поверхні котрих шліфували згідно методики [163]. РФС-спектри збуджували джерелом Mg K $\alpha$  рентгенівського випромінювання ( $E = 1253,6$  eV) і отримували при постійній затримуючій енергії 25 eV. Енергетичну шкалу спектрометра калібрували за методикою, описаною в роботі [164]. Ефекти поверхневої зарядки були нами враховані. З цією метою, РФС C1s-лінія (284,6 eV) від адсорбованих на поверхні зразків вуглеводневих домішок прийнята в якості еталону, як це пропонується для потрійних талій- або ртуть-вмісних галогенідів [165-169]. Для очищення поверхні досліджуваних монокристалів обрано бомбардування іонами Ar $^+$  (3,0 keV, тривалість  $\sim 5$  хв, густина іонного струму 14 мкА/см $^2$ ). Загальний потік Ar $^+$  оцінюється як  $\sim 5,3 \times 10^{16}$  іонів/см $^2$ . Крім того, вплив Ar $^+$  бомбардування на РФС-спектри валентних і внутрішніх електронів монокристалів також описується у даній роботі для кожного досліджуваного кристалу.

### **3.2.1.1. РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів Tl $_4$ HgI $_6$**

РФС-спектри, що досліджені для вихідної і Ar $^+$  іонно-бомбардованої поверхонь монокристалу Tl $_4$ HgI $_6$ , представлені на рис. 3.3 [15]. Дані 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 ртутного йодиду талію Tl $_4$ HgI $_6$ .

Проте, слід зазначити, що відносні інтенсивності C1s- і O1s-ліній дуже малі на оглядових РФС-спектрах вихідної поверхні монокристалу Tl $_4$ HgI $_6$ . Детальні РФС-дослідження C1s-лінії (не представлені в даній роботі) для вихідної поверхні монокристалу Tl $_4$ HgI $_6$  показують, що вказана 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.

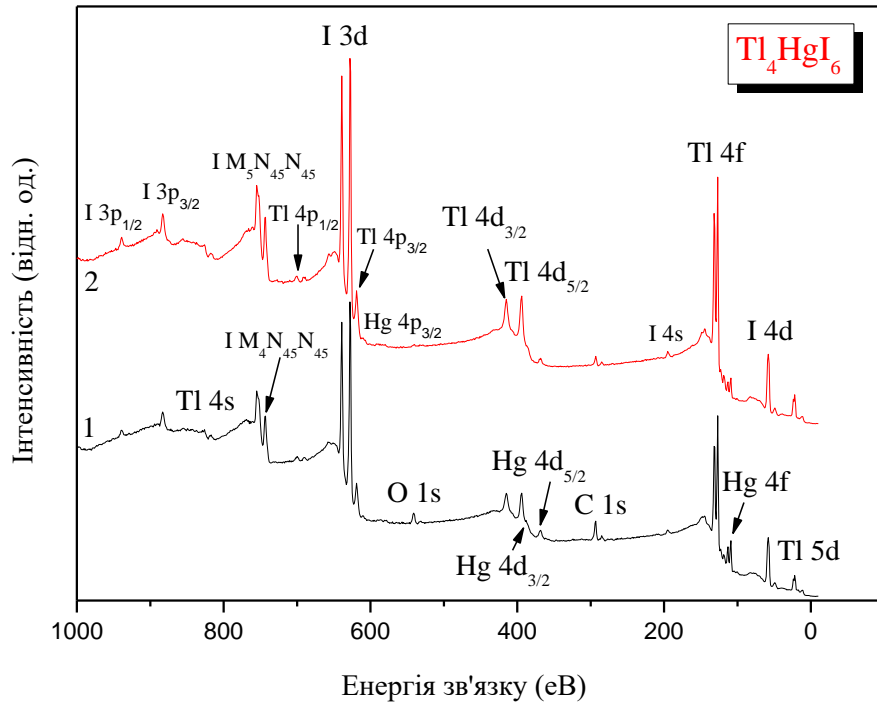


Рис. 3.3. Оглядові РФС-спектри, що досліджені для вихідної (1) і  $\text{Ar}^+$  іон-бомбардованої (2) поверхонь монокристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  [15].

Вищевказаний факт дозволяє стверджувати, що  $\text{C}1s$ -лінія на оглядових РФС-спектрах вихідної поверхні монокристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  походить з вуглеводнів, адсорбованих з повітря. Крім того, походження малоінтенсивної  $\text{O}1s$ -лінії на оглядовому РФС-спектрі вихідної поверхні також пояснюється адсорбованими з повітря кисень-вмісними структурами. Важливо, що хімічна взаємодія поверхні монокристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  з киснем дуже слабка під час його витримки на повітрі протягом декількох тижнів: ми не виявили ніякої присутності  $\text{O}1s$ -спектру внутрішніх електронів лінії та  $\text{O KLL}$  Оже-лінії у випадку РФС-досліджень  $\text{Ar}^+$  іонно-бомбардованої поверхні монокристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$ . Таким чином, для поверхні монокристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  характерна дуже низька гігроскопічність. Це важливо при використанні сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  в оптоелектронних або

нанорозмірних електронних пристроях, що працюють в умовах навколишнього середовища. Варто зазначити, що відносна інтенсивність лінії  $C1s$  теж різко знизилась після  $Ar^+$  бомбардування поверхні монокристалу  $Tl_4HgI_6$  (рис. 3.3).

На рис. 3.4 представлені найбільш інформативні РФС-спектри внутрішніх електронів, пов'язаних з атомами талію і ртуті, котрі досліджені для вихідної і  $Ar^+$  іон-бомбардованої поверхонь  $Tl_4HgI_6$ . На рис. 3.5 наведені РФС-спектри внутрішніх  $I3d$ -електронів. Представлені РФС-спектри показують, що значення енергії зв'язку внутрішніх електронів атомів талію і ртуті не змінюється в межах точності експерименту у випадку  $Ar^+$  іон-бомбардування поверхні монокристалу  $Tl_4HgI_6$  (рис. 3.4).

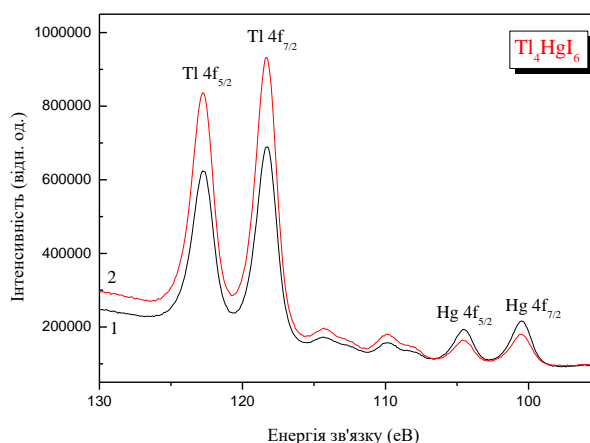


Рис. 3.4. РФС-спектри внутрішніх  $Tl4f$ - і  $Hg4f$ -електронів, що досліджені для вихідної (1) і  $Ar^+$  іон-бомбардованої (2) поверхонь монокристалу  $Tl_4HgI_6$  [15].

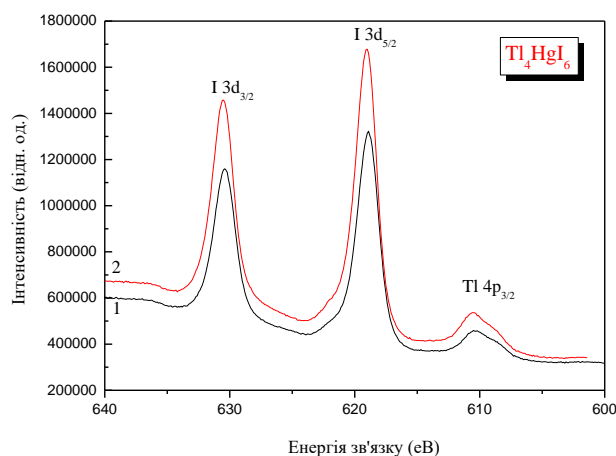


Рис. 3.5. РФС-спектри внутрішніх  $I3d$ -електронів, що досліджені для вихідної (1) і  $Ar^+$  іон-бомбардованої (2) поверхонь монокристалу  $Tl_4HgI_6$  [15].

Проте, наші РФС-вимірювання дозволяють стверджувати про часткову чутливість поверхні монокристалу  $Tl_4HgI_6$  по відношенню до  $Ar^+$  іонного бомбардування. Незважаючи на те, що застосоване  $Ar^+$  іонне бомбардування поверхні монокристала  $Tl_4HgI_6$  не викликає яких-небудь істотних змін форми РФС-спектрів внутрішніх електронів атомів талію, ртуті та йоду, що є складовими елементами досліджуваної сполуки (див. рис. 3.5 і 3.6), вищезгадана обробка поверхні викликає деяку нестехіометрію поверхневих шарів. Беручи до уваги відносні інтенсивності РФС-спектрів внутрішніх  $Tl4f_{7/2}$ -,  $Hg4f_{7/2}$ - і  $I3d_{5/2}$ -електронів і табличні значення відповідних атомних коефіцієнтів чутливості (ASF) [162], ми розрахували відносний вміст елементів досліджуваного монокристалу  $Tl_4HgI_6$  як наступний:  $Tl:Hg:I = 0,37:0,09:0,54$ . Ці дані близькі до ідеального вмісту атомів досліджуваної сполуки. В результаті  $Ar^+$  іонного бомбардування поверхні монокристалу  $Tl_4HgI_6$  відносний вміст елементів наступний:  $Tl:Hg:I = 0,41:0,07:0,52$ . Таким чином, вищезгадана  $Ar^+$  іонна обробка поверхні призвела до зменшення вмісту ртуті в поверхневих шарах монокристалу  $Tl_4HgI_6$  приблизно на 29%. Цей факт вказує на те, що в сполуці  $Tl_4HgI_6$  хімічні зв'язки Hg-I значно слабші у порівнянні зі зв'язками Tl-I. Аналогічні РФС-дослідження інших потрійних йодидів талію, які не містять ртуті, а саме  $Tl_3PbI_5$  [112] і  $TlPbI_3$  [167], свідчать про сильну стійкість зв'язків Tl-I. Аналогічний ефект зниження вмісту ртуті (проте, як правило, в більшій мірі, при  $Ar^+$  іон-бомбардуванні в тих же умовах) спостерігався раніше у приповерхневих шарах низки ртутьвмісних галогенідів, а саме  $Cs_2HgX_4$  ( $X = Cl, Br, I$ ) [168-170].

Як видно з рис. 3.5, через розрив зв'язків Hg-I в поверхневих шарах у результаті  $Ar^+$  іонного бомбардування  $Tl_4HgI_6$ , енергія зв'язку РФС-спектрів внутрішніх  $I3d$ -електронів збільшилася приблизно на 0,15 еВ. Цей факт дозволяє стверджувати, що негативний заряд атомів йоду в поверхневих шарах  $Tl_4HgI_6$  зменшується через розрив зв'язків Hg-I у результаті  $Ar^+$  іонного бомбардування. Варто відзначити, що  $Ar^+$  іонне бомбардування поверхні  $Tl_4HgI_6$  істотно не змінює енергетичний розподіл електронних станів в межах валентної

зони  $Tl_4HgI_6$ , як це впливає з рис. 3.6. З цього рисунка видно, що вищезгадана обробка поверхні не змінює енергетичне положення особливостей тонкої структури валентної зони  $Tl_4HgI_6$  (позначено як А до Е на вказаному рисунку). Проте, з рис. 3.6 видно, що відносні інтенсивності особливостей тонкої структури D і E РФС-спектру валентних електронів монокристалу  $Tl_4HgI_6$  зменшуються в результаті іонного  $Ar^+$  бомбардування. Наведені вище факти свідчать про те, що парціальні щільності електронних станів атомів ртуті в валентній зоні  $Tl_4HgI_6$  набагато менші в порівнянні зі щільностями електронних станів атомів талію і йоду, і основний внесок електронних станів атомів ртуті повинен припадати в енергетичних ділянках, що відповідають енергетичним положенням особливостей тонкої структури D і E РФС-спектру валентних електронів, тобто поблизу нижньої частини валентної зони досліджуваної сполуки (рис. 3.6) [15].

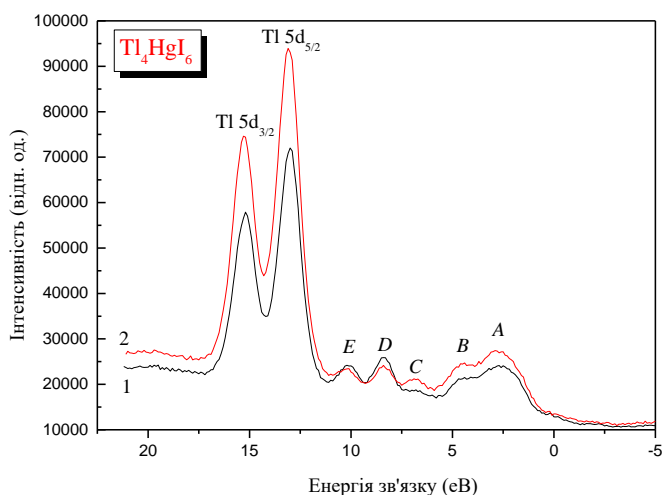


Рис. 3.6. РФС-спектри валентних електронів (включаючи верхні внутрішні  $Tl5d$  електронні стани), що досліджені для вихідної (1) і  $Ar^+$  іон-бомбардованої (2) поверхонь монокристалу  $Tl_4HgI_6$  [15].

РФС-дослідження кристалу  $Tl_4HgI_6$  при кімнатній температурі (RT, структура типу  $P4nc$ ), а також при температурі вищій за фазовий перехід ( $210^\circ C$ , НТ, структура типу  $P4/mnc$ ) не зафіксували відмінностей спектрів низькотемпературної та високотемпературної фаз (рис. 3.7).

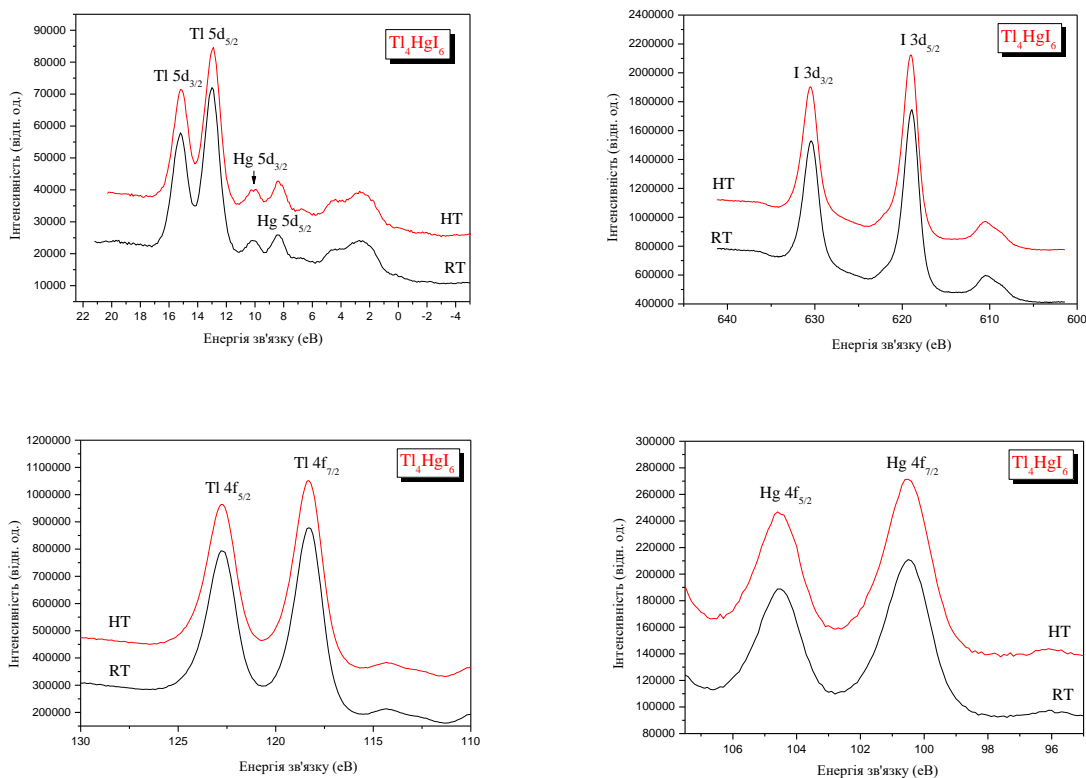


Рис. 3.7. РФС дослідження кристалу  $Tl_4HgI_6$  при кімнатній (RT) температурі та при температурі, вищій за фазовий перехід (HT).

### 3.2.1.2. РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів $Tl_4HgBr_6$

На рис. 3.8 представлені оглядові РФС-спектри, а також внутрішніх і валентних електронів для вихідної та  $Ag^+$  іон-бомбардованих поверхонь монокристалу  $Tl_4HgBr_6$  [91].

Як показали результати досліджень роботи [91], всі спектральні особливості РФС-спектрів, за винятком  $C1s$ - і  $O1s$ - ліній, можуть бути віднесені до внутрішніх рівнів або Оже-ліній атомів – складових компонентів ртутного бромиду талію  $Tl_4HgBr_6$ . Причина присутності лінії  $C1s$  в отриманому у роботі [91] РФС-спектрі вихідної поверхні  $Tl_4HgBr_6$  обумовлена вуглеводнями, адсорбованими з повітря. РФС-спектр  $O1s$ -лінії вихідної поверхні  $Tl_4HgBr_6$  обумовлений адсорбованими кисневмісними структурами. Після бомбардування іонами  $Ag^+$  поверхні  $Tl_4HgBr_6$  відносні інтенсивності РФС-спектрів  $C1s$  та  $O1s$  різко зменшуються. Результати РФС-вимірювань свідчать про низьку гігроскопічність поверхні  $Tl_4HgBr_6$ .



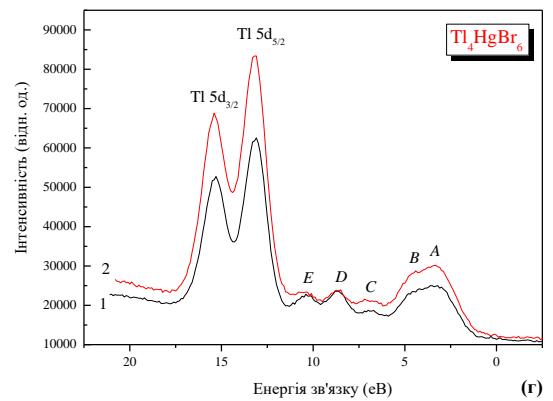
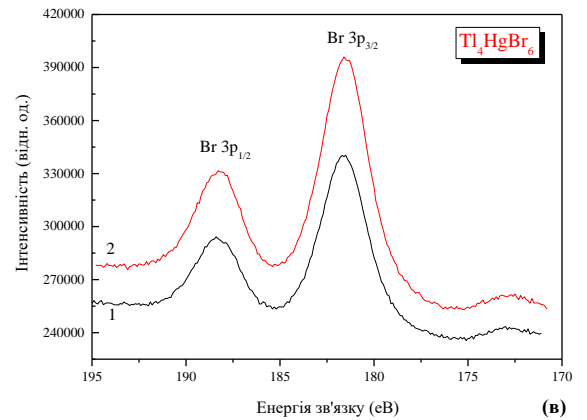
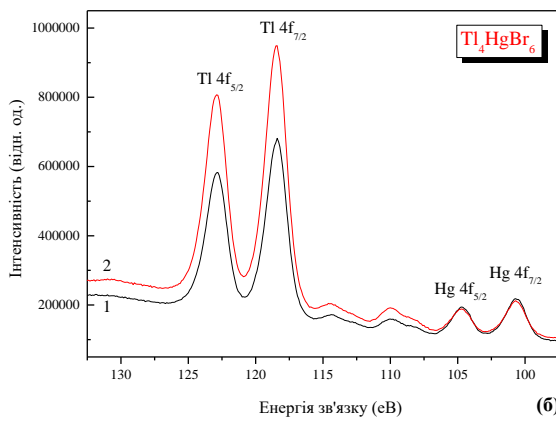
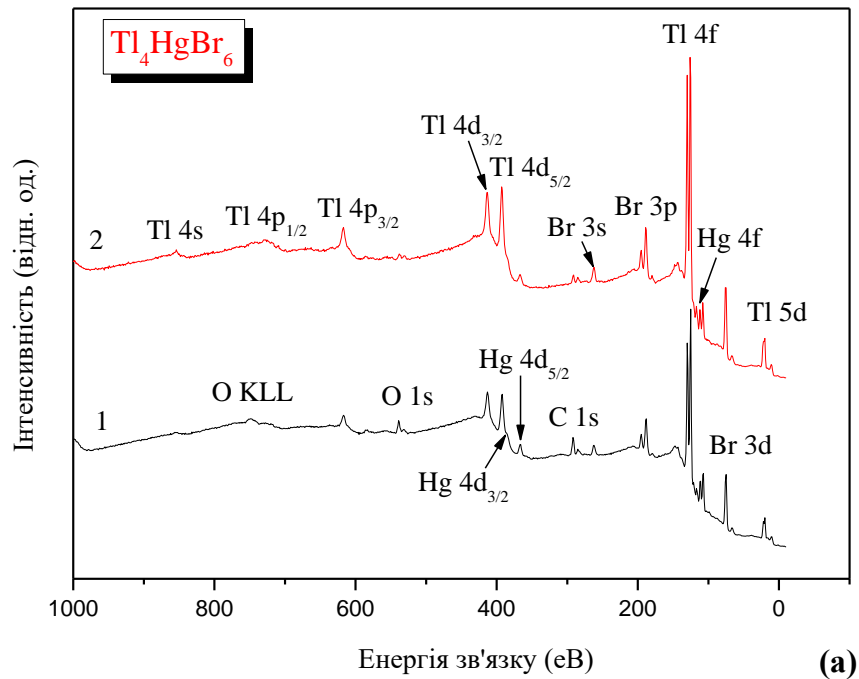


Рис. 3.8. Оглядові РФС-спектри (а), внутрішніх  $Tl4f^-$ ,  $Hg4f^-$  (б) і  $Br3p^-$  (в) та валентних (г) електронів досліджені для вихідної (1) та  $Ag^+$  іон-бомбардованої (2) поверхонь монокристалу  $Tl_4HgBr_6$  [91]

На рис. 3.8б представлені результати вимірювань [91] РФС-спектрів внутрішніх електронів, пов'язаних з атомами талію та ртуті, а спектри пов'язані з атомами бромю наведені на рис. 3.8в.

Результати РФС-вимірювань [91] показали, що значення енергій зв'язку внутрішніх  $Tl4f_{7/2}$  та  $Hg4f_{7/2}$  електронів в монокристалі  $Tl_4HgBr_6$  трохи менші за такі іонів  $Tl^+$  і  $Hg^{2+}$ . Значення енергій зв'язку не змінюються в межах точності вимірювань при очищенні поверхні монокристалу  $Tl_4HgBr_6$   $Ar^+$  іон-бомбардуванням [91]. Проте отримані в роботі [91] результати показали чутливість поверхні  $Tl_4HgBr_6$  щодо  $Ar^+$  іонного бомбардування. Беручи до уваги відносну інтенсивність детальних РФС-спектрів внутрішніх  $Tl4f_{7/2}$ ,  $Hg4f_{7/2}$  та  $Br3p_{3/2}$  електронів та відповідні коефіцієнти атомної чутливості, відносний вміст елементів у монокристалі  $Tl_4HgBr_6$  був наступний:  $Tl:Hg:Br = 0,369:0,092:0,539$  [91]. Він близький до номінального складу  $Tl:Hg:Br = 0,364:0,091:0,545$  у  $Tl_4HgBr_6$ . Після бомбардування  $Ar^+$  іонами поверхні  $Tl_4HgBr_6$  відносний вміст елементів став наступний:  $Tl:Hg:Br = 0,404:0,061:0,535$  [91]. Отже, в результаті бомбардування  $Ar^+$  іонами, вміст  $Hg$  у приповерхневих шарах монокристалу  $Tl_4HgBr_6$  зменшився приблизно на 50 відсотків [91].

Очищення поверхні істотно не змінило енергетичний розподіл електронних станів у межах валентної зони  $Tl_4HgBr_6$  роботі [91] (рис. 3.8з).

Той факт, що після бомбардування  $Ar^+$ -іонами суттєве зменшення відносного вмісту атомів ртуті відбувається тільки в приповерхневих шарах досліджуваного кристалу  $Tl_4HgBr_6$  підтверджується наступним експериментом. Після завершення РФС-досліджень, що представлені на рис. 3.8, поверхня кристалу  $Tl_4HgBr_6$  була піддана механічній чистці за допомогою алмазного скребка, після чого нами були проведені РФС-дослідження результати котрих наведені на рис. 3.9.

Порівняння РФС-спектрів, представлених на рис. 3.9 з даними, які наведені на рис. 3.8 (криві 1)свідчать, що після механічної чистки форма і енергетичні положення РФС-спектрів внутрішніх та валентних електронів

відповідають таким, котрі наведені на рис. 3.8 для вихідної поверхні кристалу  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ .

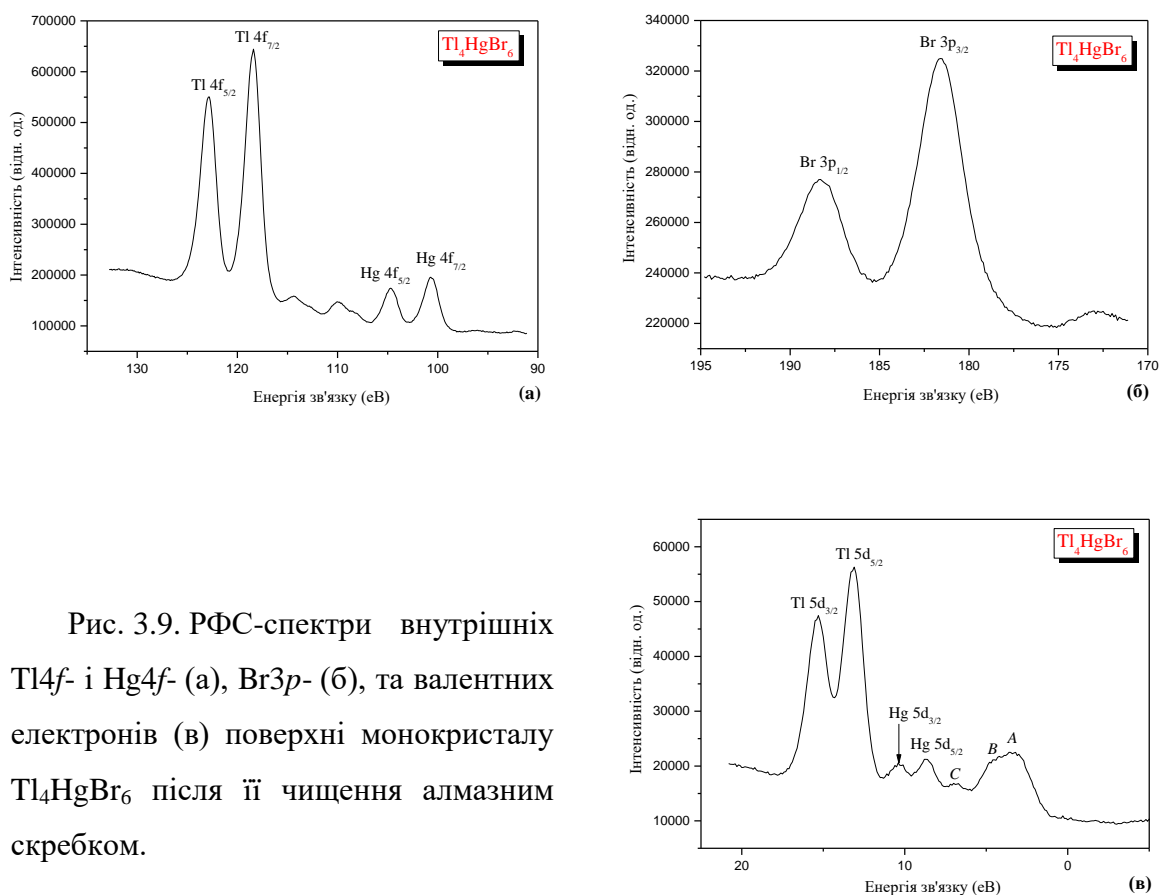


Рис. 3.9. РФС-спектри внутрішніх  $\text{Tl}4f$ - і  $\text{Hg}4f$ - (а),  $\text{Br}3p$ - (б), та валентних електронів (в) поверхні монокристалу  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  після її чищення алмазним скребком.

Співвідношення інтенсивностей спектрів внутрішніх  $\text{Tl}4f$ - і  $\text{Hg}4f$ - електронів, а також максимуму спектру валентної зони і особливостей, що сформовані  $\text{Hg}5d$ -станами, до максимуму спектру  $\text{Tl}5d$ -електронів (рис. 3.9) добре відповідають таким, що спостерігаються в РФС-дослідженнях вихідної поверхні кристалу  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  (рис.3.8, криві 1).

### 3.2.1.3. РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$

На рис. 3.10 представлені оглядові РФС-спектри вихідної та бомбардованої іонами  $\text{Ar}^+$  поверхонь кристалів  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$ . Як показано на рис. 3.10 [95], усі спектральні особливості добре відповідають енергетичним положенням внутрішніх електронів атомів, що є складовими кристалу  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$ . Виняток становлять лише  $\text{C}1s$  та  $\text{KLL}$  Оже-лінії, пов'язані з вуглецем та киснем. Однак

отримані особливості на РФС-спектрах, пов'язані з вуглецем та киснем (рис. 3.10), демонструють їх низьку відносну інтенсивність для вихідної поверхні кристалу  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$ , і вони майже повністю зникають після обробки досліджуваної поверхні  $\text{Ag}^+$  іонами.

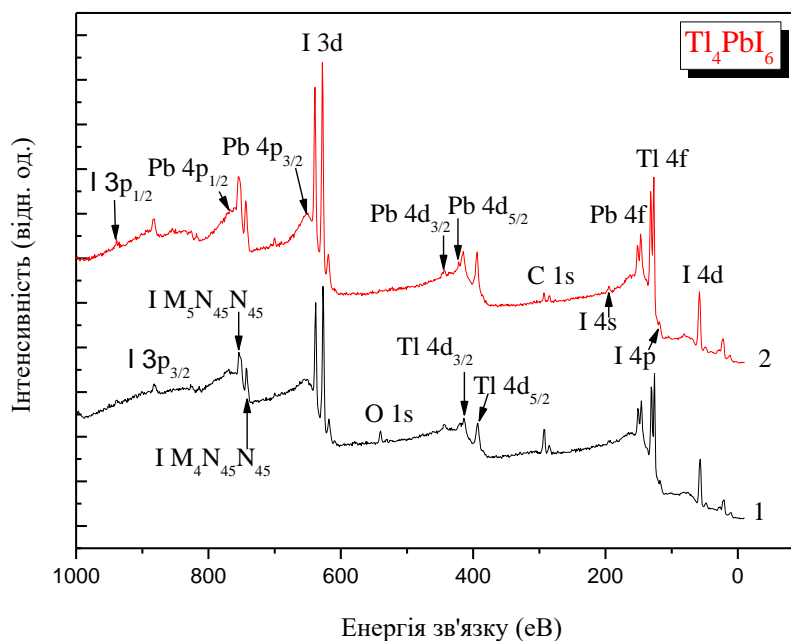


Рис. 3.10. Оглядові РФС-спектри вихідної (1) і бомбардованої іонами  $\text{Ag}^+$  (2) поверхонь кристалів  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  [95].

Форма спектра  $\text{C}1s$ -лінії (не представлена в даній дисертації), що реєструвалась для вихідної поверхні кристалу  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$ , виявилася вузькою з максимальним положенням поблизу 284,6 eV і без будь-яких спектральних особливостей, що вказували б на утворення карбонатів. Цей факт дозволяє зробити висновок, що РФС-спектр внутрішніх  $\text{C}1s$ -електронів для вихідної поверхні кристалу  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$ , формується за рахунок вуглеводнів, адсорбованих з повітря лабораторії до початку експериментів. Крім того, запис РФС-спектра  $\text{O}1s$ -електронів (він також не представлений в дисертації) для вихідної поверхні кристалу  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  показує, що його максимум відповідає енергії зв'язку приблизно 532,15 eV. Однак, після обробки поверхні кристалу  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$   $\text{Ag}^+$  іонами, на РФС-спектрі  $\text{O}1s$ -лінію майже не виявлено. Беручи до уваги той факт, що поверхня кристалів знаходилась на повітрі в лабораторії протягом

декількох днів до початку експериментів, РФС-спектри вказують на досить низьку гігроскопічність кристалу  $Tl_4PbI_6$ . Ця характеристика поверхні може бути важливою при використанні даного кристалу в оптоелектронних пристроях, які працюють в умовах навколишнього середовища.

Енергії зв'язку внутрішніх електронів атомів, що є складовими кристалу  $Tl_4PbI_6$ , виміряні для вихідної та бомбардованої іонами  $Ag^+$  поверхонь кристалу  $Tl_4PbI_6$ , наведені в таблиці 3.1, тоді як найбільш інформативні РФС-спектри внутрішніх електронів представлені на рис. 3.11.

Таблиця 3.1.

Значення енергії зв'язку\* внутрішніх електронів, виміряні для вихідної та бомбардованої іонами  $Ag^+$  поверхонь монокристалу  $Tl_4PbI_6$  (Примітка: для порівняння наведені результати аналогічних РФС-досліджень вихідних поверхонь кристалів  $TlPbI_3$  та  $Tl_3PbI_5$ ,) [95].

Енергетичний рівень	$Tl_4PbI_6$ / вихідна поверхня	$Tl_4PbI_6/Ag^+$ – іон очищена поверхня	$Tl_3PbI_5$ / вихідна поверхня	$TlPbI_3$ / вихідна поверхня
Максимум валентної зони	3,4	3,3	2,96	2,8
$Tl5d_{5/2}$	12,95	12,91	12,89	12,96
$Tl5d_{3/2}$	15,01	14,98	15,09	15,16
$Pb5d_{5/2}$	19,02	19,01	19,12	19,12
$Pb5d_{3/2}$	21,57	21,44	21,68	21,72
$I4d_{5/2}$	48,75	48,75	48,62	48,69
$Tl4f_{7/2}$	118,10	118,10	118,09	118,53
$Tl4f_{5/2}$	122,55	122,55	122,61	122,95
$Pb4f_{7/2}$	137,85	137,75	137,97	138,30
$Pb4f_{5/2}$	142,74	142,53	142,79	143,18
$Tl4d_{5/2}$	385,32	385,29	385,23	385,47
$Tl4d_{3/2}$	406,13	406,04	405,93	406,24
$Pb4d_{5/2}$	412,97	412,56	412,85	413,32
$Pb4d_{3/2}$	435,02	434,92	435,06	435,45
$I3d_{5/2}$	618,52	618,58	618,63	618,83
$I3d_{3/2}$	630,05	630,05	630,14	630,32
Посилання	Дана робота	Дана робота	[112]	[167]

\* Точність визначення становить  $\pm 0,05$  еВ.

Беручи до уваги склад кристалу  $Tl_4PbI_6$  та слідуючи вимогам електронейтральності заряду в ньому, можна припустити номінальні

валентності складових хімічних елементів такими:  $Tl^+$ ,  $Pb^{2+}$  та  $I^-$ . Наведені експериментальні РФС-вимірювання вказують, що максимум енергії зв'язку  $Tl4f_{7/2}$ -лінії у кристалі  $Tl_4PbI_6$  дещо менший, ніж енергія талію в зарядовому стані +1, тоді як енергія зв'язку  $Pb4f_{7/2}$  значно менша порівняно з такою свинцю в зарядовому стані  $Pb^{2+}$ .

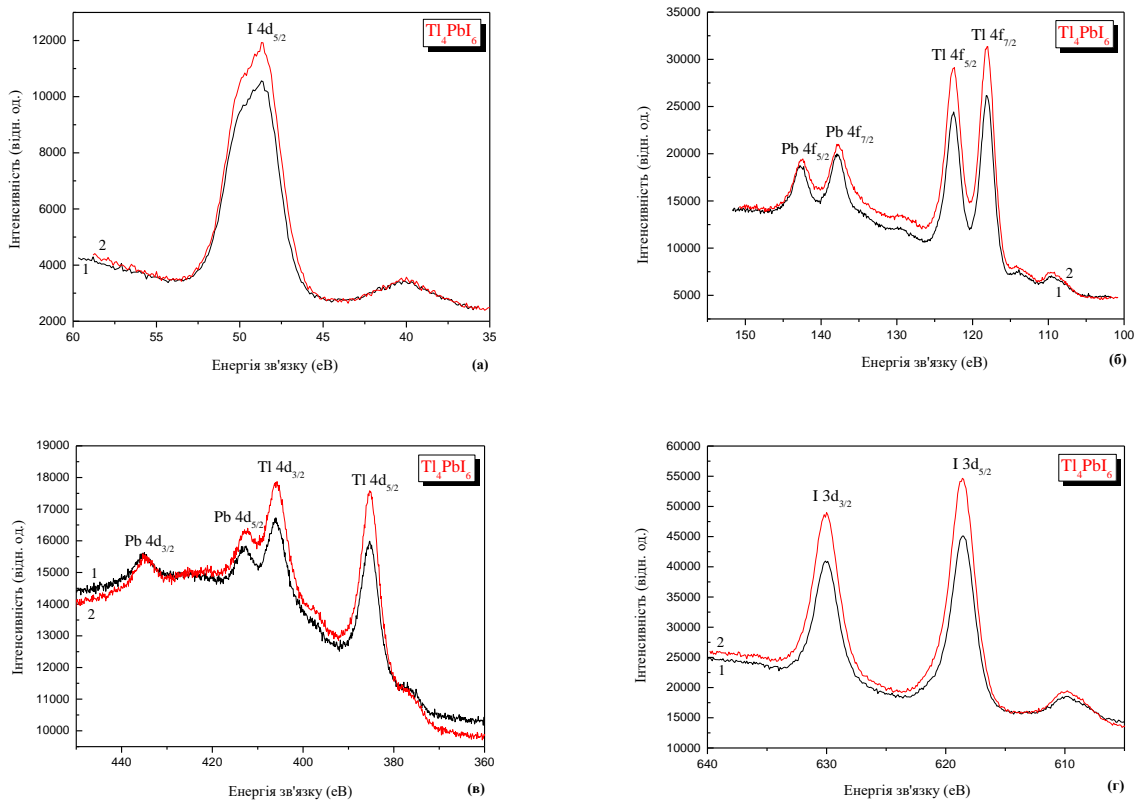


Рис. 3.11. РФС-спектри внутрішніх  $4d$ - (а),  $4f$ - і  $Pb4f$ - (б),  $4d$ - і  $Pb4d$ - (в) та  $3d$ - (г) електронів вихідної (1) та бомбардованої іонами  $Ar^+$  (2) поверхонь кристалу  $Tl_4PbI_6$  [95].

Цей факт може свідчити про порівняно високий ступінь ковалентності зв'язків  $Tl-I$  та  $Pb-I$  у кристалі  $Tl_4PbI_6$ . Крім того, ми не виявляємо значних змін у формах РФС-спектрів внутрішніх (рис. 3.11) та валентних електронів (рис. 3.12), а також значень енергії зв'язку або особливостей тонкої структури при обробці поверхні кристалу  $Tl_4PbI_6$  іонами  $Ar^+$  (табл. 3.1). Крім того, при такій обробці поверхні ми не виявляємо істотних змін стехіометрії кристалу  $Tl_4PbI_6$ . Ці результати свідчать про високу хімічну стійкість поверхні кристалу  $Tl_4PbI_6$  щодо бомбардування  $Ar^+$  іонами. Раніше було встановлено, що однакові умови бомбардування іонами  $Ar^+$  викликали суттєві зміни форми та відносної

інтенсивності РФС-спектрів, споріднених Тl-вмісних галогенідів  $Tl_4HgI_6$  та  $Tl_4HgBr_6$ .

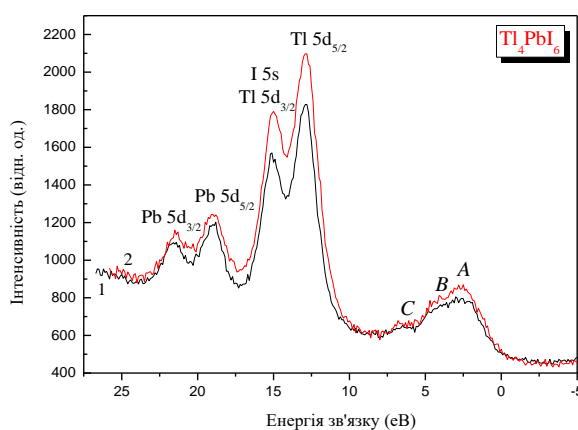


Рис. 3.12. РФС-спектр валентних електронів вихідної (1) та бомбардованої іонами  $Ar^+$  (2) поверхонь кристалу  $Tl_4PbI_6$  [95].

Зокрема, спостерігалось, що однакові умови обробки іонами  $Ar^+$  спричиняють суттєві зміни у вихідному відносному вмісті елементів  $Tl_4HgX_6$  ( $X = Br, I$ ). Зокрема, при бомбардуванні іонами  $Ar^+$  різко зменшувався вміст ртуті у приповерхневих шарах монокристалів  $Tl_4HgX_6$ . Отже, порівняння результатів РФС-досліджень вказує на те, що заміщення ртуті свинцем у сполуках  $Tl_4VI_6$  ( $V = Pb, Hg$ ) призводить до суттєвого підвищення стабільності кристалів щодо бомбардування  $Ar^+$  іонами.

РФС добре відомий метод для дослідження електронної структури і характеру хімічного зв'язку в твердих тілах, однак він дуже чутливий до ефектів поверхневої зарядки та методів калібрування при визначенні енергій зв'язку в напівпровідниках та діелектриках [163]. З цією метою, так звані параметри різниць енергій зв'язку  $\Delta_{Tl-I}$  і  $\Delta_{Pb-I}$ , які визначаються як різниці енергій зв'язку внутрішніх електронів  $Tl4f_{7/2}$  і  $I4d$  та  $Pb4f_{7/2}$  і  $I4d$ , відповідно, котрі визначені ґрунтуючись на основі РФС-вимірювань для кристалу  $Tl_4PbI_6$ , наведені в таблиці 3.2. У вказаній таблиці наведені також аналогічні параметри різниць енергій зв'язку для інших представників системи  $TlI-TlI_2$ , а саме йодидів  $Tl_5PbI_4$  та  $TlPbI_3$ , які досліджувались на тому самому приладі та в тих же експериментальних умовах у роботах [112, 167].

Таблиця 3.2.

Параметри різниць енергій зв'язку  $\Delta_{\text{Tl-I}}$  and  $\Delta_{\text{Pb-I}}$  ( $\pm 0,05$  eV) монокристалу  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  (Примітка: аналогічні параметри також наведені для кристалів  $\text{TlPbI}_3$  та  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$ ) [95].

Сполука	$\Delta_{\text{Tl-I}}$	$\Delta_{\text{Pb-I}}$	Посилання
$\text{Tl}_4\text{PbI}_6$	69,35	89,10	Дана робота
$\text{Tl}_3\text{PbI}_5$	69,47	89,35	[112]
$\text{TlPbI}_3$	69,84	69,61	[167]

Параметри різниць енергій зв'язку  $\Delta_{\text{Tl-I}}$  та  $\Delta_{\text{Pb-I}}$  є дуже корисними для оцінки ступеню іонності хімічних зв'язків Tl-I та Pb-I відповідно: чим більше значення параметру різниці енергій зв'язку, тим вищий ступінь іонності. Як видно з таблиці 3.2, при переході від  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  до  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$ , а потім – до  $\text{TlPbI}_3$  параметр  $\Delta_{\text{Tl-I}}$  монотонно зростає:  $69,35 (\pm 0,05 \text{ eV}) \rightarrow 69,47 (\pm 0,05 \text{ eV}) \rightarrow 69,84 (\pm 0,05 \text{ eV})$ .

Крім того, у вищезазначеній послідовності потрійних йодидів, характерним є також монотонне збільшення параметра  $\Delta_{\text{Pb-I}}$ :  $89,10 (\pm 0,05 \text{ eV}) \rightarrow 89,35 (\pm 0,05 \text{ eV}) \rightarrow 89,61 (\pm 0,05 \text{ eV})$ . Тому в послідовності  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6 \rightarrow \text{Tl}_3\text{PbI}_5 \rightarrow \text{TlPbI}_3$  (яка характеризується збільшенням відносного вмісту йоду  $I/(\text{Tl} + \text{Pb})$  з 1,2 до 1,25, а потім до 1,5) ми виявляємо збільшення ступеня іонності хімічних зв'язків Tl-I та Pb-I (рис. 3.13).

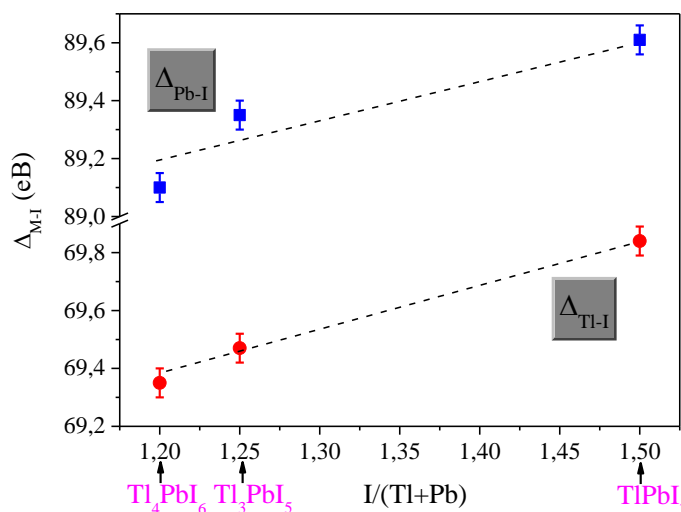


Рис. 3.13. Зміна параметрів різниць енергій зв'язку  $\Delta_{\text{Tl-I}}$  та  $\Delta_{\text{Pb-I}}$  при переході від  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  до  $\text{Tl}_3\text{PbI}_5$ , а потім – до  $\text{TlPbI}_3$ .



### 3.2.1.4. РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів $Tl_4CdI_6$

Оглядові РФС-спектри кристалу  $Tl_4CdI_6$ , що представлені на рис. 3.14. свідчать про те, що всі особливості тонкої структури РФС-спектрів відповідають енергетичним положенням внутрішніх електронів талію, кадмію та йоду – складових атомів талієвого йодиту кадмію. Виняток складають  $C1s$ - і  $O1s$ -лінії на оглядовому РФС-спектрі, проте їх відносна інтенсивність дуже мала.

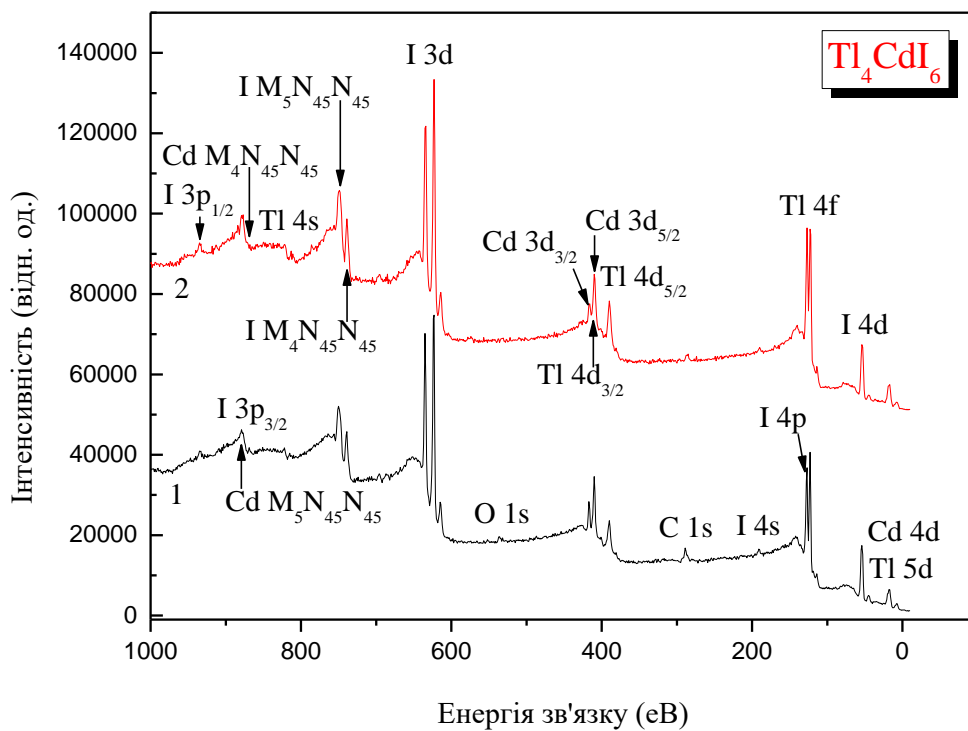


Рис. 3.14. Оглядові РФС-спектри, що досліджені для вихідної (1) і  $Ar^+$  іонно-бомбардованої (2) поверхонь монокристалу  $Tl_4CdI_6$ .

Наявність  $C1s$ - і  $O1s$ -спектрів зумовлена адсорбованими на поверхні вуглеводневими та кисневмісними структурами, оскільки до початку експериментів кристал контактував з повітрям кілька днів. Мала відносна інтенсивність  $O1s$ -спектру для вихідної поверхні та повна відсутність його на оглядовому спектрі кристалу  $Tl_4CdI_6$  після  $Ar^+$ -бомбардування, свідчить про низьку гігроскопічність досліджуваної поверхні кристалу. Ця особливість може

бути дуже важливою при застосуванні  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  кристалів в оптоелектронних приладах, що працюють в умовах навколишнього середовища.

РФС-спектри внутрішніх електронів кристалу  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  представлені на рис. 3.15, а енергії зв'язку наведені в табл. 3.3. З даних табл. 3.3. видно, що енергія зв'язку внутрішніх  $\text{Tl}4f_{7/2}$ - електронів у  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  трохи менша такої, що відповідає  $\text{Tl}^+$  [154]. Зарядовий стан атомів кадмію, як свідчать вимірювання енергій зв'язку внутрішніх  $\text{Cd}3d$ -електронів у  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ , набагато менший такого у  $\text{Cd}^{2+}$ , котрий очікувався на основі формули електронейтральності досліджуваної сполуки ( $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ , I). Однак точно оцінити зарядовий стан атомів кадмію у  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  заважає суперпозиція  $\text{Cd}3d_{5/2}$ - та  $\text{Tl}4d_{3/2}$ -спектрів.

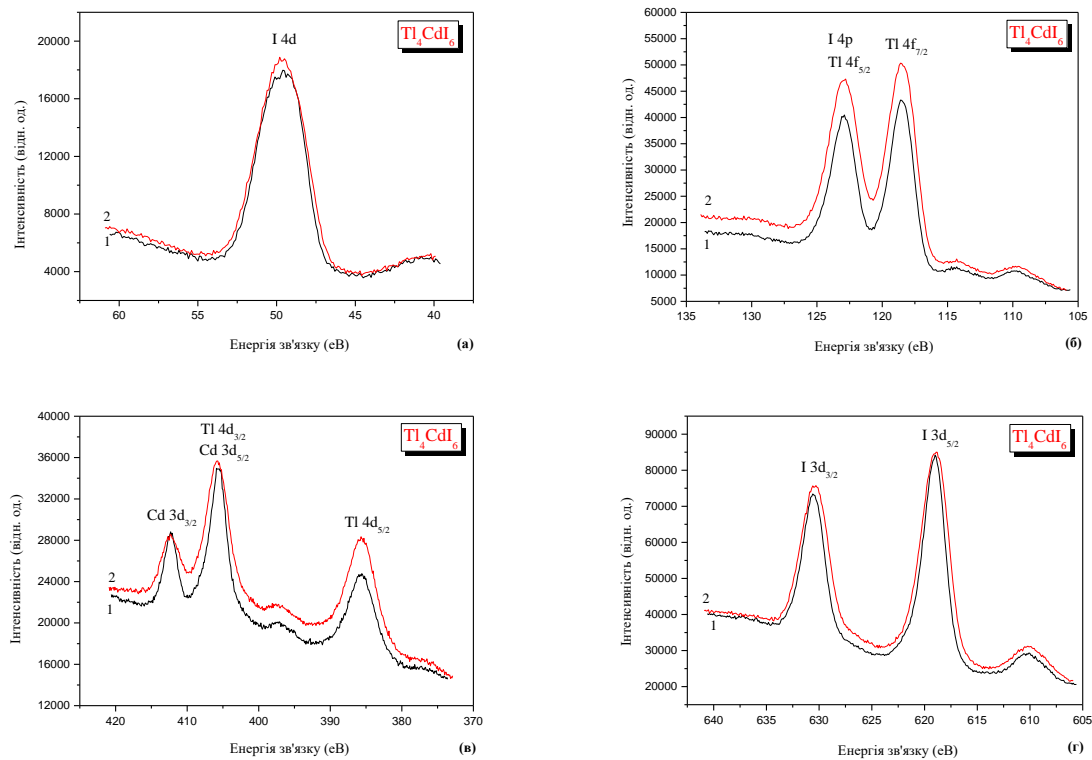


Рис. 3.15. РФС-спектри внутрішніх електронів вихідної (1) та бомбардованої іонами  $\text{Ag}^+$  (2) поверхонь кристалу  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ .

З рис. 3.15 і 3.16 видно, що після  $\text{Ag}^+$ -бомбардування відносна інтенсивність  $\text{Cd}3d$ - і  $\text{Cd}4d$ - спектрів дещо зменшується і вони уширюються. Однак суттєвих змін форми спектрів, а також появи нових спектральних особливостей не спостерігається. Це свідчить про відносну суттєву хімічну стабільність поверхні кристалу  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ .

Як видно з рис. 3.16, суттєвих змін енергетичного розподілу валентних електронних станів в результаті  $\text{Ar}^+$ -бомбардування кристалу  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  не відбувається. Енергії зв'язку внутрішніх електронів при цьому залишаються незмінними в межах чутливості експерименту (табл. 3.3).

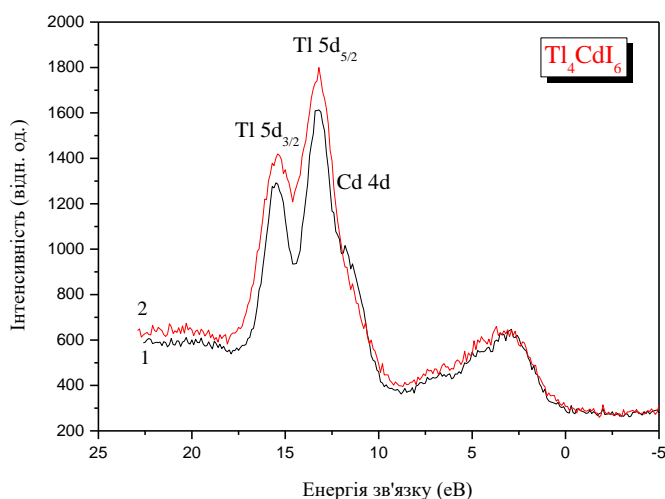


Рис. 3.16. РФС-спектри валентних електронів вихідної (1) та бомбардованої іонами  $\text{Ar}^+$  (2) поверхонь поверхонь кристалу  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ .

Таблиця 3.3

Енергії зв'язку внутрішніх електронів вихідної та  $\text{Ar}^+$ -бомбардованої поверхонь кристалу  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$

	Вихідна поверхня	$\text{Ar}^+$ іон- бомбардована поверхня
$\text{Tl}5d_{5/2} + \text{Cd}4d$	13,20	13,26
$\text{Tl}5d_{3/2}$	15,45	15,40
$\text{I}4d$	49,56	49,64
$\text{Tl}4f_{7/2}$	118,49	118,46
$\text{Tl}5f_{5/2} + \text{I}4p$	122,93	122,90
$\text{Tl}5d_{5/2}$	385,68	385,63
$\text{Cd}3d_{5/2} + \text{Tl}4d_{3/2}$	405,62	405,78
$\text{Cd}3d_{3/2}$	412,29	412,33
$\text{I}3d_{5/2}$	619,03	618,94
$\text{I}3d_{3/2}$	630,54	630,43

Також був досліджений енергетичний розподіл  $I p$ -станів методом PES (рис. 3.17). Рентгеноспектральні дослідження смуг емісії  $I L\gamma_4$  вказують на схожість енергетичного розподілу електронних  $I 5p$ -станів у сполуках  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$ .

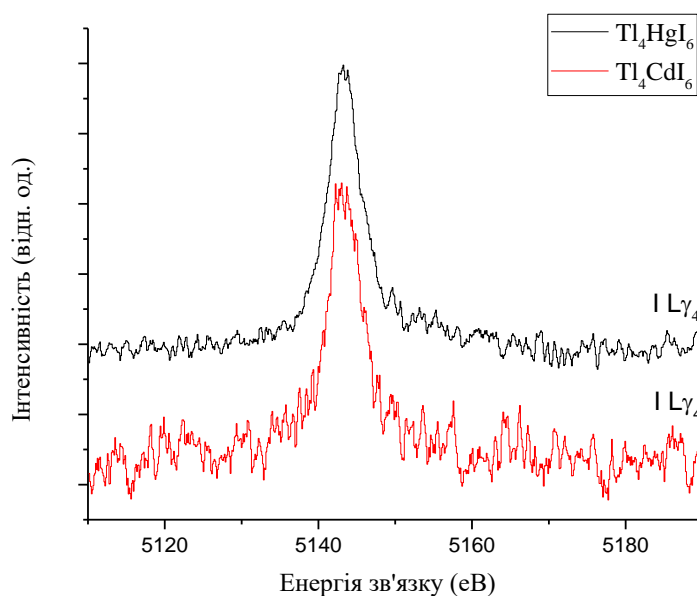


Рис. 3.17. Рентгенівські  $I L\gamma_4$  смуги емісії досліджені для монокристалів  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4CdI_6$

### 3.2.1.5. РФС-спектри внутрішніх та валентних електронів $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$

На рис. 3.18 представлені оглядові РФС-спектри монокристалу  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  [109], які були досліджені для вихідної і  $Ag^+$  іонно-бомбардованої поверхонь. З рисунку видно, що всі особливості тонкої структури РФС-спектрів, за винятком лінії  $C1s$ , добре відповідають енергетичним положенням внутрішніх електронів атомів, що формують хлорид  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ . Проте, відносна інтенсивність  $C1s$ -лінії досить мала на оглядових РФС-спектрах вихідної поверхні досліджуваного  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  монокристалу. Детальне дослідження РФС  $C1s$ -лінії (не наведена в даній роботі) для вихідної поверхні монокристалу  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  вказує на те, що лінія досить вузька, з максимумом зафіксованим поблизу 284,6 eV і без особливостей тонкої структури з високоенергетичного боку, які можуть бути віднесені до карбонатних утворень. Таким чином, походження  $C1s$ -лінії на

оглядових РФС-спектрах вихідної поверхні монокристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  пояснюється вуглеводнями, адсорбованими з повітря. Варто зазначити, що хімічної взаємодії поверхні монокристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  з киснем не відбувається під час її контакту з повітрям протягом декількох годин: ми не виявили наявності в РФС-спектрі  $\text{O}1s$ -лінії навіть на вихідній досліджуваній поверхні. Тому, вкрай низька гігроскопічність є досить привабливою особливістю поверхні  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ . Ця властивість дуже важлива при використанні сполуки  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  в оптоелектронних або наноелектронних пристроях, що працюють в умовах навколишнього середовища.

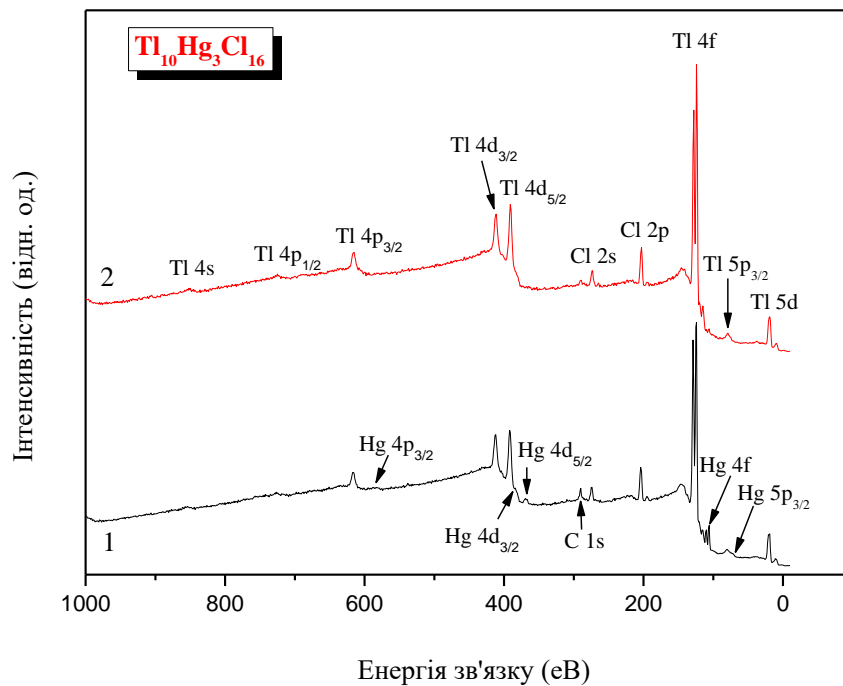


Рис. 3.18. Оглядові РФС-спектри вихідної (1) і  $\text{Ag}^+$  іонно-бомбардованої (2) поверхонь монокристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  [109].

РФС-спектри внутрішніх електронів для атомів талію, ртуті і хлору – складових елементів досліджуваної сполуки наведені на рис. 3.19-3.21 як для вихідної, так і для  $\text{Ag}^+$  іонно-бомбардованої поверхонь. Величини енергій зв'язку внутрішніх електронів для складових атомів поверхні кристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  до і після  $\text{Ag}^+$  іонного бомбардування наведені в таблиці 3.4.

Як видно з рис. 3.19 і 3.20 та даних, наведених у таблиці 3.4, значення енергій зв'язку внутрішніх електронів талію не змінюються в межах експерименту при  $\text{Ar}^+$  іонному бомбардуванні поверхні монокристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ . Проте, результати РФС свідчать про високу чутливість поверхні монокристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  до  $\text{Ar}^+$  іонного бомбардування. Це можна бачити з РФС-спектрів представлених на рис. 3.19-3.21.

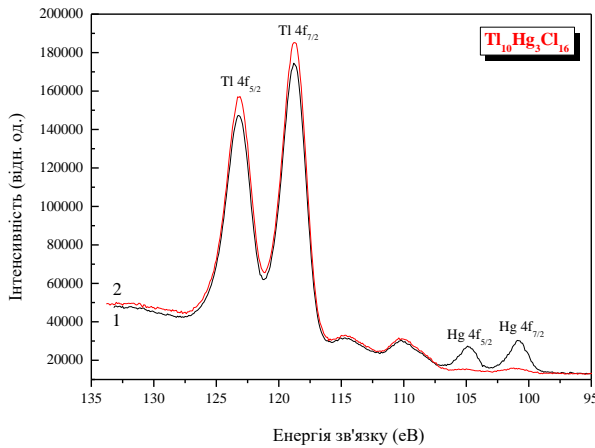


Рис. 3.19. РФС-спектри внутрішніх  $\text{Tl}4f$ - і  $\text{Hg}4f$ -електронів вихідної (1) і  $\text{Ar}^+$  іон-бомбардованої (2) поверхонь кристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  [109].

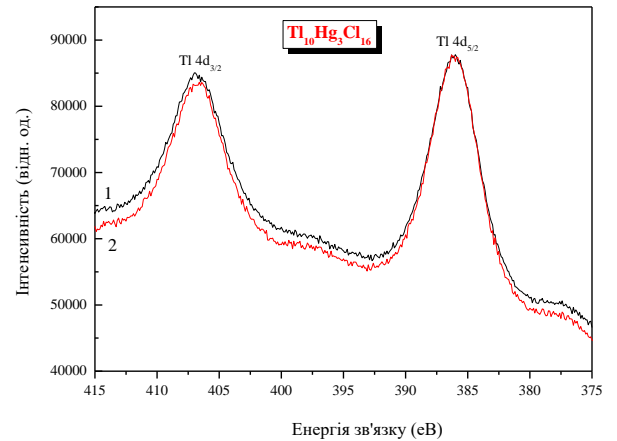


Рис. 3.20. РФС-спектри внутрішніх  $\text{Tl}4d$ -електронів вихідної (1) і  $\text{Ar}^+$  іон-бомбардованої (2) поверхонь кристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  [109].

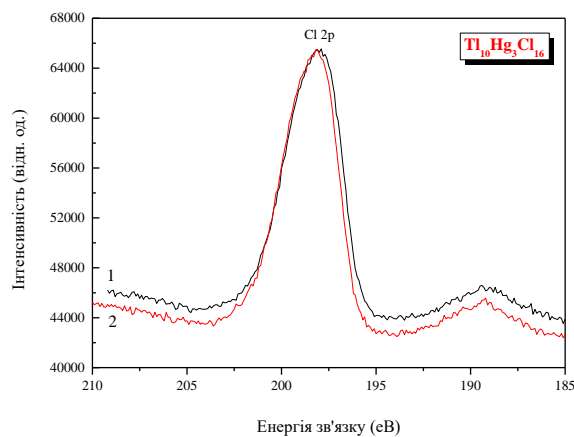


Рис. 3.21. РФС-спектри внутрішніх  $\text{Cl}2p$ -електронів вихідної (1) і  $\text{Ar}^+$  іон-бомбардованої (2) поверхонь кристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  [109].

Незважаючи на те, що  $\text{Ar}^+$  іонне-бомбардування  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  не призводить до істотних змін форми РФС-спектрів всіх складових елементів сполуки, ця обробка поверхні викликає різке зниження вмісту ртуті в аналізованих поверхневих шарах (майже повне видалення атомів ртуті, рис. 3.19). Це означає, що в сполуці  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  зв'язки Hg-Cl значно слабші в порівнянні зі зв'язками Tl-Cl. Раніше сильна міцність зв'язків Tl-Cl була доведена для інших талієвих хлоридів, а саме  $\text{TlPb}_2\text{Cl}_5$  [17] і  $\text{Tl}_3\text{PbCl}_5$  [171]. Слід зазначити, що подібний ефект зниження вмісту ртуті в одних і тих же умовах  $\text{Ar}^+$  іонного бомбардування спостерігався раніше для низки ртутьвмісних галогенідів [169, 170, 172] і халькогенідів [173]. У результаті розриву зв'язків Hg-Cl у верхніх аналізованих поверхневих шарах, викликаних  $\text{Ar}^+$  іонним бомбардуванням, енергія зв'язку внутрішніх Cl2p-електронів збільшується приблизно на 0,25 еВ, як це видно з рис. 3.21 і даних, що наведені в таблиці 3.4.

Таблиця 3.4.

Величини енергій зв'язку внутрішніх електронів  
для складових атомів поверхні кристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  [109].

	Вихідна поверхня	$\text{Ar}^+$ -іон очищена поверхня
$\text{Tl}5d_{5/2}$	13,65	13,57
$\text{Tl}5d_{3/2}$	15,77	15,70
$\text{Hg}4f_{7/2}$	100,99	101,2*
$\text{Hg}4f_{5/2}$	105,02	105,2*
$\text{Tl}4f_{7/2}$	118,76	118,63
$\text{Tl}4f_{5/2}$	123,24	123,11
Cl2p	197,88	198,22
Cl2s	268,73	268,94
$\text{Tl}4d_{5/2}$	386,06	386,13
$\text{Tl}4d_{3/2}$	406,78	406,91

\* Точність вимірювань становить 0,1 еВ

Цей факт вказує на те, що негативний заряд атомів хлору зменшується в результаті зазначеної вище обробки поверхні монокристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$ . Варто зазначити, що  $\text{Ar}^+$  іонне бомбардування поверхні монокристала  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$

суттєво не змінює енергетичного розподілу електронних станів в межах валентної зони (рис. 3.22).

Цей факт дозволяє припустити, що внесок парціальних щільностей електронних станів, пов'язаних з атомами ртуті, менший у валентній зоні  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  у порівнянні з внесками парціальних щільностей електронних станів, пов'язаних з атомами талію і хлору.

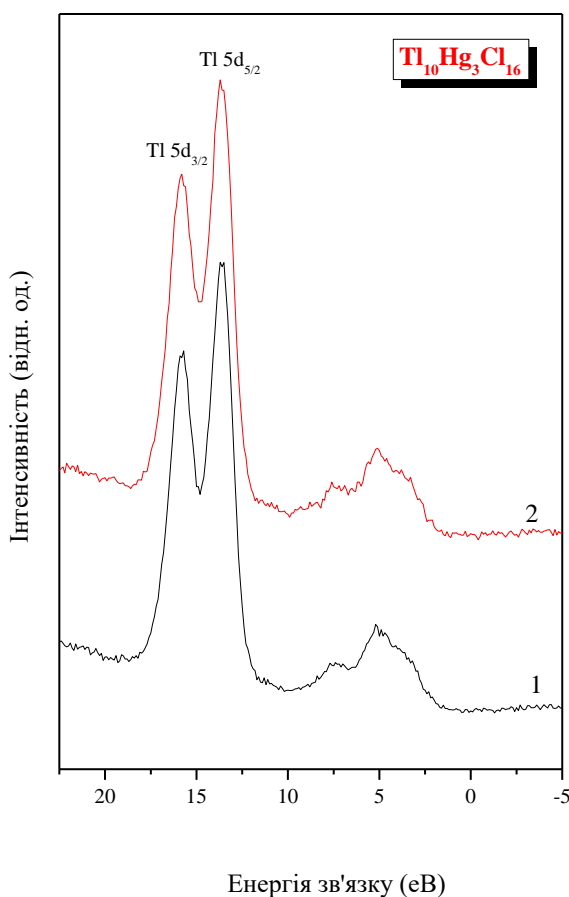


Рис. 3.22. РФС-спектри валентних електронів (включаючи верхні внутрішні  $\text{Tl}5d$  електронні стани), досліджені для вихідної (1) і  $\text{Ag}^+$  іонно-бомбардованої (2) поверхонь кристалу  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  [109].

Цікаво, що енергія внутрішніх  $\text{Tl}4f_{7/2}$ -електронів у  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  близька до такої у сполуці  $\text{TlTiOPO}_4$  [174], в той час як енергія зв'язку внутрішніх  $\text{Hg}4f_{7/2}$ -електронів у  $\text{Tl}_{10}\text{Hg}_3\text{Cl}_{16}$  більша приблизно на 0,4 eV у порівнянні з такою в  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  [175].



### Висновки до 3 розділу

Дослідження РФС-спектрів внутрішніх і валентних електронів поверхонь кристалів  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ) вказують на надзвичайно низьку гігроскопічність поверхні цих галогенідів, що є дуже корисною властивістю вказаних сполук при їх використанні в оптоелектронних пристроях, котрі працюють в умовах навколишнього середовища. РФС-вимірювання показують високу якість вирощуваних монокристалів  $Tl_4BX_6$  ( $B = Hg, Cd, Pb$ ;  $X = Cl, Br, I$ ), використовуючи метод Бріджмена-Стокбаргера. РФС-спектри дозволяють стверджувати про часткову чутливість поверхонь монокристалів  $Tl_4BX_6$  по відношенню до  $Ag^+$  іонного бомбардування. Зокрема,  $Ag^+$  бомбардування поверхні протягом 5 хв викликало зменшення вмісту ртуті в приповерхневих шарах приблизно на 29 % для монокристалу  $Tl_4HgI_6$ , 50 % для  $Tl_4HgBr_6$  та майже повне видалення атомів ртуті для  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$ . Однак, для кристалів  $Tl_4CdI_6$  і  $Tl_4PbI_6$  суттєвих змін форми спектрів, а також появи нових спектральних особливостей не спостерігається. Це свідчить про відносну суттєву хімічну стабільність поверхні кристалів  $Tl_4CdI_6$  і  $Tl_4PbI_6$ . Порівняння результатів РФС-досліджень вказує на те, що заміщення ртуті свинцем у сполуках  $Tl_4BI_6$  ( $B = Pb, Hg$ ) призводить до суттєвого підвищення стабільності кристалів щодо бомбардування  $Ag^+$  іонами. Отже, РФС-дослідження з використанням  $Ag^+$ -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.

РФС-дослідження вказують на 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,  $I/(Tl+Pb)$ .

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

## РОЗДІЛ 4. DFT-РОЗРАХУНКИ ЕЛЕКТРОННОЇ СТРУКТУРИ, ОПТИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ $Tl_4VX_6$ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ РАМАНІВСЬКИХ СПЕКТРІВ

### 4.1. Розрахунки електронної структури $Tl_4VX_6$ ( $V = Hg, Cd, Pb; X = Cl, Br, I$ ) з «перших принципів» на основі теорії функціоналу щільності (DFT)

#### 4.1.1. DFT-розрахунки електронної структури $Tl_4HgI_6$ з «перших принципів»

Як уже зазначалося у п. 1.2.1, дослідження авторів [76] свідчать про наявність у сполуці  $Tl_4HgI_6$  фазового переходу центросиметричної структури (пр.гр.  $P4/mnc$ ) в нецентросиметричну кристалічну структуру  $P4nc$ . Згідно авторів [76], фазовий перехід у  $Tl_4HgI_6$  типу  $P4/mnc \rightarrow P4nc$  відбувається при температурах вищих за 450 К. Як зазначено в п. 3.2.1.1, РФС-дослідження кристалу  $Tl_4HgI_6$  при кімнатній температурі (п.г.  $P4/mnc$ ) та температурі 200 °С (п.г.  $P4nc$ ) не засвідчили якихось суттєвих змін зарядового стану атомів чи енергетичного розподілу електронних станів у валентній смузі. Отже, РФС-дослідження вказують на те, що зміни електронної структури сполуки  $Tl_4HgI_6$  при фазовому переході  $P4/mnc \rightarrow P4nc$  не суттєві. З метою перевірки результатів експериментальних РФС-досліджень, були проведені також теоретичні першопринципні розрахунки щільності електронних станів сполуки  $Tl_4HgI_6$ . Розрахунки проводили за допомогою програми WIEN2k [176] методом приєднаних плоских хвиль – локальних орбіталей (ППХ-ЛО). В розрахунках використовували параметри кристалічної ґратки, що наведені в таблиці 4.1, а атомні координати в елементарній комірці обох фаз  $Tl_4HgI_6$  вибрані такими, що представлені в таблиці 4.2 (обидві таблиці містять експериментальні дані [11, 15, 76]).

Розрахунки проводились із врахуванням ефекту спінорбітальної взаємодії, а також параметру  $U$ . Величина останнього вибиралась рівною 5 eV і 3,5 eV для сильнокорельованих  $5d$ -станів атомів талію та ртуті, відповідно. Обмінно

кореляційний потенціал вибирали у формі модифікованого потенціалу Беке-Джонса [177]. Результати розрахунків повної щільності станів у сполуці  $Tl_4HgI_6$  в припущенні формування структур типу  $P4/mnc$  і  $P4nc$  представлені на рис. 4.1.

Таблиця 4.1.

Кристалоструктурні дані для  $Tl_4HgI_6$ 

Просторова група	$P4nc$	$P4/mnc$
$a$ (Å)	9,4437(6)	9,4438(6)
$c$	9,2561(7)	9,2563(7)
Об'єм елементарної комірки (Å <sup>3</sup> )	825,5(2)	825,5(2)
Розрахована питома густина (г/см <sup>3</sup> )	7,159(2)	7,158(2)

Таблиця 4.2.

Положення атомів в елементарній комірці сполуки  $Tl_4HgI_6$ . $Tl_4HgI_6$  (П.Г.  $P4nc$ )

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Tl	0,1476(10)	0,6469(10)	0,268(3)
Hg	0	0	0,019(4)
I1	0	0	0,2938(8)
I2	0	0	0,7277(8)
I3	0,1474(4)	0,3331(3)	0,019(2)

 $Tl_4HgI_6$  (П.Г.  $P4/mnc$ )

Атом	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Tl	0,1468(3)	$x+1/2$	$1/4$
Hg	0	0	0
I1	0	0	0,2836(8)
I2	0,1483(7)	0,3323(7)	0

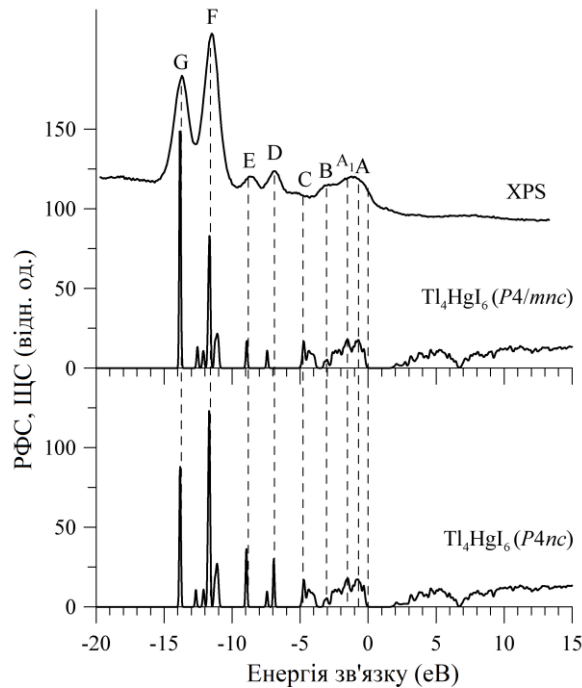


Рис. 4.1. Повні щільності електронних станів сполуки  $Tl_4HgI_6$  в припущенні кристалічних структур типу  $P4/mnc$  та  $P4nc$  в порівнянні з РФС-спектром валентних електронів кристалу  $Tl_4HgI_6$  дослідженого при кімнатній температурі.

Із вказаного рисунку видно, що основні особливості кривих повної щільності станів у  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  в обох типах кристалічних структур добре узгоджуються з енергетичним положенням та формою РФС-спектру валентних електронів, котрий отриманий для кристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$ . Отже, фазовий перехід  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6(P4/mnc) \rightarrow \text{Tl}_4\text{HgI}_6(P4nc)$  не призводить до суттєвої зміни повної щільності електронних станів в межах валентної смуги. Внески парціальних електронних станів у випадку двох вищевказаних типів кристалічних структур  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  теж схожі (рис. 4.2).

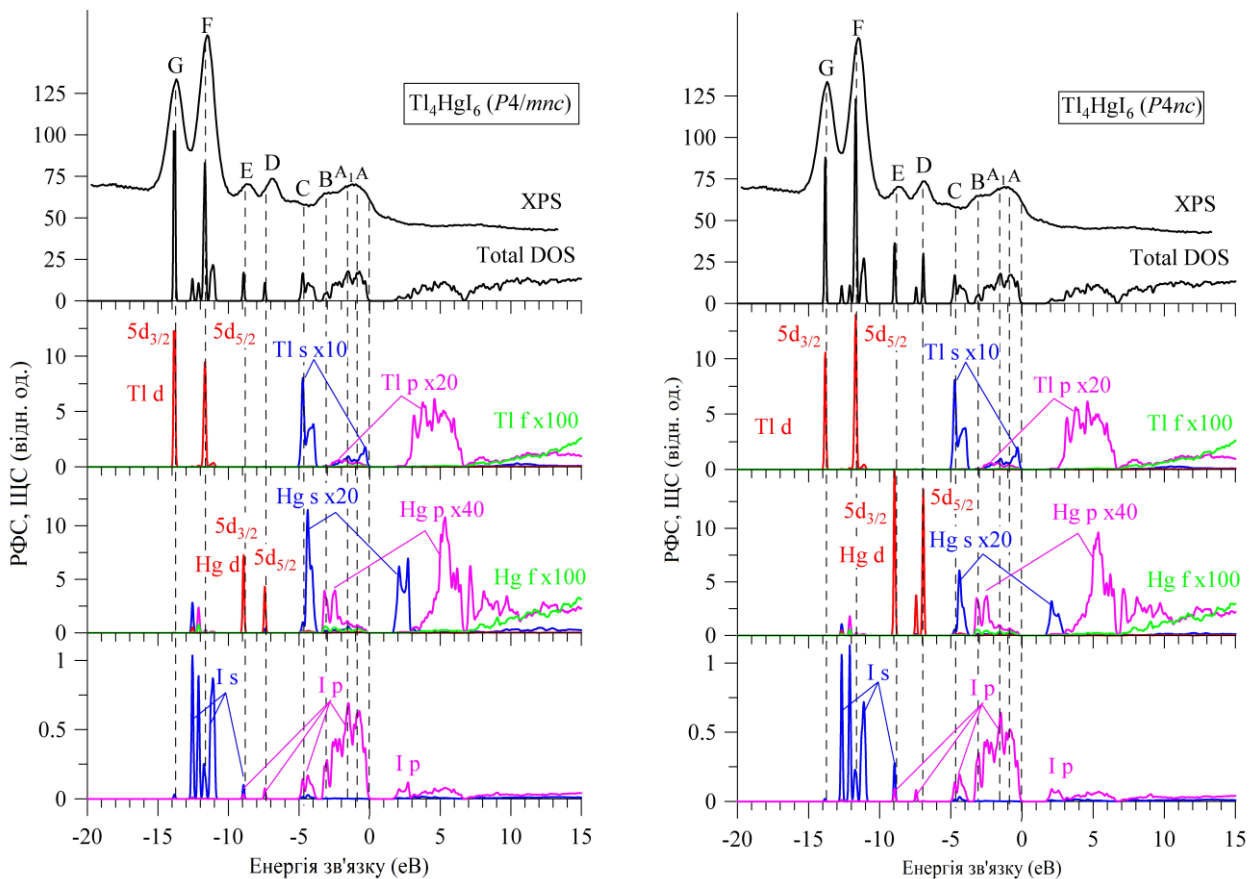


Рис. 4.2. Повна та парціальні щільності електронних станів сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  в припущенні кристалічних структур типу  $P4/mnc$  (а) та  $P4nc$  (б) суміщені в єдиній енергетичній шкалі з РФС-спектром валентних електронів кристалу  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$ .

Як видно з рис. 4.2, основний внесок у валентну зону  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  вносять  $I5p$ -стани (переважно у верхню та центральну їх частини; підсмуги А, А<sub>1</sub>, В), той час як дно валентної зони (особливість С, рис. 4.2) формується переважно вкладками  $Tl6s$ -станів, а також, в меншій мірі,  $I5p$ - та  $Hg6p$ - станів у центральну частину. Вклад  $Tl6s$ -станів у верхню частину валентної зони сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$

також спостерігаються у DFT-розрахунках, що представлені на рис. 4.2. Як видно з рис. 4.2, основний внесок у підсмуги D і E РФС-спектру валентних електронів  $Tl_4HgI_6$  здійснюють Hg5*d* електронні стани, в той час як підсмуги F і G формуються переважно Tl5*s*-станами. Суттєвий внесок у підсмугу F РФС-спектру здійснюють також I5*s*-стани.

Варто зауважити, що DFT розрахунки свідчать про порівнянність енергетичної щільності в сполуці  $Tl_4HgI_6$ :  $E_g = 1,732$  eV при розрахунках у припущенні кристалічної структури типу *P4/mnc* та  $E_g = 1,737$  eV у припущенні структури типу *P4nc*.

Як видно з рис. 4.2, I5*p*-стани сильно гібридизовані з Tl6*s*-станами у верхній частині, з Hg6*s*-станами – у центральній частині, та з Tl(Hg)6*s*-станами – у нижній частині валентної зони  $Tl_4HgI_6$ . Наявність гібридизації вищевказаних електронних станів свідчить про суттєвий внесок ковалентної складової у загальну систему хімічного зв'язку сполуки  $Tl_4HgI_6$ .

#### **4.1.2. DFT-розрахунки електронної структури та основних оптичних коефіцієнтів броміду $Tl_4HgBr_6$**

З РФС [91] встановлено низьку гігроскопічність  $Tl_4HgBr_6$ , властивість яка дуже важлива при застосуванні цього матеріалу в оптико-електронних приладах, що працюють в умовах навколишнього середовища. Однак, наскільки нам відомо, теоретичні зонні розрахунки особливостей енергетичного розподілу електронних станів різних симетрій атомів, що утворюють сполуку  $Tl_4HgBr_6$ , яка кристалізується в нецентросиметричній просторовій групі *P4nc*, відсутні. Розрахунки зонної структури були зроблені Бриком та ін. [89] для кристалу  $Tl_4HgBr_6$ , який кристалізується в центросиметричній просторовій групі *P4/mnc*. Щоб заповнити цю прогалину, в роботі [88] були проведені розрахунки зонної структури  $Tl_4HgBr_6$  з «перших принципів» на основі теорії функціоналу густини (DFT), реалізованого в рамках методу приєднаних плоских хвиль + локальних орбіталей (APW+LO), що входить в WIEN2k пакет [176] для вивчення загальної щільності електронних станів (DOS), парціальних щільностей станів і

електронних смуг уздовж обраних напрямків симетрії в межах першої зони Бріллюена. Крім того, в роботі [88] були проведені також неемпіричні розрахунки таких оптичних властивостей сполуки  $Tl_4HgBr_6$ , кристалізованої в нецентросиметричній просторовій групі  $R4nc$ , як коефіцієнт поглинання, дійсна і уявна частини діелектричної функції, спектр втрат енергії електронів, показник заломлення, коефіцієнт поглинання і оптичний спектр відбивання (розрахунки виконані за сприяння проф. А.А. Лаврентьєва (Ростов-на-Дону, Росія) та д-ра Т.В. Ву (Хошімін, В'єтнам)).

Результати DFT розрахунків зонної структури кривих загальної щільності станів, що проводились для  $Tl_4HgBr_6$  в PBE, PBE+U, MBJ і MBJ+U+SO наближеннях, представлені на рис. 4.3. На цьому рисунку, для порівняння, також представлено РФС-спектр валентної зони сполуки  $Tl_4HgBr_6$  [91]. На рис. 4.3 спектральна крива повної щільності станів  $Tl_4HgBr_6$  розрахована в наближенні PBE [96] показує значну недооцінку енергетичних положень для електронних  $Tl5d$ - і  $Hg5d$ -станів, які, як виявилось, є зміщеними приблизно на 1,0-1,2 еВ у бік енергії Фермі в порівнянні з енергетичними положеннями особливостей тонкої структури F і D відповідно РФС-спектру валентної зони  $Tl_4HgBr_6$ . На нашу думку, невідповідність теоретичної кривої загальної щільності електронних станів і експериментального РФС-спектра валентної зони  $Tl_4HgBr_6$  пояснюється відсутністю розгляду сильно корельованих  $d$ -електронів в наближенні PBE [96]. Ця проблема може бути вирішена в рамках PBE+U моделі [178, 179] з урахуванням параметра корекції U, який додається виключно для сильно корельованих електронів. Величина U використовується в якості підгоночного параметра для кращого співставлення з експериментальними даними. В DFT розрахунках, виконаних в рамках PBE+U моделі [178, 179] ми приймаємо значення  $U = 0,368$  Рід для  $Tl5d$ - і  $U = 0,257$  Рід для  $Hg5d$ -електронів, відповідно. Точно параметр U важко отримати теоретично. Ми використали параметри U для квазівнутрішніх електронів і їх використання не може істотно змістити розглянуті оптичні параметри тому що

вони дуже чутливі до значень  $E_g$  і енергетичного положення парціальних щільностей станів в валентній зоні і зоні провідності.

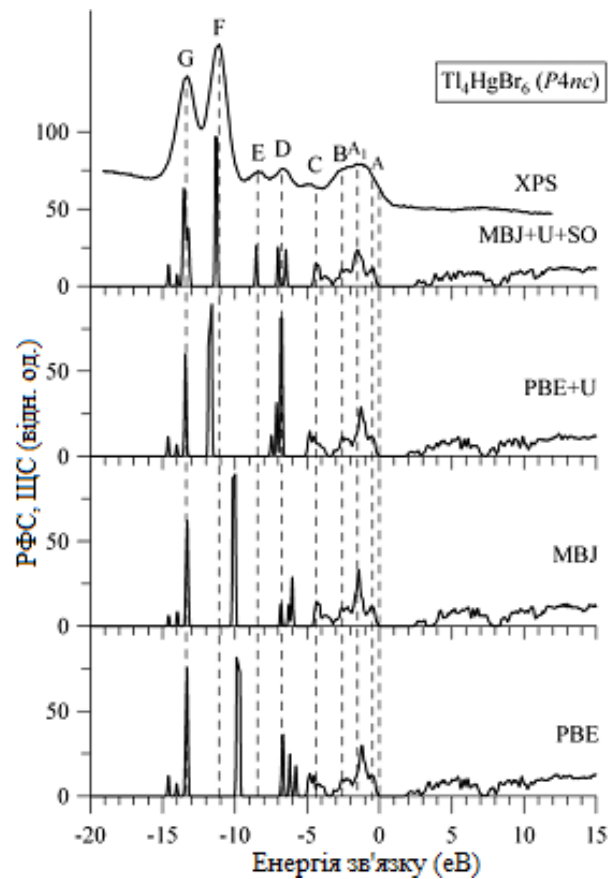


Рис. 4.3. Порівняння в єдиній енергетичній шкалі кривих щільності електронних станів, розрахованих для  $Tl_4HgBr_6$  в PBE, PBE+U, MBJ і MBJ+U+SO наближеннях, і РФС спектра валентної зони досліджуваної сполуки [88].

Як показали розрахунки [88], включення параметра  $U$  не викликає яких-небудь істотних змін в енергетичному розподілі повної і парціальних щільностей електронних станів у межах валентної зони і зони провідності  $Tl_4HgBr_6$ . Включення параметра  $U$  в розрахунки приводить до зсуву енергетичного положення  $Tl5d$ - і  $Hg5d$ -квазівнутрішніх електронів. Застосування PBE+U моделі [178, 179] в розрахунках APW+LO  $Tl_4HgBr_6$  викликає зміщення парціальних щільностей електронних  $Tl5d$ - і  $Hg5d$ -станів у бік, протилежний положенню рівня Фермі, що призводить до кращого узгодження тонкої структури теоретичних кривих загальної ЩС і експериментального РФС-спектру валентної зони. Крім того, добре відомо, що величина забороненої зони, котра розраховується в PBE наближенні [96], як

правило занижена в напівпровідниках і діелектриках [177, 180]. Результати зонних DFT розрахунків  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  виконані в PBE наближенні показують значення  $E_g = 1,834$  eV, що є заниженими відносно експериментально визначеної енергетичної щілини  $E_g = 2,43$  eV для цієї сполуки при температурі навколишнього середовища [91]. Використання PBE+U наближення [184-186] призводить до збільшення значення ширини забороненої зони  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  до 1,875 eV. Проте, значення  $E_g = 2,455$  eV отримується при використанні MBJ потенціалу [177] в розрахунках зонної структури  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ . Це теоретичне значення, майже збігається з експериментально визначеним для  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  у роботі [91]. Слід підкреслити, що атоми Tl і Hg вважаються важкими елементами [91, 182]. Тому в DFT розрахунках в межах MBJ+U потенціалу [177, 183] було враховано також і спін-орбітальну взаємодію (SO-COB) [184-186] (ми будемо називати ці розрахунки MBJ+U+SO). Відомо, що розгляд COB у випадку зонних розрахунків електронної структури з «перших принципів» групи сполук, на основі важких елементів (наприклад, U, Np, Pu, Am, Th і т.д.) змінює ряд параметрів, наприклад, магнітні моменти, ступінь локалізації 5f-станів, енергії хемосорбції легких атомів на поверхні важких атомів, модуль пружності і т.д. [187-191]. Як видно з результатів DFT-розрахунків, виконаних у рамках MBJ+U+SO наближення, основні характеристики кривої повної ЩС, збігаються з результатами, отриманими для сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  з використанням MBJ [177] і PBE+U [178, 179] наближення. Проте, очевидно (рис. 4.3), що теоретична крива повної ЩС розрахована в наближенні MBJ+U+SO найкраще узгоджується з експериментальним РФС-спектром валентної зони досліджуваної сполуки. Крім того, виконані в межах MBJ+U+SO наближення DFT розрахунки дають значення спін-орбітального розщеплення для  $\text{Pb}5d_{5/2,3/2}$ -електронів рівне 2,5 eV. Це теоретичне значення добре корелює з експериментальним  $\text{Pb}5d_{5/2,3/2}$  спін-орбітальним розщепленням отриманим експериментально для цієї сполуки в роботі [91]. Для порівняння, криві повної і найбільш істотних парціальних ЩС, обчислені в наближенні MBJ+U+SO для  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  суміщені з РФС спектром валентної зони цього броміду на рис. 4.4, а



детальні криві парціальних щільностей електронних станів атомів Tl, Hg, і Br наведені на рис. 4.5. Виконані DFT дані показують, що основна частина валентної зони сполуки  $Tl_4HgBr_6$  складається з чотирьох підсмуг, які позначені як A,  $A_1$ , B та C на рис. 4.5. З цього рисунка видно, що внесок Br4p-станів є основним у валентній зоні  $Tl_4HgBr_6$ . Br4p-стани дають вклад, в основному, у верхній і центральній частині валентної зони (підсмуги  $A_1$  і B, рис. 4.5) з дещо меншим їх вкладом у верхній частині (підсмуга A) і нижній частині (підзона C) валентної зони (в майже рівній пропорції). Наведені вище теоретичні дані добре узгоджуються з експериментальним дослідженням енергетичного розподілу Br4p-станів в  $Tl_4HgBr_6$  ґрунтуючись на вимірюваннях PEC Br  $K\beta_2$  смуги даного кристалу після механічного чищення його поверхні алмазним скребком (на рис. 4.5д досліджувана рентгенівська емісійна Br  $K\beta_2$  смуга суміщена в єдиній енергетичній шкалі з РФС-спектром валентних електронів вихідної поверхні кристалу  $Tl_4HgBr_6$  [91]).

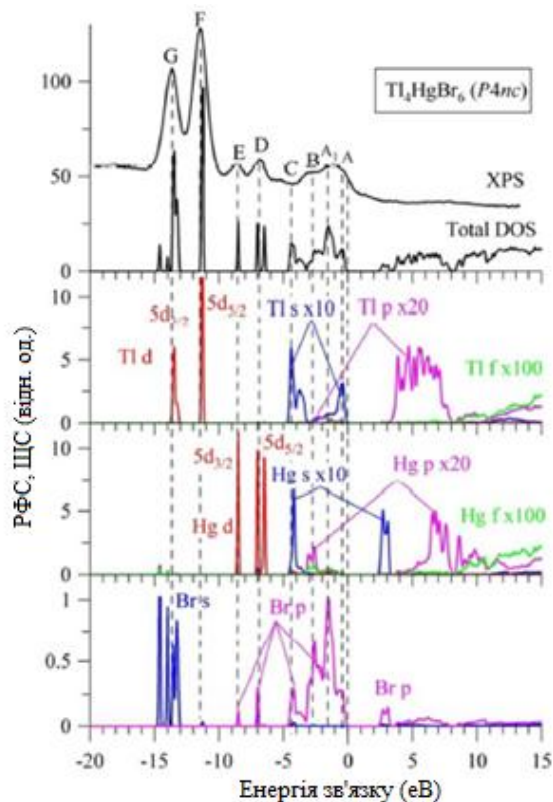


Рис. 4.4. Повна і парціальні щільності електронних станів сполуки  $Tl_4HgBr_6$  (розраховані в наближенні MBJ+U+SO) та РФС-спектр валентної зони, суміщені в єдиній енергетичній шкалі [88].

Як видно з рис. 4.5, електронні  $Tl6s$ - і  $Hg6s$ -стани вносять істотний вклад в нижній частині валентної зони, в той час як  $Tl6s$ -стани вносять значний вклад також і у верхній частині валентної зони  $Tl_4HgBr_6$ . Невеликі вклади  $Hg6p$ - і  $Tl6p$ -станів в центральній частині валентної зони  $Tl_4HgBr_6$  також виявлені в розрахунках зонної структури, що наведені на рис. 4.5.

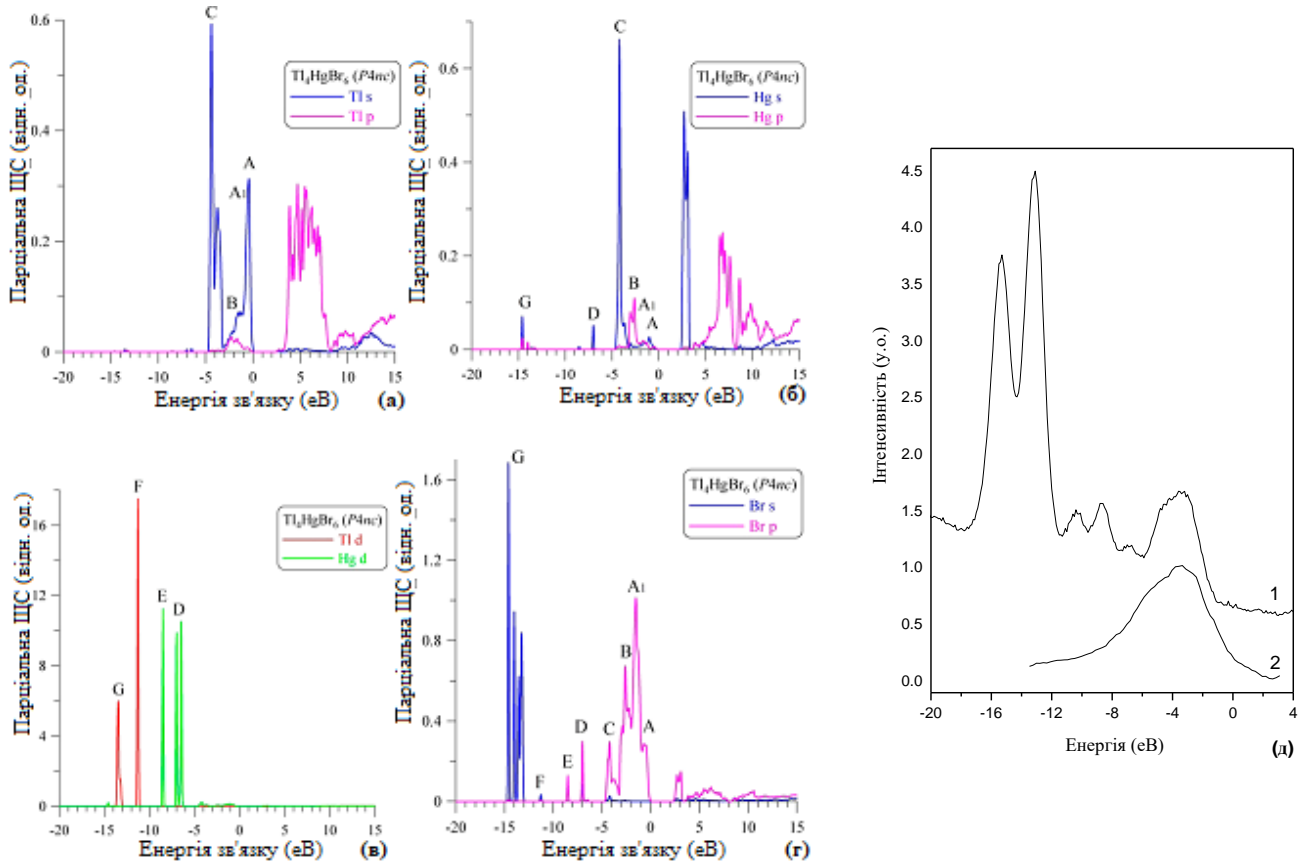


Рис. 4.5. Парціальні щільності  $Tl s$ - і  $Tl p$ - (а),  $Hg s$ - і  $Hg p$ - (б),  $Tl d$ - і  $Hg d$ - (в), та  $Br s$ - і  $Br p$ - (г) станів сполуки  $Tl_4HgBr_6$  (розраховані з MBJ+U+SO) [88] та суміщені в єдиній енергетичній шкалі РФС-спектр валентних електронів (1) [91] і рентгенівська емісійна  $Br K\beta_2$  смуга (2) кристалу  $Tl_4HgBr_6$  після механічного чищення поверхні кристала алмазним скребком (д).

Нижня частина підсмуги С енергетично відокремлена від верхньої частини підсмуги D, яка формується за рахунок внесків  $Hg5d_{5/2}$ -станів (рис. 4.4 і 4.5), щільною приблизно 2 еВ. Крім того, підсмуги F і G на РФС-спектрі валентних електронів сполуки  $Tl_4HgBr_6$  формуються в основному за рахунок внесків  $Tl5d_{3/2}$ -і  $Tl5d_{5/2}$ -станів відповідно, а підсмуга E формується за рахунок  $Hg5d_{3/2}$ -станів. Слід зазначити, що значні внески  $Br4s$ -станів в околі підсмуги G і  $Br4p$ -

станів в підсмугах E і D також виявлено в DFT розрахунках сполуки  $Tl_4HgBr_6$ , наведених на рис. 4.5. Вказані розрахунки свідчать, що  $Br4p$ -стани сильно гібридизовані з  $Hg6p$ -станами в області енергій, що відповідають центру підсмуги В валентної зони  $Tl_4HgBr_6$  (рис. 4.5), в той час як сильна гібридизація  $Br4p$ -станів з  $Tl6s$ - і  $Hg6s$ -станами в нижній частині валентної зони також характерна для електронної структури досліджуваного броміду. Наявність зазначеної вище гібридизації  $Tl6s$ -,  $Hg6s$ - і  $Hg6p$ -станів зі станами  $Br4p$ -симетрії вказує на те, що для сполуки  $Tl_4HgBr_6$  характерна наявність суттєвого вкладу ковалентної складової хімічного зв'язку (на додаток до її іонної складової). Що стосується заповнення зони провідності  $Tl_4HgBr_6$ , DFT розрахунки вказують, що поблизу дна зони провідності переважають вклади незайнятих  $Hg6s$ -станів, з дещо меншими вкладом незайнятих  $Br4p$ -станів (рис. 4.4 і 4.5).

Необхідно підкреслити, що результати вищенаведених розрахунків зонної структури були отримані для  $Tl_4HgBr_6$  в кристалічній структурі, що відповідає нецентросиметричній просторовій групі  $P4nc$ . Раніше, Брик та ін. [13] виконали зонні розрахунки в припущенні, що бромід  $Tl_4HgBr_6$  кристалізується в центросиметричній просторовій групі  $P4/mnc$ . Як і вищенаведені результати, так і результати Брика та ін. [89] свідчать, що  $Tl_4HgBr_6$  є прямозонним напівпровідником. Зокрема, Брик та ін. [89] отримали для броміду  $Tl_4HgBr_6$ , що кристалізується в центросиметричній просторовій групі  $P4/mnc$ , ширини забороненої зони  $E_g = 1,779$  eВ і  $E_g = 1,324$  eВ при розрахунках в наближеннях PBE [96] і Ceperley-Alder-Perdew-Zunger [192,193] для обмінно-кореляційного потенціалу, відповідно. Крім того, результати Брика і співавт. [89] показують також, що валентна зона  $Tl_4HgBr_6$  переважно формується з  $Br4p$  станів, в той час як дно зони провідності формується в основному за рахунок внесків незайнятих  $Hg6s$ -станів. Основна відмінність результатів розрахунків зонної структури  $Tl_4HgBr_6$  наведених в даній роботі з тими, що отримані авторами [89], є те, що наші результати свідчать про те, що нижня частина валентної зони для досліджуваного броміду формується в основному за рахунок вкладів  $Tl6s$ - і  $Hg6s$ -станів з трохи меншими внеском  $Br6p$ -станів. В той час як Брик та ін. [89]

стверджують, що внески  $Hg5d$ - і  $Tl6s$ -станів переважають у нижній частині валентної зони сполуки  $Tl_4HgBr_6$  і вказані електронні стани утворюють дві нерозривні підсмуги. Наведені в даній дисертаційній роботі DFT розрахунки показують, що підсмуги, утворені  $Hg5d$ -станами, енергетично добре відділені від дна валентної зони  $Tl_4HgBr_6$ . Слід зазначити, що основні особливості заповнення валентної зони броміду  $Tl_4HgBr_6$  схожі з тими, які встановлені для інших  $Tl$ -вмісних потрійних бромідів, зокрема для  $Tl_3PbBr_5$  [194] і  $TlPb_2Br_5$  [195]. Як і в  $Tl_4HgBr_6$ , DFT розрахунки, виконані в роботах [194, 195] показують, що валентна зона  $Tl_3PbBr_5$  і  $TlPb_2Br_5$  формується, головним чином, за рахунок внесків  $Br4p$ -станів, що розташовуються переважно у верхній частині валентної зони, в той час як  $Tl6s$ -стани формують її дно.

Дисперсія зон для сполуки  $Tl_4HgBr_6$  представлена на рис. 4.6 для декількох напрямків симетрії тетрагональної ЗБ (рис. 4.7), котра характерна для досліджуваного броміду. Діаграма тетрагональної ЗБ, що використана в даних розрахунках, аналогічна тій, що застосовувалась в роботі [196]. Координати  $k$ -точок ЗБ наведеної на рис. 4.9 є наступними: X (0.5 0.0 0.0), A (0.5 0.5 0.5), R (0.0 0.5 0.5), Г (0.0 0.0 0.0), X (0.5 0.0 0.0), R (0.5 0.0 0.5), Z (0.0 0.0 0.5), і Г (0.0 0.0 0.0). Варто зазначити, що значення  $E_g$  (2,456 eV), отримане в DFT-розрахунках сполуки  $Tl_4HgBr_6$  у наближенні MBJ+U+SO, близьке до експериментально визначеного в роботі [91]. Дисперсії кривих поблизу максимуму валентної зони (VMB) і мінімуму зони провідності (СМВ) є досить плоскими в  $k$ -просторі, як показано на рис. 4.8. Це може свідчити про високу ефективну масу і низьку рухливість електронів у броміді  $Tl_4HgBr_6$ . APW+LO-розрахунки дозволяють зробити висновок, що екстремуми валентної зони і зони провідності (VMB і СМВ) в  $Tl_4HgBr_6$  розташовані в точці Г (0.0 0.0 0.0). Тому бромід  $Tl_4HgBr_6$  – прямозонний напівпровідник.

Результати DFT розрахунків, виконаних в MBJ+U+SO наближенні, для основних оптичних коефіцієнтів  $Tl_4HgBr_6$ , а саме коефіцієнта поглинання  $\alpha(\omega)$ , дійсної та уявної частин діелектричної функції ( $\epsilon_1(\omega)$  і  $\epsilon_2(\omega)$ , відповідно), показника заломлення  $n(\omega)$ , коефіцієнта екстинкції  $k(\omega)$ , коефіцієнта оптичного

відбиття  $R(\omega)$  і електронного спектра енергетичних втрат  $L(\omega)$  представлені на рис. 4.8-4.14. Варто нагадати, що основні внески в оптичні спектри твердих тіл обумовлені переходами від вершини валентної зони в нижню частину зони провідності.

Як видно з рис. 4.8, край оптичного поглинання, тобто перша критична точка, з'являється в броміді  $Tl_4HgBr_6$  для фотонів з енергією приблизно 2,5 еВ. Як уже згадувалося вище, значення ширини забороненої зони, отримане у наших APW+LO розрахунках з використанням MBJ+U+SO наближення, дорівнює 2,456 еВ. Це теоретичне значення енергетичної щілини досить добре узгоджується з експериментальним значенням  $E_g$ , отриманим для  $Tl_4HgBr_6$  при 300 К, а саме  $E_g = 2,43$  еВ [91].

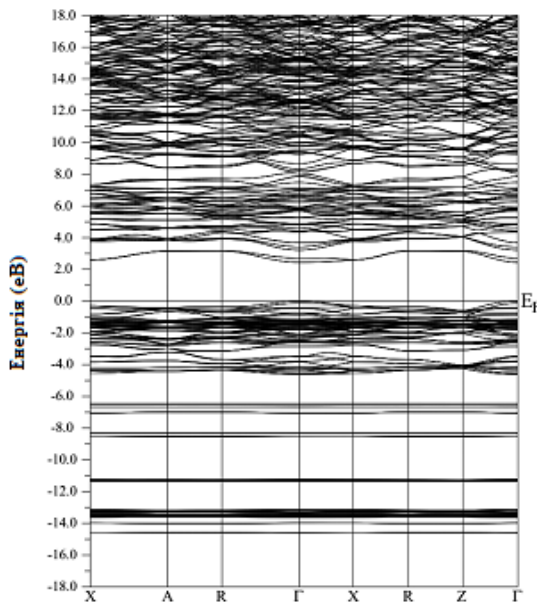


Рис. 4.6. Електронні смуги уздовж обраних напрямків симетрії в межах першої зони Бріллюена  $Tl_4HgBr_6$  [88].

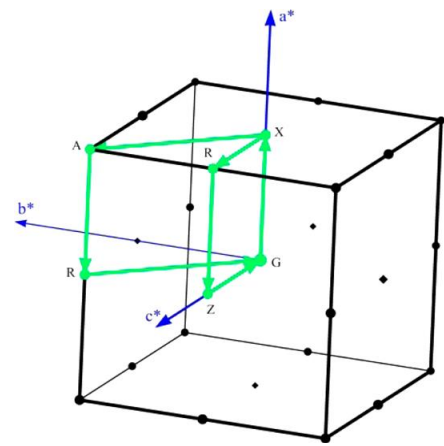


Рис. 4.7. Схема зони Бріллюена для тетрагональної структури, характерної для  $Tl_4HgBr_6$  [88].

Добре відомо, що зонні DFT розрахунки, як правило, занижують значення енергетичних щілин в напівпровідниках і діелектриках. Оскільки розрахункові оптичні властивості надзвичайно чутливі до величини енергетичної щілини, коригування теоретичних значень  $E_g$ , до експериментальних, як правило, використовується при розрахунках оптичних параметрів. Згаданий вище фактор визначається як різниця між обчисленими і експериментально вимірними

величинами  $E_g$  для напівпровідників/діелектриків [197]. Однак, у зв'язку з тим, що теоретично і експериментально отримані значення ширини забороненої зони сполуки  $Tl_4HgBr_6$  збігаються, немає необхідності виконувати підгонку теоретичної енергетичної щілини до експериментально отриманої. Тому наведені нижче DFT розрахунки основних оптичних коефіцієнтів для  $Tl_4HgBr_6$  були отримані з використанням теоретично отриманого значення  $E_g$  (2,456 eV).

Як видно з рис. 4.8, оптичний коефіцієнт поглинання  $\alpha(\omega)$  сполуки  $Tl_4HgBr_6$  сильно зростає для енергій фотонів вище 3,5 eV. Таким чином, спектральна область сильного поглинання досліджуваного броміду простягається енергетично приблизно від 3,5 eV до 27 eV. У вказаній вище області енергій, коефіцієнт поглинання  $\alpha(\omega)$  сполуки  $Tl_4HgBr_6$  має низку спектральних піків, які виникають за рахунок різних електронних переходів. Відносні пікові інтенсивності змінюються зі зміною енергії фотонів в межах області обчисленого поглинання. Отримані теоретичні дані свідчать, що сполука  $Tl_4HgBr_6$  є дуже перспективним матеріалом для застосування в оптоелектронних пристроях.

Розрахована дійсна частина діелектричної функції  $\varepsilon_1(\omega)$  для  $Tl_4HgBr_6$  показана на рис. 4.9. З цього рисунка видно, що крива  $\varepsilon_1(\omega)$  броміду  $Tl_4HgBr_6$  описується виникненням щонайменше п'яти добре роздільних спектральних піків, а саме: А (~4,5 eV), В (~5,5 eV), С (~7 eV), D (~10,5 eV), і Е (~17,5 eV). Енергетичні положення вищезазначених особливостей тонкої структури для кривої  $\varepsilon_1(\omega)$  сполуки  $Tl_4HgBr_6$ , як видно з порівняння рис. 4.9 і 4.10, добре відповідають таким аналогічним пікам уявної частини діелектричної функції  $\varepsilon_2(\omega)$ . На рис. 4.9 показано, що дійсна частина діелектричної функції  $\varepsilon_1(\omega)$  спадає починаючи приблизно від 5,5 eV до 8 eV, а потім крива  $\varepsilon_1(\omega)$  зростає зі збільшенням енергії фотонів приблизно до 10 eV з подальшим її зменшенням приблизно до 12,5 eV. При енергіях вище, ніж 17,5 eV, крива  $\varepsilon_1(\omega)$  повільно спадає приблизно до 18,5 eV, а потім вона монотонно зростає приблизно до 27 eV. Як видно з рис. 4.11, статичні значення дійсної частини діелектричної функції  $Tl_4HgBr_6$  ( $\varepsilon_1(\omega)$  при нульовій частоті) наступні:  $\varepsilon_1^{xx}(0) = 7,918$  і

$\epsilon_1^{ZZ}(0) = 8,520$ . Крім того, розрахункова уявна частина діелектричної функції  $\epsilon_2(\omega)$  спадає починаючи приблизно від 5,5 еВ і, демонструє наявність кількох спектральних піків, позначених як С, D і E на рис. 4.10, прямуючи до нуля при енергіях близько 22-27 еВ. За підсумками наших DFT розрахунків для повних ЩС і парціальних ЩС  $Tl_4HgBr_6$ , показаних на рис. 4.5 і 4.6, можна зробити висновок, що спектральні піки кривої  $\epsilon_2(\omega)$  (рис. 4.10) проявляються через електронні переходи наступним чином: піки А (~4 еВ) і В (~5 еВ) обумовлені електронними переходами з валентних  $Tls$ -станів з верхньої валентної зони до незайнятих  $Tlp$ -станів в нижній частині зони провідності, пік С (~6 еВ) походить від електронних переходів з  $Tls$ - до  $Tlp$ - станів і від  $Hgp$ - до  $Hgs$ -станів, пік D (~10,5 еВ) пов'язаний з переходами з  $Hgs$ - в  $Hgp$ -стани, а також від  $Tls$ - до  $Tlp$ -станів і, нарешті, пік E (~17 еВ) формується за рахунок переходів з  $Brs$ - до  $Brp$ -станів, а також з  $Hgd$ - і  $Tld$ - до  $Tlp$ -станів.

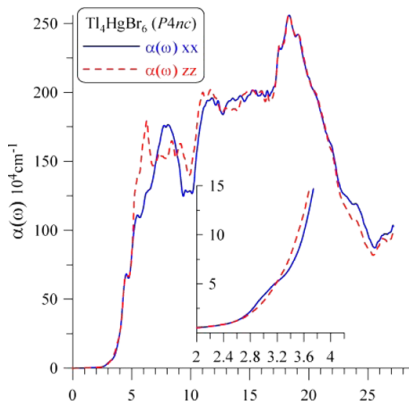


Рис. 4.8. Коефіцієнт поглинання  $\alpha(\omega)$   $Tl_4HgBr_6$  (MBJ+U+SO) [88].

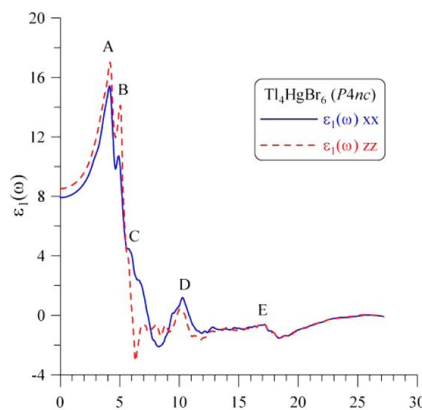


Рис. 4.9. Реальна частина діелектричної функції  $\epsilon_1(\omega)$   $Tl_4HgBr_6$  (MBJ+U+SO) [88].

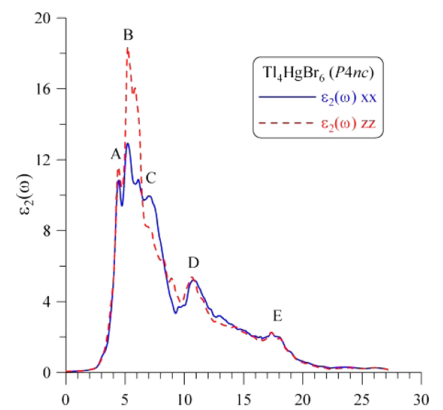


Рис. 4.10. Уявна частина діелектричної функції  $\epsilon_2(\omega)$   $Tl_4HgBr_6$  (MBJ+U+SO) [88].

Вкрай важливо, що представлена вище інтерпретація походження піків, які спостерігаються на кривій  $\epsilon_2(\omega)$  сполуки  $Tl_4HgBr_6$  включає тільки міжзонні переходи, які підпорядковуються правилами відбору ймовірностей для матричних елементів дипольного переходу, тому що в наших розрахунках уявної частини діелектричної функції  $\epsilon_2^{ij}(\omega)$  спільні щільності станів були прийняті до уваги у такий спосіб, як це детально викладено у роботі [198].

Розрахована крива показника заломлення  $n(\omega)$  сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  представлена на рис. 4.11. З порівняння рис. 4.9 і 4.11 видно, що форми і енергетичні положення особливостей тонкої структури кривих  $\varepsilon_1(\omega)$  і  $n(\omega)$  схожі між собою. Розрахований показник заломлення  $n(\omega)$  сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  на нульовій частоті близький до значень  $n^{xx}(0) = 2,814$  і  $n^{zz}(0) = 2,919$ . Максимальні значення показника заломлення  $n(\omega)$   $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ , як показано на рис. 4.11, розташовані в діапазоні енергій 2-6 еВ з декількома невеликими піками, що виникають на інших конкретних енергіях. Як видно з рис. 4.11, показник заломлення  $n(\omega)$   $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  наближається до нуля при високих енергіях фотонів. Походження піків А (~4 еВ), В (~5 еВ), С (~6-7 еВ), D (~10,5 еВ) і Е (~17,5 еВ), виявлене в наших DFT розрахунках для показника заломлення  $n(\omega)$  пояснюється міжзонними електронними переходами, що відповідає парціальним ШС для  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ , які наведені на рис. 4.6 і 4.7.

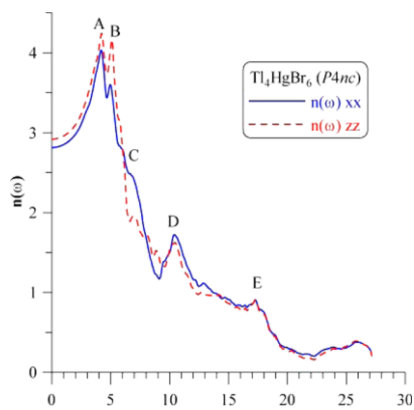


Рис. 4.11. Дисперсія показника заломлення  $n(\omega)$   $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  (MBJ+U+SO) [88].

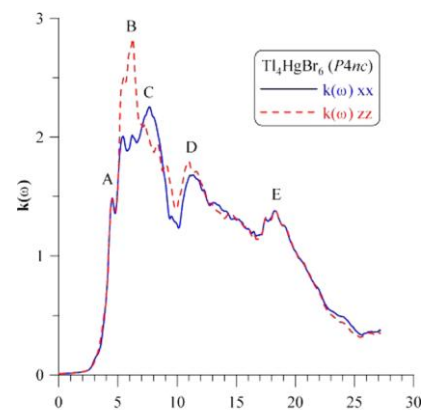


Рис. 4.12. Дисперсія коефіцієнта екстинкції  $k(\omega)$   $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  (MBJ+U+SO) [88].

Розрахована дисперсія коефіцієнта екстинкції  $k(\omega)$  для  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  представлена на рис. 4.12. З порівняння рис. 4.10 і 4.12, можна стверджувати, що крива  $k(\omega)$  дуже схожа на криву  $\varepsilon_2(\omega)$  в  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ . Варто вказати, що деякі видимі відхилення форми кривих  $k(\omega)$  і  $\varepsilon_2(\omega)$  одна від одної можна пояснити тим фактом, що MBJ+U+SO потенціал, використаний в наших DFT розрахунках  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  невиправданий для середовища, що володіє ненульовим коефіцієнтом поглинання. Досягнуті максимальні значення коефіцієнта поглинання  $k(\omega)$



розташовані в межах області енергій від 5 до 20 еВ, з кількома особливостями тонкої структури.

На рис. 4.13 показано розрахований коефіцієнт оптичного відбивання  $R(\omega)$  сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ . Дві відмінні від нуля компоненти кривої  $R(\omega)$  рівні 22,62% і 23,98%, і вони відповідають відбиванню при 0 еВ вздовж осей  $x$  і  $z$ . З порівняння рис. 4.12 і 4.13, можна побачити, що форма кривої  $R(\omega)$  нагадує таку кривої  $k(\omega)$  для енергій в діапазоні приблизно від 3 еВ до 12 еВ, а енергетичні положення особливостей тонкої структури, що спостерігаються на кривій  $R(\omega)$  добре збігаються з такими коефіцієнта екстинкції  $k(\omega)$  і уявної частини діелектричної функції  $\varepsilon_2(\omega)$  сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  (рис. 4.10, 4.12 і 4.13). Крім того, з рис. 4.13 видно, що для коефіцієнта оптичного відбивання  $R(\omega)$  сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  характерна наявність різких мінімумів при енергіях близько 10, 17 і 25,5 еВ і їх енергетичні положення збігаються з аналогічними мінімумами виявленими на кривій коефіцієнта екстинкції  $k(\omega)$  (рис. 4.12). Наявність мінімумів енергій поблизу 10 і 17 еВ характерна і для кривої уявної частини діелектричної функції  $\varepsilon_2(\omega)$  сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  (рис. 4.12). Рис. 4.13 показує, що максимальні значення коефіцієнта оптичного відбивання  $R(\omega)$  сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  спостерігаються для значень енергії фотонів в інтервалі приблизно від 18 еВ до 32 еВ (при цьому деякі менші піки з'являються при інших енергіях).

На рис. 4.14 представлено спектр енергетичних втрат електронів  $L(\omega)$  сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ . З цього рисунка видно, що крива  $L(\omega)$  монотонно зростає, починаючи приблизно від 3,5 еВ і демонструє наявність двох невеликих максимумів приблизно при 9,5 і 17 еВ з подальшим різким збільшенням приблизно до 25 еВ, що призводить до появи максимуму на кривій енергетичних втрат електронів  $L(\omega)$  при цьому значенні енергії. Порівняння рис. 4.12 і 4.14 дозволяє зробити висновок про те, що спектральний максимум поблизу 25 еВ на кривій  $L(\omega)$  відповідає плазмовій частоті броміду  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$ . Крім того, як видно з рис. 4.14, анізотропія функції  $L(\omega)$  для різних компонент тензора ( $xx$ ,  $zz$ ) сполуки  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  незначна при енергіях в діапазоні приблизно від 3 еВ до 27 еВ.

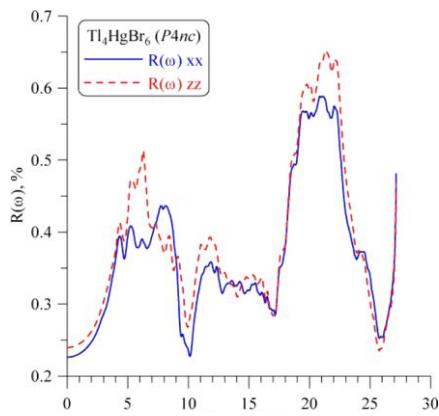


Рис. 4.13. Коефіцієнт оптичного відбивання  $R(\omega)$   $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  (MBJ+U+SO) [88].

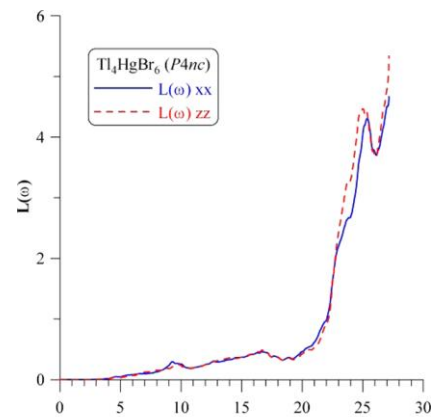


Рис. 4.14. Спектр енергетичних втрат електронів  $L(\omega)$   $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  (MBJ+U+SO) [88].

### 4.1.3. DFT-розрахунки електронної структури $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$

#### з «перших принципів»

Результати DFT-обчислень загальної та парціальної щільностей станів  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  наведені на рис. 4.15. Зонну структуру та щільність станів розраховували за допомогою програмного пакету Quantum Espresso. Ми використовували псевдопотенціали з бібліотеки Quantum Espresso з обмінно-кореляційним потенціалом у вигляді узагальненого апроксимаційного градієнта (GGA) згідно з Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE-GGA) [30]. Дослідження збіжності по параметру енергії обрізання та кількості  $k$ -точок показало, що енергія відсічення 80 Ry та набір  $k$ -точок  $3 \times 6 \times 12$  забезпечують точність повної енергії 0,1 mRy/атом. Параметри елементарної комірки та положення атомів у ній при розрахунках сполуки  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  вибирали такими, як наведено у табл. 1.5.

З рис. 4.15 очевидно, що валентна зона сполуки  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  може бути «розбита» у вигляді трьох піддіапазонів. Верхній діапазон від 0 до  $-3,2$  eV утворюється головним чином за рахунок внесків  $5p$ -станів, зі значно меншим внеском  $6s$ -станів (у верхній частині),  $6p$ -станів (у центральній частині) та  $6d$ -станів (у нижній частині). Центральний піддіапазон валентної зони (в енергетичному інтервалі від  $-3,9$  до  $-5,5$  eV) формується за рахунок вкладів  $6s$ -станів із значно меншим вкладом  $5p$ -станів. Нижній піддіапазон (в енергетичному околі поблизу  $-7,4$  eV) формується за рахунок вкладів  $6s$ -

станів. Деякі смуги в околі енергій поблизу  $-10,0$ ;  $-11,8$  та  $-16,2$  eВ в основному зумовлені вкладом  $Tl5d$ -,  $I5s$ - та  $Pb5d$ -станів, відповідно. Поблизу дна зони провідності переважають незайняті  $Tlp$ -стани, з меншими вкладами незайнятих  $Ip$ - і  $Pbp$ -станів.

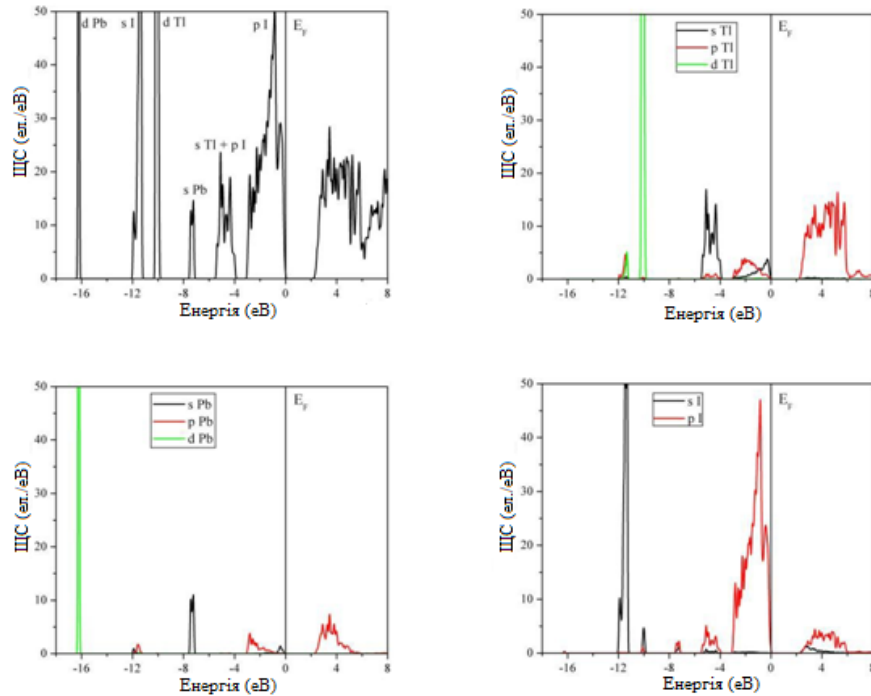


Рис. 4.15. Загальна та парціальні щільності електронних станів атомів талію, свинцю та йоду в сполуці  $Tl_4PbI_6$ .

Як видно з рис. 4.15, електронні  $I4p$ -стани сильно гібридизовані зі станами  $Tlp$ - і  $Pbp$ -симетрії у верхній і нижній частинах, відповідно верхнього піддіапазону А, а також зі стани  $Tl6s$ -симетрії в центральній частині піддіапазону В валентної смуги. Існування згаданих вище гібридизованих електронних станів свідчить, що крім іонної складової хімічного зв'язку існує також значний вклад ковалентної складової хімічного зв'язку для випадку зв'язків  $Tl-I$  та  $Pb-I$  у  $Tl_4PbI_6$ , що підтверджує припущення, зроблені ґрунтуючись на РФС-вимірювань енергій зв'язку внутрішніх електронів, пов'язаних з талієм та свинцем.

Електронні смуги через вибрані шляхи симетрії в першій зоні Бриллюена сполуки  $Tl_4PbI_6$  представлені на рис. 4.16.

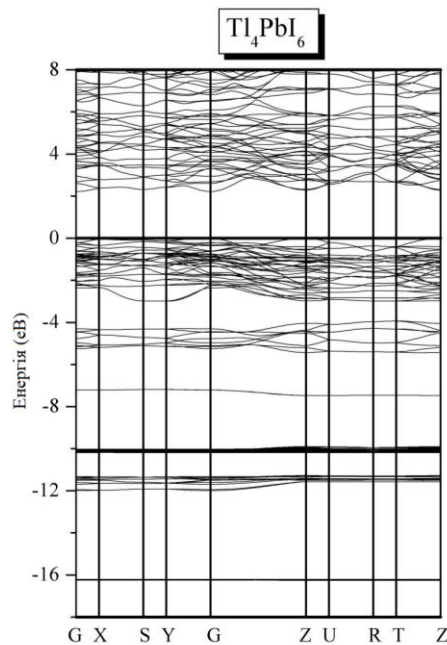


Рис. 4.16. Зонна структура в межах першої зони Бриллюена сполуки  $Tl_4PbI_6$  [95].

Наші результати дозволяють стверджувати, що сполука  $Tl_4PbI_6$  є непрямозонним напівпровідником із шириною забороненої зони 2,22 eV та максимумом валентної зони і мінімумом зони провідності, розташованими відповідно в точках  $\Gamma$  і Z. Це теоретичне значення трохи менше, ніж експериментальна оцінка  $E_g = 2,35$  eV у кристалі  $Tl_4PbI_6$ . Тим не менше, заниження значень  $E_g$  у напівпровідниках/діелектриках є загальновідомим недоліком DFT розрахунків, які проводяться з використанням наближення GGA-PBE, оскільки в цьому випадку відбувається надделокалізація зайнятих станів, що спричиняє зміщення валентної зони в бік більш високих енергій. Як результат, значення  $E_g$  зменшується в такому випадку для напівпровідникових/діелектричних матеріалів.

#### 4.1.4. DFT-розрахунки електронної структури $Tl_4CdI_6$ з «перших принципів»

Електронну структуру сполуки  $Tl_4CdI_6$  розраховували за допомогою програми WIEN2k [210] методом приєднаних плоских хвиль – повного потенціалу (ППХ-ПП). Радіуси маффін-тін сфер вибирали наступними: Tl –

3,5 ат.од., Cd – 2,6 ат.од., I – 2,6 ат.од. Параметр  $R_{y_{\max}}$ , котрий визначає число базових функцій, які враховуються в розрахунку, вибирали рівним 8,0, а параметр  $G_{\max}$  – 12. В розкладі потенціалу сферичні внески враховувались до  $l = 6$ . Обмінно-кореляційний потенціал вибирали у формі узагальненого градієнтного наближення (GGA) у відповідності з роботою [211]. Інтегрування по зоні Бріллюена проводили методом тетраєдрів [198] з використанням 1000  $k$ -точок в повній зоні Бріллюена. Результати розрахунків повної та парціальної щільності електронних станів сполуки  $Tl_4CdI_6$  представлені на рис. 4.17.

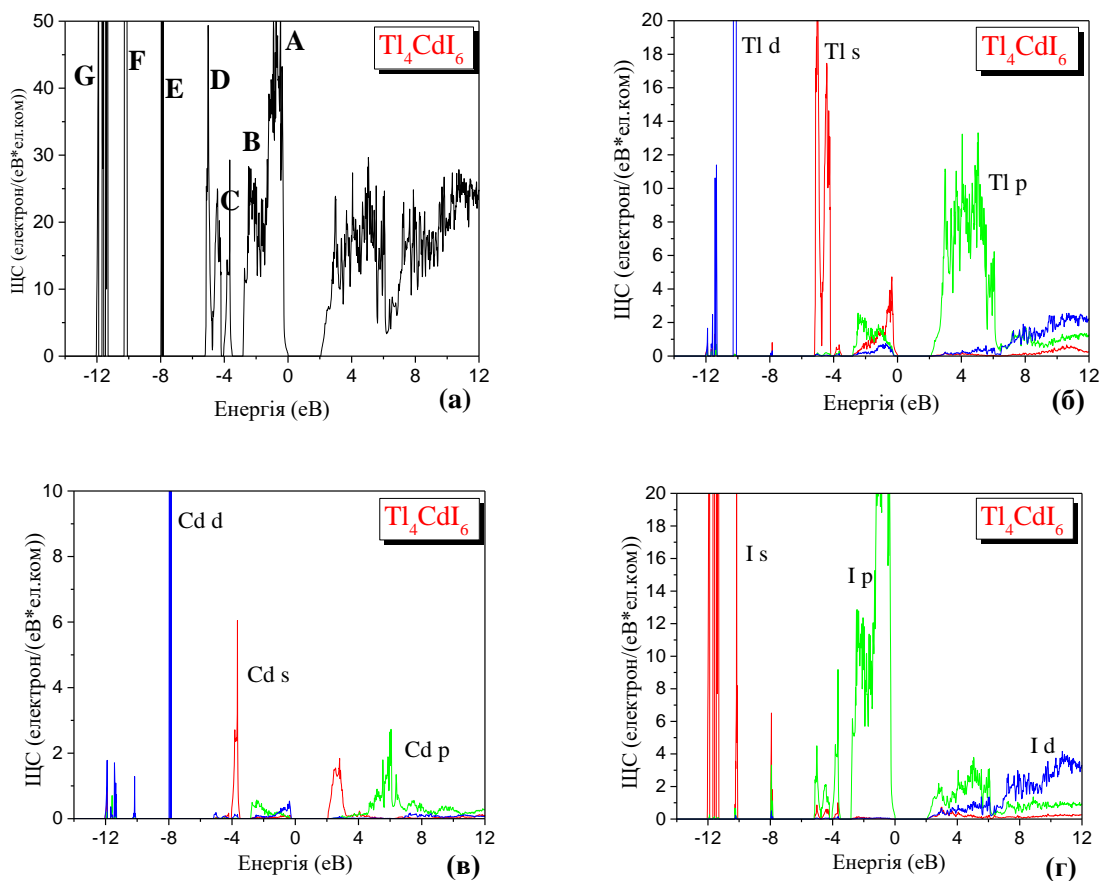


Рис. 4.17. Повна (а) та парціальні щільності електронних станів атомів Tl (б), Cd (в) і I (г) в сполуці  $Tl_4CdI_6$ .

Із рис. 4.17 видно, що повна ширина валентної зони  $Tl_4CdI_6$  складає приблизно 5,2 eV і її можна уявно розбити на кілька підзон (A, B, C і D, рис. 4.17а). Підзони A і B валентної зони сполуки  $Tl_4CdI_6$  формуються переважно за рахунок внесків  $I5p$ -станів. Деякий внесок у підзону A валентної зони сполуки  $Tl_4CdI_6$  вносять також  $Tl6s$ -,  $Tl5d$ - і  $Cd4d$ -стани, а у підзону B –

Tl<sub>6p</sub>- і Cd<sub>5p</sub>-стани. Вузька підзона C з «центром ваги» поблизу  $-3,8$  eV формується Cd<sub>5s</sub>- і I<sub>5p</sub>- станами, а Tl<sub>6s</sub>- стани формують підзону D. Суттєвий внесок у формування верхньої частини підзони D вносять Cd<sub>5s</sub>-стани, а також I<sub>5p</sub>-стани (у верхній і нижній її частинах). Вузька підзона E поблизу  $-7,9$  eV формується за рахунок Cd<sub>4d</sub>- станів, підзона F поблизу  $-10,3$  eV – за рахунок Tl<sub>5d</sub>- станів, в меншій мірі – I<sub>5s</sub>-станів. Основний внесок у формуванні підзони G вносять I<sub>5s</sub>-стани, з суттєвим внеском також Tl<sub>5d</sub>-станів. Дно зони провідності, як впливає з аналізу рис. 4.17, формується переважно за рахунок вкладів незаповнених Tl<sub>6p</sub>-станів, з суттєвим внеском також незаповнених I<sub>5p</sub>- і Cd<sub>5s</sub>- станів.

Розрахунки дисперсії зон вздовж шляхів, що визначаються точками високої симетрії зони Бріллюена (рис. 4.18) свідчать про те, що сполука Tl<sub>4</sub>CdI<sub>6</sub> – прямозонний напівпровідник з енергетичною щілиною  $E_g = 2,03$  eV.

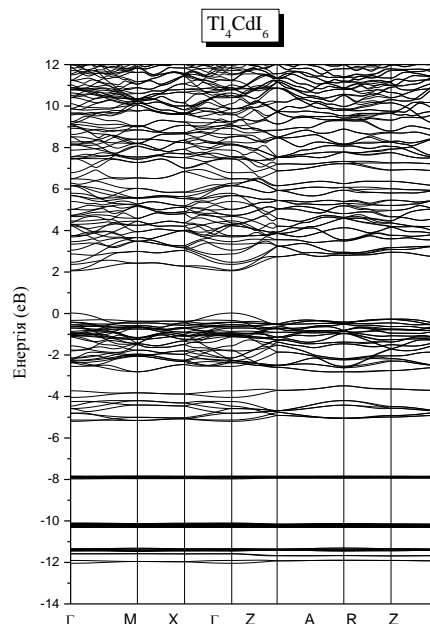


Рис. 4.18. Дисперсія зон вздовж напрямків, котрі визначаються точками високої симетрії зони Бріллюена тетрагональної структури, в якій синтезується сполука Tl<sub>4</sub>CdI<sub>6</sub>.

У сполуці Tl<sub>4</sub>CdI<sub>6</sub> максимум валентної зони і мінімум зони провідності розташовані у т.  $\Gamma$  – центрі зони Бріллюена тетрагональної структури, в якій синтезується сполука Tl<sub>4</sub>CdI<sub>6</sub>.

## 4.2. Експериментальне та теоретичне дослідження

### Раманівських спектрів монокристалів $Tl_4VX_6$

Раманівські спектри реєструвалися при кімнатній температурі у конфігурації зворотного розсіювання на двох спектрометрах [201]. Перший являв собою монохроматор, який для реєстрації спектрів обладнаний CCD камерою фірми Andor, а другий – подвійний монохроматор з фотоелектронним помножувачем фірми Hamamatsu. Другий прилад є найбільш інформативним для дослідження Раманівських спектрів в низькочастотному інтервалі. В обох випадках спектральна роздільна здатність не перевищувала  $2,0 \text{ cm}^{-1}$ . Для збудження Раманівських спектрів використовувалося випромінювання твердотільного лазера з довжиною хвилі 532 нм та He-Ne лазера з довжиною хвилі 632,8 нм.

В роботі виконані розрахунки з перших принципів електронних станів  $Tl_4HgBr_6$  із тетрагональною  $P4nc$  та  $Tl_4HgI_6$  із тетрагональною  $P4/mnc$  просторовими групами в рамках узагальненого градієнтного наближення (GGA, і GGA+U), використовуючи локальний функціонал Perdew-Burke-Ernzerhof [96] і гібридний Becke трипараметричний Lee-Yang-Parr функціонал [142], який реалізований в CASTEP коді [202] (вказані розрахунки виконані проф. О.П. Літвінчуком, Хюстонський університет, США). Ці підходи являють собою дві широко розповсюджені обчислювальні схеми для визначення положення атомів в елементарній комірці [203]. Перед проведенням обчислень вважалося, що структури відрелаксовані, а параметри ґратки не змінюються і відповідають експериментально визначеним. Сили, що діють на атоми в положенні рівноваги не перевищують  $2 \text{ MeV}/\text{Å}$ , а залишкові локальні напруження є меншими за  $0,01 \text{ ГПа}$ . Потенціал самоузгодженого поля (SCF) був кращий ніж  $10^{-7} \text{ eV}$ , а фононний поріг самоузгодженого поля становив  $10\text{-}12 \text{ eV}$ . Для розрахунків електронної структури та інших електронних властивостей в рамках зони Бріллюена використовували  $8 \times 10 \times 10$  Monkhorst-Pack ґратку у оберненому просторі [204]. В основному стані повна енергія системи в теорії функціонала густини (DFT), несе важливу інформацію про збуджені стани, яку можна

отримати шляхом дії на систему відповідних малих збурень [202]. Зокрема, у відповідь на дію електричного поля, можна отримати інформацію про діелектричні властивості матеріалу, а відповідь на збурення атомів, яке призводить до зміщення їх з основних положень в ґратці, містить інформацію про коливання. Електронні розрахунки зонної структури кристалів  $Tl_4HgBr_6$  та  $Tl_4HgI_6$  свідчать, що ці сполуки є напівпровідниками. Для використання схеми лінійного відгуку у розрахунках атомних зміщень [205], в якості попередньої умови, було накладання обмеження на заселення рівнів електронами. Останнє здійснювалося за допомогою мінімізації самоузгодженої енергії поля. Важливо зазначити, що відгук електричного поля на збудження вздовж різних кристалографічних напрямків, дозволяє оцінити частоти поперечних оптичних мод (TO), які можуть бути розраховані без аналітичної поправки параметрів поздовжніх (LO) фононних частот в центрі зони Бріллюена. Це має принципове значення для полярних матеріалів, в яких розщеплення LO-TO смуг може бути досить великим.

#### 4.2.1. Дослідження Раманівських спектрів монокристалів $Tl_4HgBr_6$ та $Tl_4HgI_6$

Грунтуючись на результатах рентгеноструктурних досліджень (XPRD), було встановлено, що  $Tl_4HgBr_6$  [206] та  $Tl_4HgI_6$  [15] відносяться до нецентросиметричної тетрагональної сингонії з просторовою групою  $P4nc$ . Відзначимо, що в роботі [18] вони були віднесені до центросиметричної просторової групи  $P4/mnc$ . Справа в тому, що дифрактограми для обох цих просторових груп практично збігаються і тільки по проявленню в цих кристалах слабких нелінійних оптичних властивостей, в роботах [15, 206] їх було віднесено до просторової групи  $P4nc$ .

На рис. 4.19(a) наведено Раманівські спектри кристалів  $Tl_4HgI_6$  та  $Tl_4HgBr_6$ , отримані при збудженні випромінюванням He-Ne лазера з  $\lambda = 632,8$  нм при кімнатній температурі. 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 лазера. Реєстрація останніх дозволила з високою точністю визначити частотне положення всіх коливних смуг. На рис. 4.19(б) наведено Раманівські спектри цих же кристалів, отримані при збудженні випромінюванням твердотілого лазера 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.

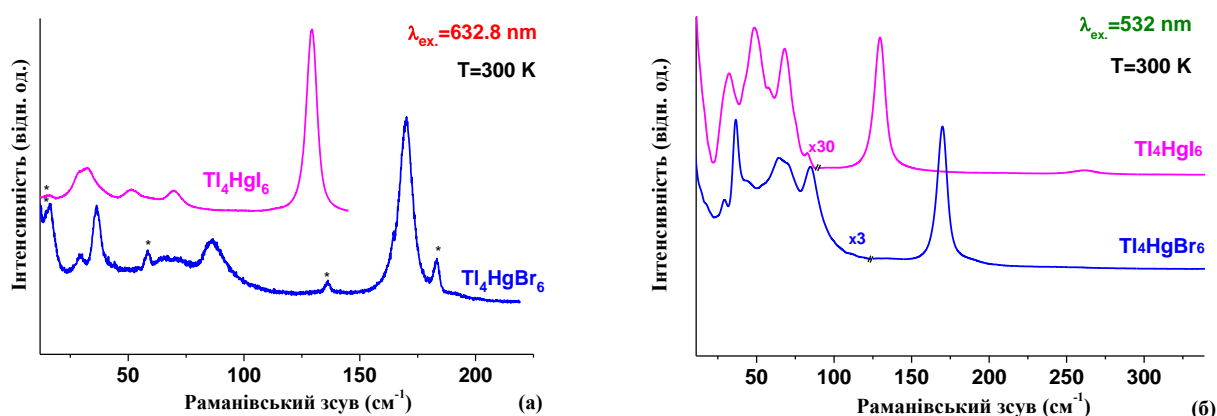


Рис. 4.19. Раманівські спектри кристалічних сполук  $Tl_4HgI_6$  та  $Tl_4HgBr_6$ , зареєстровані при збудженні лазерним випромінюванням з  $\lambda = 632,8$  нм (а) і 532 нм (б) при кімнатній температурі. Зірочками позначено смуги зумовлені випромінюванням He-Ne плазми [201].

Отримані частоти Раманівських смуг для всіх кристалів наведено в таблицях 4.3 і 4.4 де їх можна співставити з теоретично розрахованими значеннями.

На рис. 4.20 наведені Раманівські спектри всіх зразків, що були зареєстровані при  $T = 80$  К. При цій температурі всі смуги на спектрах, як правило, зміщенні у високочастотний бік на  $\sim 3-4$   $cm^{-1}$ , 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.

Таблиця 4.3.

Експериментальні та теоретично розраховані частоти для  
коливних мод  $Tl_4HgBr_6$  ( $P4nc$  просторова група) [201].

Еxp.	$A_1(TO-LO)$	$A_2$	$B_1$	$B_2$	$E(TO-LO)$
					17,2-17,2
					21,6-22,1
29			<b>26,2</b>		24,6-26,1
36	<b>36,4-38,1</b>	37		29,5	31,5-39,0
		42,5	40,8	38,2	39,3-42,9
42	<b>43,5-43,6</b>			49,2	44,7-53,3
55	<b>52,9-55,1</b>	53,8	59,7		56,1-59,2
					60,4-67,2
65	<b>70,3-70,5</b>	67			71,4-71,4
70	<b>72,4-79,7</b>			72,8	72,8-72,8
85	<b>79,8-113,9</b>				77,7-77,7
				79,5	80,3-82,1
			82	81	85,2-85,5
		88	88,4		86,9-88,1
		97,4			97,6-97,7
					97,9-109,5
		107,6	111,1		109,6-118,6
170	<b>158,7-159,0</b>	156,9			
185	<b>201,9-205,3</b>	203,8			

Таблиця 4.4.

Експериментальні та теоретично розраховані частоти  
коливних мод сполуки  $Tl_4HgI_6$  [201].

Еxp.	$A_{1g}$	$A_{2g}$	$B_{1g}$	$B_{2g}$	$E_g$	$A_{1u}$	$A_{2u}(TO-LO)$	$B_{1u}$	$B_{2u}$	$E_u(TO-LO)$
28				<b>31</b>	22				<b>30,2</b>	9,6-10,5
32	<b>33,8</b>			37,7	30		34,1-38,2	36,5	39,7	11-18,3
38		37,3			36	40,2				37,8-38,1
51			<b>51,9</b>		58,4	44,3				45,4-46,6
							48,2-49,7			49,3-54,1
59	<b>58,2</b>	59,7		65,8	66,8		62,1-88,8	65,4		55,4-63,8
69	<b>69,6</b>		68,8	68,7	69,6				71,1	64-69,2
		72,9								70,3-77,2
		79,5	85,5		79	81,2				77,6-88,5
										88,6-89,3
129	<b>123,5</b>	121,1				168,2	167,9-170,1			

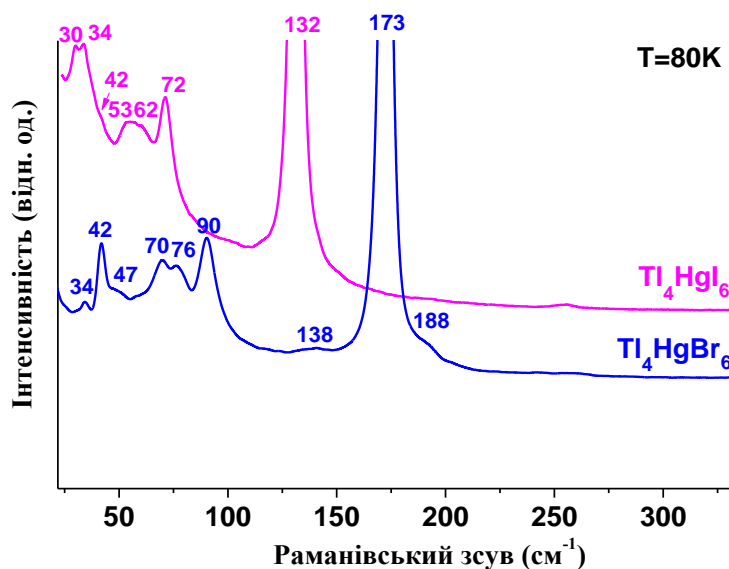


Рис. 4.20. Раманівські спектри кристалічних сполук  $Tl_4HgI_6$  і  $Tl_4HgBr_6$ , зареєстровані при збудженні лазерним випромінюванням з  $\lambda = 532$  нм при  $T=80$  К [201].

В 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  $Tl_4HgBr_6$  зміщені у високочастотний бік, що зумовлено меншою в 1,58 раз атомною масою броду в порівнянні з йодом. Найбільш інтенсивні смуги в кожному зі спектрів відносяться до коливних мод із симетрією  $A_{1g}$  і мають частоти 170 та 129  $cm^{-1}$  для сполук  $Tl_4BrI_6$  та  $Tl_4HgI_6$ , відповідно. Ці смуги відповідають «дихаючим» модам октаєдрів, в центрі яких знаходиться Hg, а у вершинах знаходяться атоми галогену. Їх можна вважати характеристичними смугами цих сполук. Щоб віднести всі інші зареєстровані Раманівські смуги до того, чи іншого типу коливань, в роботі проведено розрахунки частот всіх мод з перших принципів, як це продемонстровано в роботах [207-209].

Як зазначалося вище, сполуки  $Tl_4HgBr_6$  та  $Tl_4HgI_6$  раніше відносили як до нецентросиметричної  $P4nc$  [15, 88], так центросиметричної [18] просторових

груп. В роботі [12] для  $Tl_4HgI_6$  було показано, що в структурі з нецентросиметричною  $P4nc$  просторовою групою атоми Hg, Tl та I(2) займають місця подібні до тих, що і в центросиметричній структурі (просторова група  $P4/mnc$ ). Проте положення атомів I(1), які є чотирикратно вироджені в центросиметричній структурі ( $P4/mnc$ ), розщепляється на два двократно вироджені положення,  $\Gamma'(1)$  та  $\Gamma''(1)$ , в нецентросиметричній ( $P4nc$ ) структурі [12]. У зв'язку з цим, важливо було проаналізувати Раманівські спектри для вищезгаданих сполук з поцієї їх відношення як до  $P4nc$ , так і до  $P4/mnc$  просторових груп.

Використовуючи розрахунки з «перших принципів», нами були зроблені спроби отримати спектри густини фононних станів та розрахувати частоти коливних мод для обох вищезазначених просторових груп. Проте для сполуки  $Tl_4HgBr_6$  ці розрахунки в межах центросиметричної просторової групи  $P4/mnc$  призводили до неадекватних результатів, що свідчить про малу ймовірність реалізації такої структури. Водночас, для цієї ж сполуки, для випадку нецентросиметричної просторової групи  $P4nc$ , було отримано добрий збіг з експериментальними результатами.

Що стосується результатів першопринципних розрахунків вищезазначених параметрів для сполуки  $Tl_4HgI_6$ , то в цьому випадку вони були отримані в межах належності сполуки до обох ( $P4/mnc$  та  $P4nc$ ) просторових груп, проте суттєво кращий збіг з експериментом дають розрахунки, при яких вважалося, що сполука відноситься до  $P4/mnc$  групи. На рис. 4.21 наведено розраховану методом DFT густину фононних станів для кристалів  $Tl_4HgI_6$  (1) та  $Tl_4HgBr_6$  (2).\

У наведених на рис. 4.21 результатах розрахунків вважалося, що  $Tl_4HgBr_6$  відноситься до  $P4nc$ , а  $Tl_4HgI_6$  до  $P4/mnc$  просторових груп. При розрахунках виходили з того, що для сполук характерні відносно великі напівширини Раманівських смуг. Це може бути зумовлено наявністю в досліджуваних кристалах структурних дефектів. Порівняння Раманівських спектрів цих сполук свідчить, що вони якісно подібні, проте всі смуги в  $Tl_4HgBr_6$  зміщені у

високочастотний бік, що зумовлено меншою в 1,58 раз атомною масою брому в порівнянні з йодом.

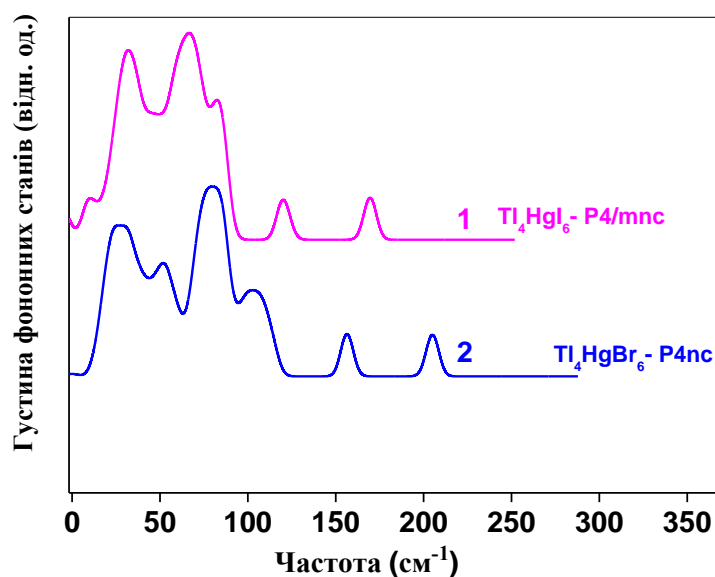


Рис. 4.21. Розрахована густина фононних станів для кристалів  $Tl_4HgI_6$  та  $Tl_4HgBr_6$  [201].

Використовуючи розрахунки густини фононних станів, розрахунки частоти коливних мод для сполуки  $Tl_4HgBr_6$  в межах центросиметричної просторової групи  $P4/mnc$  призводили до неадекватних результатів, що свідчить про малу ймовірність існування такої структури. Водночас, для цієї ж сполуки, для випадку нецентросиметричної просторової групи  $P4nc$ , було отримано добрий збіг з експериментальними результатами. Стосовно сполуки  $Tl_4HgI_6$ , то в цьому випадку розрахунки частоти коливних мод були отримані для обох просторових груп ( $P4/mnc$  та  $P4nc$ ), проте суттєво кращий збіг з експериментом дають розрахунки, при яких вважалось, що сполука відноситься до  $P4/mnc$  групи.

## Висновки до 4 розділу

Теоретичні розрахунки із врахуванням ефекту спінорбітальної взаємодії, а також параметру  $U$  показують, що основні особливості кривих повної щільності станів у  $Tl_4HgI_6$  в обох типах кристалічних структур добре узгоджуються з енергетичним положенням та формою РФС-спектру валентних електронів для кристалу  $Tl_4HgI_6$ . Отже, фазовий перехід  $Tl_4HgI_6(P4/mnc) \rightarrow Tl_4HgI_6(P4nc)$  не призводить до суттєвої зміни повної щільності електронних станів в межах валентної смуги. Внески парціальних електронних станів у випадку двох вищесказаних типів кристалічних структур також схожі.

DFT розрахунки кривих загальної щільності електронних станів для сполуки  $Tl_4HgBr_6$  в наближенні PBE для обмінно-кореляційного потенціалу показує значну недооцінку енергетичних положень для  $Tl5d$ - і  $Hg5d$ -станів. Ця проблема вирішується в рамках PBE+U моделі. DFT розрахунки  $Tl_4HgBr_6$  виконані в PBE наближенні показують занижені значення ширини енергетичної щілини відносно експериментально визначеної. Найкраще узгодження з експериментальним значенням отримується при використанні MBJ потенціалу.

DFT розрахунки, які проводили з використанням наближення GGA-PBE для обмінно-кореляційного потенціалу, дозволяють стверджувати, що сполука  $Tl_4PbI_6$  є непрямозонним напівпровідником із шириною забороненої зони 2,22 eV та максимумом валентної зони і мінімумом зони провідності, розташованими в точках  $\Gamma$  і  $Z$  відповідно зони Бріллюена. Це теоретичне значення трохи менше ніж експериментально визначене  $E_g = 2,35$  eV.

Розрахунки дисперсії зон здовж шляхів, що визначаються точками високої симетрії зон Бріллюена свідчать про те, що сполука  $Tl_4CdI_6$  – прямозонний напівпровідник з енергетичною щілиною  $E_g = 2,03$  eV.

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

$\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  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 симетрію  $A_{1g}$  і мають частоти 170 та  $129\text{ см}^{-1}$ , для сполук  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  та  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$ , 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.

## ЗАГАЛЬНІ 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 щілиною  $E_g = 2,22$  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 використаної літератури:**

1. Huart J. Etude des trois systemes  $\text{HgI}_2\text{-TlI}$ ;  $\text{HgBr}_2\text{-TlBr}$ ;  $\text{HgCl}_2\text{-TlCl}$  / J. Huart // Bull. Soc. franc. miner. et cristallogr. – 1966. – V. 89. – P. 23-25.
2. Rabenau A. Phasengleichgewichte in system  $\text{TlI} - \text{PbI}_2$  / A. Rabenau, R. Knier // Z. Anorg. Allg. Chem. – 1987. – V. 553. – P. 219-225.
3. Левковець С.І. Діаграма стану та кристалохімічні особливості структур сполук системи  $\text{TlI-PbI}_2$  / Левковець С.І., Фочук П.М., Федорчук А.О., Піскач Л.В., Парасюк О.В. // Науковий вісник Чернівецького університету, Хімія, Чернівці. – 2015. – В. 753. С. 108-112.
4. Tkachenko V.I. Homogeneity Range of  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  / V.I. Tkachenko, E.E. Semrad, Z.A. Traksler, A.P. Kovach // Izv. AN SSSR, Neorg. Mat. – 1990. – V. 26. – P. 2440-2443.
5. Avdienko K.I. Optical properties of thallium mercury iodide / K.I. Avdienko, D.V. Badikov, V.V. Badikov, V.I. Chizhikov, V.L. Panyutin, G.S. Shevyrdyaeva, S.I. Scherbakov, E.S. Scherbakova // Opt. Mater. – 2003. – V. 23. – P. 569-573.
6. Карякин Ю.В. Чистые химические вещества / Карякин Ю.В., Ангелов И.И. // Изд-во: М. “Химия”. – 1974. – С. 408.
7. Beck H.P. Structure refinement of ternary Cd halides  $\text{A}_4\text{CdX}_6$  ( $\text{A} = \text{NH}_4, \text{K}, \text{Rb}, \text{In}, \text{Tl}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$ ) / H.P. Beck, W. Milius // Z. anorg. allg. Chem. – 1986. – V. 539. – P. 7-18.
8. Wang S. Crystal Growth of  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$ : A Wide Band Gap Semiconductor for Hard Radiation Detection / S. Wang, Z. Liu, J.A. Peters, M. Sebastian, S.L. Nguyen, C.D. Malliakas, C.C. Stoumpos, J. Im, A.J. Freeman, B.W. Wessels, M.G. Kanatzidis // Cryst. Growth Des. – 2014. – V. 14. – P. 2401-2410.
9. Zandbergen H.W. The crystal structure of  $\alpha$ -thallium hexaiodochromate,  $\alpha\text{-Tl}_4\text{CrI}_6$  / H.W. Zandbergen // Acta Cryst. – 1979. – V. 35. – P. 2852-2855.

- 10.** Singh N.B. Periodically poled materials for long wavelength infrared (LWIR) NLO applications / N.B. Singh, D.R. Suhre, K. Green, N. Fernelius, F.K. Hopkins // *J. Cryst. Growth.* – 2005. – V. 274. – P. 132-137.
- 11.** Badikov D.V. Growth and X-ray Diffraction Study of  $Tl_4HgI_6$  Crystals / D.V. Badikov, V.V. Badikov, G.M. Kuz'micheva, V.L. Panyutin, V.B. Rybakov, V.I. Chizhikov, G.S. Shevyrdyaeva, E.S. Shcherbakova // *Inorg. Mater.* – 2004. – V. 40. – P. 314-320.
- 12.** Berthold Von H. J. Die kristallstruktur des thallium(I)-hexaiodomercurat(II),  $Tl_4HgI_6$  / Von H. J. Berthold, D. Hass R. Tamme // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1979. – V. 456. – P. 29-40.
- 13.** Ammlung R.L. Conductivity and Raman spectroscopy of new indium(I) and thallium(I) ionic conductors:  $In_4CdI_6$ ,  $In_2ZnI_4$  and  $Tl_2ZnI_4$ , and the related compound  $Tl_4HgI_6$  / R.L. Ammlung, D.F. Shriver, M. Kamimoto, D.H. Whitmore // *J. Solid State Chem.* – 1977. – V. 21 – P. 185-193.
- 14.** Kennedy J.H. Composition and properties of thallium mercury iodine / J.H. Kennedy, C. Scaupp, Y. Yuan, Z. Zhang // *J. Solid State Chem.* – 1990. – V. 88. – P. 555-563.
- 15.** Parasyuk O.V. 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.
- 16.** Demchenko P. Single crystal growth, structure and properties of  $TlHgBr_3$  / P. Demchenko, O.Y. Khyzhun, P.M. Fochuk, S.I. Levkovets, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk // *Optical Materials* – 2015. – V. 49. – P. 94-99.
- 17.** V.I. Tkachenko, O.V. Kirlik, E.E. Semrad, Z.A. Trakslar, *Rus. J. Phys. Chem.* 65 (1989) 665-669.

18. Brodersen K. Untersuchungen zur Struktur von Thallium(I) - halogenomercuraten(II) / K. Brodersen, G. Thiele, G. Görz, // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1973. – V. 401. – P. 217-226.
19. Brodersen K. Die Kristallstruktur des  $Xl_{10}Hg_3Cl_{16}$  / K. Brodersen, K.P. Jensen, G. Thiele // *Z. Naturforschung.* – 1980. – V. B35. – P. 259-264.
20. Ильясов И.И. Рентгенофазные исследования сплавов двойных солей из галогенидов одно- и двухвалентных металлов и таллия / И.И. Ильясов, Д.Г. Барсегов, И.Г. Берикашвили, Л.П. Даниленко // *Ж. неорг. химии.* – 1969. – Т. 14, № 6. – С. 1484-1487.
21. Переш Е.Ю. Фазовые равновесия в системах  $Tl - Pb(Sn)I_2$  и свойства соединений / Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Цигика В.В. та ін. // *Ж. неорг. химии.* – 1980. – Т. 25, № 5. – С. 1368-1371.
22. Beck H.P. A Study on  $AB_2X_5$  Compounds (A: K, In, Tl; B: Sr, Sn, Pb; X: Cl, Br, I) / H.P. Beck, G. Clicque, H. Nau // *Z. Anorg. Allg. Chem.* – 1986. – V. 536, № 5. – P. 35-44.
23. Stoeger W. Die Kristallstrukturen von  $TlPbI_3$  und  $Tl_4PbI_6$  // *Z. Naturforsch.* – 1977. – V. 32B. – P. 975-981.
24. Olekseyuk I.D. Technology and crystal structure of the  $Tl_3PbI_5$  monocrystals and some of their physical properties / Olekseyuk I.D., Davydyuk H.Ye., Fedonyuk A.A. et. al. // *Pol. J. Chem.* – 1997. – V. 71. – P. 716-720.
25. Olekseyuk I.D. Preparation, crystal structure and physical properties of  $Tl_3PbI_5$  crystals / Olekseyuk I.D., Davydyuk G.E., Fedonyuk A.A. et. al. // *Neorg. Mater.* – 1998. – V. 34, № 5. – P. 552-554.
26. Sandonnini C. Sistemi binary del cloruro talloso coi cloruri di alcuni metallic bivalenti // *Atti Accad. Lincei.* – 1913. – V. 22, № 2. – P. 20-28.
27. Ilchuk H. First principles DFT calculations of the optical properties of  $A_4BX_6$  group crystals. / Ilchuk H., Solovyov M., Lopatynskiy I., Honchar F. and Tsyupko F. // *Physics and Chemistry of Solid State.* – 2021. – V. 22 (1). – P. 117-122.

- 28.** Blachnik R. The thallos chalcogenides  $Tl_6X_4Y$  ( $X = Cl, Br, I; Y = S, Se$ ) / R. Blachnik, H.A. Dreisbach, J. Pelzl // *Mater. Res. Bull.* – 1984. – V. 19. – P. 599-605.
- 29.** Johnson J.A. Discovery of New Compounds and Scintillators of the  $A_4BX_6$  Family: Crystal Structure, Thermal, Optical, and Scintillation Properties. / J.A. Johnson, M. Zhuravleva, L. Stand, B. C. Chakoumakos, Y.Wu, I. Greely, D. Rutstrom, M. Koschan, and C.L. Melcher. // *Crystal Growth & Design.* – 2018. – V. 18 (9). – P. 5220-5230
- 30.** Kashuba A.I. Temperature Dependence of the Electrophysical Properties of Crystals of the  $A_4BX_6$  Group. / A. I. Kashuba, R.Yu. Petrus, B.V. Andrievskiy, M.V. Solov'ev, I.V. Semkiv, T.S. Malyi, M.O. Chylyi, V.B. Stakhura, P.A. Shchepanskyi, A.V. Franiv. // *Materials Science.* – 2020. – V. 55 (4). – P. 602-608.
- 31.** Франів А. Спектри комбінаційного розсіювання кристалів групи  $A_4BX_6$ . / А. Франів, М. Соловйов, О. Футей, О. Гомонай, А. Кашуба. // *Вісник Львівського університету. Серія фізична.* – 2016. – В 51. – С. 62-67
- 32.** Quinten A. Akkerman and Liberato Manna. What Defines a Halide Perovskite?. // *ACS Energy Letters.* – 2020. – V. 5 (2). – P. 604-610
- 33.** A. Kashuba, M. Solovyov, T. Malyi, I. Semkiv, A. Franiv, "Birefringence of  $Tl_4HgI_6$  Crystal", XI International Scientific and Practical Conference on Electronics and Information Technologies (ELIT), Lviv, Ukraine, 2019, p. 272-276.
- 34.** Барчій І.Є. 3D-область гомогенності сполук  $Tl_6SI_4$  та  $Tl_6SeI_4$  / І. Є. Барчій, М. Ю. Сабов, Є. Ю. Переш, Н. Й. Габорець // *Науковий вісник Ужгородського університету. Сер. : Хімія.* – 2012. – В. 1. – С. 6-11.
- 35.** Габорець Н.Й. Взаємозв'язок температури плавлення та ширини забороненої зони сполук  $Tl_6XY_4$  і  $Tl_5Se_2Y$  ( $X - S, Se, Te; Y - Cl, Br, I$ ) із середнім зарядом ядер / Н. Й. Габорець, Є. Ю. Переш, М. Ю. Сабов, В. І. Сідей, Г. В. Кун // *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія : Хімія.* – 2010. – В. 23-24. – С. 101-106.

- 36.** Сабов М.Ю. Одержання та властивості монокристалів галогенхалькогенідів типу  $Tl_6XI_4$  (X-S, Se). / М.Ю. Сабов, Л.Г. Трачук, Е.Ю. Переш, П.П. Пуга, В.М. Черешня, В.В. Цигика // Науковий вісник УжДУ. Серія Хімія. – 1998. – В. 3. – С. 15-17.
- 37.** Huart J., Etude des trois systems  $HgI_2-TlI$ ;  $HgBr_2-TlBr$ ;  $HgCl_2-TlCl$  // Bull. Soc. Franc. Miner. et Cristallogr. – 1966. – V. 89 – P. 23-25.
- 38.** Burger A. Characterization of large single-crystal gamma-ray detectors of cadmium zinc telluride / A. Burger, M. Groza, Y. Cui, D. Hillman, E. Brewer, A. Bilikiss, G.W. Wright, L. Li, F. Fu, R.B. James // J. Electron. Mater. – 2003. – V. 32. – P. 756-760.
- 39.** Ponpon J.P. Semiconductor detectors for 2D X-ray imaging // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. – 2005. – V. 551. – P. 15-26.
- 40.** Sellin P. Thick film compound semiconductors for X-ray imaging applications // J. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. – 2006. – V. 563. – P. 1-8.
- 41.** Karami M. Facile fabrication of  $Tl_4HgI_6$  nanostructures as novel antibacterial and antibiofilm agents and photocatalysts in the degradation of organic pollutants. / M. Karami, M. Ghanbari, H.A. Alshamsi, S. Rashkic and M. Salavati-Niasari. / **Inorg. Chem. Front.** – 2021.
- 42.** Liu Z.F. Thallous chalcogenide ( $Tl_6I_4Se$ ) for radiation detection at X-ray and  $\gamma$ -ray energies. / Z.F. Liu, J.A. Peters, B.W. Wessels, S. Johnsen, M.G. Kanatzidis // Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A. – 2011. – V. 659. – P. 333-335.
- 43.** Li H. Crystal Growth and Characterization of the X-ray and  $\gamma$ -ray Detector Material  $Cs_2Hg_6S_7$  / H. Li, J.A. Peters, Z.F. Liu, M. Sebastian, C.D. Malliakas, J. Androulakis, L.D. Zhao, I. Chung, S.L. Nguyen, S. Johnsen, B.W. Wessels, M.G. Kanatzidis // Cryst. Growth Des. – 2012. – V. 12. – P. 3250-3256.
- 44.** Johnsen S.  $Tl_2Hg_3Q_4$  (Q = S, Se, and Te): High-Density, Wide-Band-Gap Semiconductors / S. Johnsen, S.C. Peter, S.L. Nguyen, J.H. Song, H. Jin, A.J. Freeman, M.G. Kanatzidis // Chem. Mater. – 2011. – V. 23. – P. 4375-4383.

- 45.** Wang L. Progress in semiconductor quantum dots-based continuous-wave laser. / Wang L., Dai G., Deng L. et al. / *Sci. China Mater.* – 2020. – V. 63. – P. 1382-1397.
- 46.** Kashuba A.I. Lattice vibration spectra of  $A_4BX_6$  group crystals. / A.I. Kashuba, M.V. Solovyov, T.S. Maliy, I.A. Franiv, O.O. Gomonnai, O.V. Bovgyra, O.V. Futey, A.V. Franiv, V.B. Stakhura. // *J. Physical studies.* – 2018. – V. 22 (2). – P. 2701.
- 47.** Kolinko M.I. Band energy parameters and density functions of orthorhombic TII / M.I. Kolinko, I.V. Kityk, A.S. Krochuk // *J. Phys. Chem. Solids* – 1992. – V. 53. – P. 1315-1320.
- 48.** Barchij I.  $Tl_4SnS_3$ ,  $Tl_4SnSe_3$  and  $Tl_4SnTe_3$  crystals as novel IR induced optoelectronic materials / I. Barchij, M. Sabov, A.M. El-Naggar, N.S. AlZayed, A.A. Albassam, A.O. Fedorchuk, I.V. Kityk // *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* – 2016. – V. 27. – P. 3901-3905.
- 49.** Гусейнов Г.М. Исследование системы TII–TIS. / *SCIENCE TIME* с. 92-94.
- 50.** Bergerhoff G. Concerning inorganic crystals structure types. // *Z. anorg. allg. Chem.* – 2001. – V. 627. – P. 2075-2080.
- 51.** Phanon D. New potential materials for infrared nonlinear optics. Preparation, characterization and optical transparency of monometallic and bimetallic iodates / D. Phanon, B. Bentría, D. Benbental, A. Mosset, I. Guatier-Luneay // *Sol. State Sci.* – 2006. – V. 8. – P. 1466-1472.
- 52.** Nockemamm P. The ammonium bromomercurates (II)  $(NH_4)HgBr_{11}$  and  $(NH_4)_4HgBr_6$  / P. Nockemann, I. Pantenburg, G. Meyer // *Z. anorg. allg. chem.* – 2006. – V. 632. – P. 1975-1978.
- 53.** Seifert H. I. Investigations on systems  $AX/MnX_2$  by DTA and X-ray analyses / H. I. Seifert, K. H. Kischka // *Termochim. Acta.* – 1978. – V. 27. – P. 85-93.
- 54.** Sing N.B. Lead (II) halides: A new class of acousto-optic and electro-optic materials/ N.B. Singh, M.Gottlieb, R.Mazelsky M.E.Glicksman // *J. Crystal Growth.* – 1988. – V. 87. – P. 113.

- 55.** Goutzoulis A. High-performance acousto-optic materials:  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  and  $\text{PbBr}$  / A.Goutzoulis, M.Gottlieb, N.B.Singh // *J.Optical Eng.* – 1992. – V. 31. – P. 2110.
- 56.** Singh N.B. Effect of thermal convection on the quality of lead bromide crystals / N.B.Singh, R.Mazelsky, W.M.B.Duval and et.al. // *J. Crystal Growth.* – 1994. – V. 135. – P. 619-622.
- 57.** Singh N.B. Double diffusive convection during growth of lead bromide crystals / N.B.Singh, R.Mazelsky, W.M.B. Duval and et.al. // *Adv.Space Res.* – 1993. – V. 13. – P. 195-201.
- 58.** Singh N.B. Growth and characterization of mercurous halide crystals: mercurous bromide system / N.B.Singh, R.Mazelsky, W.M.B.Duval and et.al. // *J. Crystal Growth.* – 1994. – V. 137. – P. 155.
- 59.** Kahler D. Performance of novel materials for radiation detection:  $\text{Tl}_3\text{AsSe}_3$ ,  $\text{TlGaSe}_2$ , and  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  / D. Kahler, N.B. Singh, D.J. Knuteson, B. Wagner, A. Berghmans, S. McLaughlin, M. King, K. Schwartz, D. Suhre, M. Gotlieb // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.* – 2011. – V. A652. – P. 183-185.
- 60.** E. Yu., D.S. Ermolenko, S.N. Kalyagin, V.V. Subbotina, Yu.G. Kolodnikov, Rus Vlasov, *J. Appl. Chem.* 86 (2013) 192-199.
- 61.** Kalyagin D.S. Diffusion of Tl-204 isotope and ionic conductivity in  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  membrane material for chemical sensors / D.S. Kalyagin, Yu.E. Ermolenko, Yu.G. Vlasov // *Rus. J. Appl. Chem.* – 2008. - V. 81. – P. 2172-2174.
- 62.** McGregor D.S. Room-temperature compound semiconductor radiation detectors / D.S. McGregor, H. Hermon // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 1997. – V. 395. – P. 101-124.
- 63.** Sellin P. Recent advances in compound semiconductor radiation detectors // *J. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 2003. – V. 513. – P. 332-339.
- 64.** Owens A. Compound semiconductor radiation detectors / A. Owens, A. Peacock // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 2004. – V. 531. P. 18-37.



- 65.** Devanathan R. Signal variance in gamma-ray detectors—A review / R. Devanathan, L.R. Corrales, F. Gao, W. Weber // *J. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 2006. – V. 565. – P. 637-649.
- 66.** Owens A. Semiconductor materials and radiation detection // *J. Synchrotron Radiat.* - 2006. – V. 13. – P. 143-150.
- 67.** Milbrath B.D. Radiation detector materials: An overview / B.D. Milbrath, A.J. Peurrung, M. Bliss, W.J. Weber // *J. Mater. Res.* – 2008. – V. 23. – P. 2561-2581.
- 68.** Lachish U. Semiconductor crystal optimization of gamma detection // *J. Cryst. Growth.* – 2001. – V. 225. – P. 114-117.
- 69.** Shah K.S. Lead iodide optical detectors for gamma ray spectroscopy / K.S. Shah, P. Bennett, M. Klugerman, L. Moy, L. Cirignano, Y. Dmitriyev, M.R. Squillante, F. Olschner, W.W. Moses // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 1997. – V. 44. – P. 448-450.
- 70.** Deich V. Improved performance lead iodide nuclear radiation detectors / V. Deich, M. Roth // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 1996. – V. 380. – P. 169-172.
- 71.** Owens A. The hard X-ray response of  $\text{HgI}_2$  / A. Owens, M. Bavdaz, G. Brammertz, M. Krumrey, D. Martin, A. Peacock, L. Troger // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 2002. – V. 479. – P. 535-547.
- 72.** van den Berg L. Fabrication of mercuric iodide radiation detectors / L. van den Berg, R.D. Vigil // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 2001. – V. 458. – P. 148-151.
- 73.** Piasecki M. Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  / 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. – V. 24. – P. 1187-1193.
- 74.** Hagemann M. Are ternary halides useful materials for nonlinear optical applications / M.Hagemann, H.J.Weber // *Appl.Phys.A* – 1996 – V. 63. – P. 67.

75. H.J. Bertold, D. Haas, R. Tamme, K. Brodersen, K.P. Jensen, D. Messer, G. Thiele, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 456 (1979) 29-40.
76. Piasecki M. 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. – V. 24. – P. 1187-1193.
77. R. Tamme, Thesis Technische Universitat Hannover, 1980.
78. Huart J. Structure de  $Tl_4HgI_6$  / J. Huart, A. Durif // *CR Acad. Allg. Paris.* – 1963. – V. 257. – P. 657.
79. McMorrow D.F. The structure of the paraelectric and incommensurate phases of  $TlGaSe_2$  / D.F. McMorrow, R.A. Cowley, P.D. Hatton, J. Banys // *J. Phys, Condens. Matter.* – 1990. - V. 2. – P. 3699.
80. Franiv A.V. 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. J. Plucinski // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2013. - V. 14. – P. 6-14.
81. Франів В. Оптичні властивості кристалів  $Tl_4HgI_6$ ,  $Tl_4CdI_6$  та  $Tl_4PbI_6$  // *Вісник Львівського університету. Серія фізична.* - 2013. – В. 48. – С. 159-166.
82. Villars P.  $Tl_4HgBr_6$ . Structure Types. Landolt–Bornstein – Group III / P. Villars, K. Cenzual, R. Gladyshevskii, O. Shcherban, V. Dubenskyy, V. Kuprysyuk, I. Savysyuk, R. Zaremba // *Condensed Matter.* – 2012. – V. 43A11. – P. 374.
83. Owens A. On the development of compound semiconductor thallium bromide detectors for astrophysics / A. Owens, M. Bavdaz, I. Lisjutin, A. Peacock, H. Sipila, S. Zatoloka // *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A.* – 2001. – V. 458. – P. 413-417.
84. Hitomi K. Recent Development of  $TlBr$  Gamma-Ray Detectors / K. Hitomi, T. Tada, S.Y. Kim, Y. Wu, T. Tanaka, T. Shoji, H. Yamazaki, K. Ishii // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2011. – V. 58. – P. 1987-1991.

- 85.** Kim H. Recent Progress in Thallium Bromide Gamma-Ray Spectrometer Development / H. Kim, A. Kargar, L. Cirignano, A. Churilov, G. Ciampi, W. Higgins, F. Olschner, K. Shah // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* – 2012. – V. 59. – P. 243-248.
- 86.** Androulakis J. Dimensional Reduction: A Design Tool for New Radiation Detection Materials / J. Androulakis, S.C. Peter, H. Li, C.D. Malliakas, J.A. Peters, Z.F. Liu, B.W. Wessels, J.H. Song, H. Jin, A.J. Freeman, M.G. Kanatzidis // *Adv. Mater.* – 2011. – V. 23. – P. 4163-4167.
- 87.** Johnsen S. Thallium Chalcogenides for X-ray and  $\gamma$ -ray Detection / S. Johnsen, Z.F. Liu, J.A. Peters, J.H. Song, S. Nguyen, C.D. Malliakas, H. Jin, A.J. Freeman, B.W. Wessels, M.G. Kanatzidis // *J. Am. Chem. Soc.* – 2011. – V. 133. – P. 10030-10033.
- 88.** Lavrentyev A.A. Manifestation of anomalous weak space-charge-density acentricity for a  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  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.
- 89.** Brik M.G. Origin of anisotropy of the near band gap absorption in  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  single crystals // M.G. Brik, I.V. Kityk, A.O. Fedorchuk, V.A. Franiv, O.V. Parasyuk // *J. Mater. Chem.* – 2014. - V. C2. – P. 2779-2785.
- 90.** Nagase H. Electrical conductivity and thallium spin-lattice relaxation time measurements of  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  and  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  / H. Nagase, Y. Furukawa, D. Nakamura // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* – 1990. – V. 63. – P. 3329-3330.
- 91.** Khyzhun O.Y. Growth, structure and optical properties of  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  single crystals / O.Y. Khyzhun, I.V. Kityk, M. Piasecki, A.O. Fedorchuk, S.I. Levkovets, P.M. Fochuk, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk // *Physica B.* – 2015. – V. 479. – P. 134-142.
- 92.** Palosz B. Structures of Four New Polytypes of Lead Iodide. / Palosz B., Gierlotka S., Wiktorowska B., Dziag D. // *Acta Crystallogr. C.* – 1985. – V. 41. – P. 1407-1409.

- 93.** Agrawal V.K. Correlation Between Phenomena of Arcing and Polytypism. / Agrawal V.K., Chadha G.K., Trigunayat G.C. // *Acta Crystallogr. A.* – 1970. – V. 26. – P. 140-144.
- 94.** Minagawa T Five New Polytypes and Polytypic Change in  $\text{PbI}_2$  // *J. Appl. Crystallogr.* – 1979. – V. 12. – P. 57-59.
- 95.** Tuan V.Vu. DFT calculations and experimental studies of the electronic structure and optical properties of  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  / 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.
- 96.** J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 1996, 77, 3865–3868.
- 97.** Beck H.P.  $ns^2$  cations as a prerequisite for a structure type and their interaction in ternary halides with the formula type  $\text{A}_4\text{BX}_6$  (A: In, Tl; B: Cd, Pb, Ge; X: Cl, Br, I). / H.P. Beck, W. Milius // *Z. anorg. allg. Chem.* – 1988. – V. 652. – P. 105-114.
- 98.** Piasecki M.  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  – Wide band gap semiconductor: First principles modelling of the structural, electronic, optical and elastic properties / M. Piasecki, M.G. Brik, I.V. Kityk // *Mater. Chem. Phys.* – 2015. – V. 163. – P. 562-568.
- 99.** Piasecki M. Temperature operated infrared nonlinear optical materials based on  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  / 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. – V. 24. – P. 1187-1193.
- 100.** Nair S.M. Ionic conductivity and dielectric constant of  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  / S.M. Nair, A.I. Yahya, Rafiuddin, A. Ahmad // *Solid State Ionics* – 1996. – V. 86. – P. 137-139.
- 101.** Ammlung R.L. Conductivity and Raman spectroscopy of new indium(I) and thallium(I) ionic conductors.  $\text{In}_4\text{CdI}_6$ ,  $\text{In}_2\text{ZnI}_4$ , and  $\text{Tl}_2\text{ZnI}_4$ , and the related compound  $\text{Tl}_4\text{CdI}_6$  / R.L. Ammlung, D.F. Shriver, M. Kamimoto, D.H. Whitmore // *J. Solid State Chem.* – 1977. – V. 21. – P. 185-193.
- 102.** Orinchai A.V., Lazarev V.B., Peresh E.Y., Koperlos B.M., Dordyai V.S. *Inorg. Mater.* 1982, 18, 1080.

**103.** Samara G.A. Polymorphism, compressibility and thermal expansion of thallose iodide / G.A. Samara, L.C. Walters, D.A. Northrop // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1967. – V. 28. – P. 1875-1883.

**104.** Van Dyke J.P. Thallose halides: Pressure dependence of the energy-band structure and the insulator-metal transition / J.P. Van Dyke, G.A. Samara // *Phys. Rev. B.* – 1975. – V. 11. – P. 4935-4944.

**105.** Franiv A.V. Growth, crystal structure, thermal properties and optical anisotropy of  $Tl_4CdI_6$  single crystals / A.V. Franiv, O.S. Kushnir, I.S. Girnyk and et.al. // *Ukr. J. Phys. Opt.* – 2013. – V. 14. Is. 1. – P. 6-14.

**106.** Avdienko K.I. Optical properties of thallium mercury iodide / K.I. Avdienko, D.V. Badikov, V.V. Badikov and et.al. // *Opt. Mater.* – 2003. – V. 23. – P. 569-573.

**107.** Sreejith M.N. Ionic conductivity and dielectric constant of  $Tl_4CdI_6$  / M.N. Sreejith, A.I. Yahya, A.A. Rafiuddin // *Solid State Ionics.* – 1996. – V. 86-88. – P. 137-139.

**108.** Ammlung R.L. Conductivity and Raman spectroscopy of new indium(I) and thallium(I) ionic conductors.  $In_4CdI_6$ ,  $In_2ZnI_4$ ,  $Tl_2ZnI_4$ , and the related compound  $Tl_4HgI_6$  / R.L. Ammlung, D.F. Shriver, M. Kamimoto, D.H. Whitmore // *J. Solid State Chem.* – 1977. – V. 21. – P. 185-193.

**109.** 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 // *Journal Solid State Chemistry.* – 2016. – V. 242. – P. 193-198.

**110.** Bekenev V.L. Crystal growth and the electronic structure of  $Tl_3PbCl_5$  / V.L. Bekenev, O.Y. Khyzhun, A.K. Sinelnichenko, V.V. Atuchin, O.V. Parasyuk, O.M. Yurchenko, Y. Bezsmolnyy, A.V. Kityk, J. Szkutnik, S. Calus // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2011. – V. 72. – P. 705-713.

**111.** AlZayed N.S. Optically stimulated IR non-linear optical effects in the  $Tl_3PbCl_5$  nanocrystallites. / J. Ebothé, J. Michel, I.V. Kityk, A.O. Fedorchuk, O.V.

Parasyuk, G. Myronchuk. // *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*. – 2015. – V. 65. – P. 130-134.

**112.** Brik M.G. Specific Features of Electronic Structure of Novel Ternary  $Tl_3PbI_5$  / M.G. Brik, I.V. Kityk, N.M. Denysyuk, O.Y. Khyzhun, S.I. Levkovets, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk, G.L. Myronchuk // *Optoelectronic Material. Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2014. – V. 16. – P. 12838-12847.

**113.** Parasyuk O.V. Single-crystal growth of  $Cu_2CdGeS_4$  / O.V. Parasyuk, Y.E. Romanyuk, I.D. Olekseyuk. // *J. Cryst. Growth*. – 2005. – V. 275. – P. e159-e162.

**114.** Romanenko G.V. Crystal chemistry of compounds containing mercury in low oxidation states / G.V. Romanenko, N.V. Pervukhina, N.A. Pal'chik, S.A. Magarill, S.V. Borisov // *Russ. Chem. Rev.* – 1999. – V. 68. – P. 615-636.

**115.** Borisov S.V. Module principle in structure formation studies of mercury oxo and chalcogen halides / S.V. Borisov, S.A. Magarill, N.V. Pervukhina // *J. Struct. Chem.* – 2001. – V. 42. – P. 429-435.

**116.** Atuchin V.V. Crystal structural premises to epitaxial contacts for a series of mercury-containing compounds / V.V. Atuchin, S.V. Borisov, S.A. Magarill, N.V. Pervukhina // *J. Cryst. Growth*. – 2011. – V. 318. – P. 1125-1128.

**117.** Atuchin V.V. Sphalerite framework in polar sulfides / V.V. Atuchin, S.V. Borisov, S.A. Magarill, N.V. Pervukhina // *J. Chem. Crystallogr.* – 2013. – V. 43. – P. 488-492.

**118.** Matsumura M. Cadmium sulfide photocatalyzed hydrogen production from aqueous solutions of sulfite: effect of crystal structure and preparation method of the catalyst / M. Matsumura, S. Furukawa, Y. Saho, H. Tsubomura // *J. Phys. Chem.* – 1985. – V. 89. – P. 1327-1329.

**119.** Liu S.W. Tunable photocatalytic selectivity of hollow  $TiO_2$  microspheres composed of anatase polyhedra with exposed {001} facets / S.W. Liu, J.G. Yu, M. Jaroniec // *J. Am. Chem. Soc.* – 2010. – V. 132. – P. 11914-11916.

- 120.** Ran J.R. Ni(OH)<sub>2</sub> modified CdS nanorods for highly efficient visible-light-driven photocatalytic H<sub>2</sub> generation / J.R. Ran, J.G. Yu, M. Jaroniec // *Green Chem.* – 2011. – V. 13. – P. 2708-2713.
- 121.** Li Zh. Prickly Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> nanowires modified CdS nanoparticles for highly enhanced visible-light photocatalytic H<sub>2</sub> production / Zh. Li, X. Chen, W. Shangguan and et.al. // *J. Hydrogen Energy.* – 2017. – V. 42. – P. 6618-6626.
- 122.** Khan S.U.M. Efficient photochemical water splitting by a chemically modified n-TiO<sub>2</sub> / S.U.M. Khan, M. Al-Shahry, W.B. Ingler // *Science.* – 2002. – V. 297. – P. 2243-2244.
- 123.** Kudo A. Heterogeneous photocatalyst materials for water splitting / A. Kudo, Y. Miseki // *Chem. Soc. Rev.* – 2009. – V. 38 (253e). – P. 78.
- 124.** Chen X.B. Solar photon conversion special issue / X.B. Chen, S.H. Shen, L.J. Guo, S.S. Mao // *Chem. Rev.* – 2010. – V. 110. – P. 6503-6570.
- 125.** Yi H.B. Photocatalytic H<sub>2</sub> production from methanol aqueous solution over titania nanoparticles with mesostructures / H.B. Yi, T.Y. Peng, D.N. Ke and et.al. // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2008. – V. 33. – P. 672-678.
- 126.** Hu C.C. Structural features of p-type semiconducting NiO as a co-catalyst for photocatalytic water splitting / C.C. Hu, H. Teng // *J. Catal.* – 2010. – V. 272. – P. 1-8.
- 127.** Dekrafft K.E. Metal-organic framework templated synthesis of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> nanocomposite for hydrogen production / K.E. Dekrafft, C. Wang, W.B. Lin // *Adv. Mater.* – 2014. – V. 24. – P. 2014-2018.
- 128.** Bao N.Z. Self-templated synthesis of nanoporous CdS nanostructures for highly efficient photocatalytic hydrogen production under visible light / N.Z. Bao, L.M. Shen, T. Takata, K. Domen // *Chem. Mater.* – 2008. – V. 20. – P. 110-117.
- 129.** Reshak A.H. Photophysical, transport and structure properties of Tl<sub>10</sub>Hg<sub>3</sub>Cl<sub>16</sub> single crystals: Novel photocatalytic water-splitting solar-to-hydrogen energy conversion. // *J. Catalysis.* – 2017. – V. 352. – P. 142-154.

- 130.** I.N. Levine, Quantum Chemistry, Boston: Allyn and Bacon, Inc. (1983).
- 131.** D.B. Cook, Handbook of Computational Quantum Chemistry, New York: Oxford University Press (1998).
- 132.** Atkins P.W., Quanta 2nd ed., Oxford University Press (1991).
- 133.** Atkins P.W. and Friedman R.S. (1997) Molecular Quantum Mechanics, 3rd ed., Oxford University Press Inc., New York, NY.
- 134.** Hehre W.J., Radom L., Schleyer P.v.R. and Pople J.A. (1986) Ab initio Molecular Orbital Theory, Wiley-Interscience, Brisbane, Australia.
- 135.** Simons J. and Nichols J. (1997) Quantum Mechanics in Chemistry, Oxford University Press, Oxford, UK.
- 136.** Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B. and all. (1998) Gaussian 98, Rev. A.3, Gaussian Inc., Pittsburgh PA.
- 137.** Parr R.G. and Yang W. (1989) Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, in International Series of Monographs on Chemistry, Breslow, R., Goodenough, J.B., Halpern, J., and Rolinson, J., Eds., Oxford University Press, New York.
- 138.** Joubert D., Ed. (1998) Density Functionals: Theory and Applications, Springer-Verlag, Heidelberg, DE.
- 139.** Lee C., Yang W. and Parr R.G. (1988) Development of the Colle-Salvetti correlation energy formula into a functional of the electron density, Physical Review B37 (2 ) 785-789.
- 140.** Kohn W., Becke A.D. and Parr R.G. (1996) Density functional theory of electronic structure, Journal of Physical Chemistry 100 (31) 12974-12980.
- 141.** Durant J.L. (1996) Evaluation of transition state properties by density functional theory, Chemical Physics Letters 256, 595-602.
- 142.** Becke A.D. (1998) Density functional exchange energy approximation with correct asymptotic behaviour, Physical Review A38 (6) 3098-3100.



**143.** Becke A.D. (1993) Density functional thermochemistry. III. The role of exact exchange, *Journal of Chemical Physics* 98 (7) 5648-5652.

**144.** Perdew J.P., Burke K. and Wang Y. (1996) Generalised gradient approximation for the exchange-correlation hole of a many-electron system, *Physical Review B* 54 (23) 16533-16539.

**145.** HyperChem 5.0 user manuals, Hypercube, Inc., FL (1996). URL - <http://www.hyper.com/>

**146.** Chem3D 3.5 user manual, CambridgeSoft, MA (1996). URL - <http://www.camsoft.com/>

**147.** Farnell L., Pople J.A. and Radom L. (1983) Structural predictions for open-shell systems: a comparative assessment of ab initio procedures, *Journal of Physical Chemistry* 87, 79-82.

**148.** Jensen F. (1990) The remarkably large effect of spin contamination on calculated vibrational frequencies, *Chemical Physics Letters* 169 (6) 519-528.

**149.** Schegel H.B. (1986) Potential energy curves using unrestricted Møller-Plesset perturbation theory with spin annihilation, *Journal of Chemical Physics* 84 (8) 4530-4534.

**150.** Martin J.M.L., François J.P. and Gijbels R. (1990) Unusually large effect of single excitations on the geometry of radical species and limiting spin-projection invariance of some correlated methods, *Chemical Physics Letters* 166 (3) 295-302.

**151.** Baker J., Scheiner A. and Andzelm J. (1993) Spin Contamination in Density Functional Theory, *Chemical Physics Letters* 216 (3-6) 380-388.

**152.** H. Dorsett and A. White, Overview of Molecular Modelling and Ab initio Molecular Orbital Methods. Suitable for Use with Energetic Materials, Commonwealth of Australia 2000, <http://www.dsto.defence.gov.au/corporate/reports/DSTO-GD-0253.pdf>.

**153.** Анализ поверхности методами оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии / под ред. Д. Бриггса, М.П. Сиха: пер. с англ. – М.: Мир, 1987. – 600 с.

**154.** Нефедов В.И. Физические методы исследования поверхности твердых тел. / Нефедов В.И., Черепин В.Т. – М.: Наука, 1983. – 296 с.

**155.** Зигбан К. Электронная спектроскопия. / К Зигбан, К. Нордлинг, А. Фальман и др. - М.: Мир, 1971. – 458 с.

**156.** Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник. – М.: Химия, 1984. – 255 с.

**157.** Зауличний Я.В, Карпець М.В., Фізика конденсованого стану матеріалів. Рентгенівські дослідження електронної та кристалічної структури. Методичні вказівки та інструкції до виконання лабораторних робіт для студентів інженерно-фізичного факультету. Київ, НТУУ “КПІ”, 2013.

**158.** [https://radfiz.org.ua/files/k4/medu/s8\\_lab\\_ivanisik/doc/2%20Raman%20lab.do](https://radfiz.org.ua/files/k4/medu/s8_lab_ivanisik/doc/2%20Raman%20lab.do)  
с

**159.** Голошумова А.А. Новые кристаллы стронцийсодержащих галогенидов: поиск, выращивание и исследование их структуры и функциональных свойств., Диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук. – Новосибирск, 2015.

**160.** Мочалов И.В. Выращивание оптических кристаллов. – Санкт-Петербург: СПбГУ ИТМО, 2012. – 80 с.

**161.** Киргинцев А.Н., Исаенко Л.И., Исаенко В.А. Распределение примеси при направленной кристаллизации / А.Н. Киргинцев. – Новосибирск: «Наука», 1977. – 256 с.

**162.** Practical surface analysis, in: second ed., in: D. Briggs, P.M. Seach (Eds.), Auger and X-Ray Photoelectron Spectroscopy, vol. 1, John Willey & Sons Ltd., Chichester, 1990.

**163.** Tarasova A.Y. Electronic structure and fundamental absorption edges of  $\text{KPb}_2\text{Br}_5$ ,  $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ , and  $\text{RbPb}_2\text{Br}_5$  single crystals. / A.Y. Tarasova, L.I. Isaenko, V.G. Kesler, V.M. Pashkov, A.P. Yelisseyev, N.M. Denysyuk, O.Y. Khyzhun // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2012. – V. 73. – P. 674-682.

**164.** Lavrentyev A.A. Electronic structure of  $\text{Ti}_4\text{Fe}_2\text{O}_x$  as determined from first-principles APW + LO calculations and X-ray spectroscopy data. / A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, P.N. Shkumat, I.Y. Nikiforov, I.Y. Zavaliy, A.K. Sinelnichenko, A.V. Izvekov, O.Y. Khyzhun // *J. Alloys Compd.* – 2010. – V. 492. – P. 39-43.

**165.** Khyzhun O.Y. First-principles band-structure calculations and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the electronic structure of  $\text{TlPb}_2\text{Cl}_5$  / O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, N.M. Denysyuk, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk. // *J. Alloys Compd.* – 2014. – V. 582. – P. 802-809.

**166.** Demchenko P. Single crystal growth, structure and properties of  $\text{TlHgBr}_3$  / P. Demchenko, O.Y. Khyzhun, P.M. Fochuk, S.I. Levkovets, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk // *Opt. Mater.* – 2015. – V. 49. – P. 94-99.

**167.** Khyzhun O.Y. Single crystal growth and electronic structure of  $\text{TlPbI}_3$  / O.Y. Khyzhun, P.M. Fochuk, I.V. Kityk, M. Piasecki, S.I. Levkovets, A.O. Fedorchuk, O.V. Parasyuk // *Mater. Chem. Phys.* – 2016. – V. 172. – P. 165-172.

**168.** Lavrentyev A.A. Electronic structure and optical properties of  $\text{Cs}_2\text{HgI}_4$ : Experimental study and band-structure DFT calculations / A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.T. Vu, P.N. Shkumat, G.L. Myronchuk, M. Khvyshchun, A.O. Fedorchuk, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun // *Opt. Mater.* – 2015. – V. 42. – P. 351-360.

**169.** Lavrentyev A.A. Electronic structure and optical properties of  $\text{Cs}_2\text{HgCl}_4$ : DFT calculations and X-ray photoelectron spectroscopy measurements / A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.T. Vu, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk, O.Y. Khyzhun // *Opt. Mater.* – 2016. – V. 60. – P. 169-180.

**170.** Lavrentyev A.A. Single crystal growth, electronic structure and optical properties of  $\text{Cs}_2\text{HgBr}_4$  / A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.T. Vu, P.N. Shkumat, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk, O.Y. Khyzhun. // *J. Phys. Chem. Solids.* – 2015. – V. 85. – P. 254-263.

**171.** Franiv V.A. Vas, kiv, AP Temperature sensor on the basis of  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  and  $\text{Tl}_4\text{PbI}_6$  crystals / V.A. Franiv, O.V. Bovgyra, I.S. Girnyk, O.S. Kushnir, O.V. Futey // *Electron. Inf. Technol.* – 2013. – V. 3. – P. 34-39.

**172.** Khyzhun O.Y. Growth, structure and properties of  $\text{Tl}_4\text{HgBr}_6$  single crystals / O.Y. Khyzhun, I.V. Kityk, M. Piasecki, A.O. Fedorchuk, S.I. Levkovets, P.M. Fochuk, G.L. Myronchuk, O.V. Parasyuk // *Physica B.* – 2015. – V. 479. – P. 134-142.

**173.** V.V. Bozhko, A.P. Tretyak, O.V. Parasyuk, V.A. Ocheretova, O.Y. Khyzhun, *Opt. Mater.* 36 (2014) 977-981.

**174.** V.V. Atuchin, L.D. Pokrovsky, V.G. Kesler, N.Yu Maklakova, V.I. Voronkova, V. K. Yanovskii, *Surf. Rev. Lett.* 11 (2004) 191–198.

**175.** Atuchin V.V. Electronic structure of  $\text{HgGa}_2\text{S}_4$  / V.V. Atuchin, V.G. Kesler, V.V. Ursaki, V.E. Tezlevan // *Solid State Commun.* – 2006. – V. 138. – P. 250-254.

**176.** P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technical Universitat Wien, Austria, 2001 (ISBN 3-9501031-1-2).

**177.** F. Tran, P. Blaha, Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential *Phys. Rev. Lett.* 2009, 102, 226401

**178.** V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, *Phys. Rev. B*, 1993, 48, 16929–16934.

**179.** P. Novak, F. Boucher, P. Gressier, P. Blaha, K. Schwarz, *Phys. Rev. B*, 2001, 63, 235114.

**180.** A.J. Cohen, P. Mori-Sanchez, W. Yang, *Phys. Rev. B*, 2008, 77, 115123

- 181.** Sarfaraz Nawaz M. Ionic conduction and effect of cation doping in  $\text{Tl}_4\text{HgI}_6$  / Sarfaraz Nawaz M and Rafiuddin // *Ionics*. 2007. – V. 13. – P. 35-40.
- 182.** Denysyuk N.M. Electronic structure of the high-temperature tetragonal  $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5$  phase / N.M. Denysyuk, V.L. Bekenev, M.V. Karpets, O.V. Parasyuk, S.P. Danylchuk, O.Y. Khyzhun. // *J. Alloys Compd.* – 2013. – V. 576. – P. 271-278.
- 183.** Jiang H. Band gaps from the Tran-Blaha modified Becke-Johnson approach: a systematic investigation. // *J. Chem. Phys.* – 2013. – V. 138. – P. 134115.
- 184.** MacDonald A.H. A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions. / A.H. MacDonald, W.E. Pickett, D.D. Koelling. // *J. Phys. C: Solid St. Phys.* – 1980. – V. 13. – P. 2675-2683.
- 185.** Kuneš J. Magnetic, magneto-optical, and structural properties of URhAl from first-principles calculations. / J. Kuneš, P. Novak, M. Diviš, P.M. Oppener. *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 63. – P. 205111.
- 186.** Kuneš J. Electronic structure of fcc Th: Spin-orbit calculation with  $6p_{1/2}$  local orbital extension. / J. Kuneš, P. Novak, R. Schmid, P. Blaha, K. Schwarz. // *Phys. Rev. B.* – 2001. – V. 64. – P. 153102.
- 187.** Jianqiang Fu. Depth sensing technique using time-to-peak of anode signal in CZT detectors/ Jianqiang Fu, Yulan Li, Lan Zhang, Yuanjing Li, LiboNiu, Yiming Wang, Yilin Liu, Jun Li, Yingshuai Du, Wei Zhang, Yanqing Liu, // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A.* – 2015. – V. 797. – P. 165-171.
- 188.** Weng Fenghua. An energy-optimized collimator design for a CZT-based SPECT camera / Fenghua Weng, Srijeeta Bagchi, Yunlong Zan, Qiu Huang, Youngho Seo // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A.* – 2016. – V. 806. - P. 330-339.
- 189.** Xiaoqing Z. Improving the spatial resolution in CZT detectors using charge sharing effect and transient signal analysis: Simulation study/ Xiaoqing Zheng, Zeng Cheng, M. Jamal Deen, Hao Peng, // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. A.* – 2016. – V. 808. – P. 60-70.

**190.** Babanly D.M. Phase equilibria in the Tl–TlI–Se system and thermodynamic properties of the ternary phases / D.M. Babanly, I.R. Amiraslanov, A.V. Shevelkov, D.B. Tagiyev // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2015. – V. 644. – P. 106-112.

**191.** Gao W. Design and performance of a 16-channel radiation-hardened low-noise front-end readout ASIC for CZT-based hard X-ray imager / W. Gao, X. Li, H. Liu, Y. Hu // *Microelectronics Journal*. – 2016. – V. 48. – P. 87-94.

**192.** Ceperley D.M. Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method. / D.M. Ceperley, B.J. Alder. // *Phys. Rev. Lett.* – 1980. – V. 45. – P. 566-569.

**193.** Perdew J.P. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems / J.P. Perdew, A. Zunger. // *Phys. Rev. B*. – 1981. – V. 23. – P. 5048-5079.

**194.** Khyzhun O.Y. Single crystal growth and the electronic structure of orthorhombic  $\text{Tl}_3\text{PbBr}_5$ : A novel material for non-linear optics / O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, O.V. Parasyuk, S.P. Danylchuk, N.M. Denysyuk, A.O. Fedorchuk, N. AlZayed, I.V. Kityk // *Opt. Mater.* – 2013. – V. 35. – P. 1081-1089.

**195.** Khyzhun O.Y. Single crystal growth and the electronic structure of  $\text{TlPb}_2\text{Br}_5$  / O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, N.M. Denysyuk, I.V. Kityk, P. Rakus, A.O. Fedorchuk, S.P. Danylchuk, O.V. Parasyuk. // *Opt. Mater.* – 2013. – V. 36. P. 251-258.

**196.** Lavrentyev A. Electronic structure of cadmium selenogallate  $\text{CdGa}_2\text{Se}_4$  as studied using ab initio calculations and X-ray photoelectron spectroscopy. / A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, I.Y. Nikiforov, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun. // *J. Alloys Compd.* – 2009. – V. 481. – P. 28-34.

**197.** Ambrosch-Draxl C. Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method. / C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo. // *Comp. Phys. Commun.* – 2006. – V. 175. –P. 1-14.

**198.** P.E. Blochl, O. Jepsen, O.K. Andersen, *Phys. Rev. B*, 1994, 49,16223-16233.

**199.** P.Blaha, K.Schwarz, J. Luitz (1997), WIEN97, Vienna University of

Technology (Improved and update Unix version of the original copyrighted WIEN-code, which was published by P.Blaha, K.Scwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Comput. Phys. Commun. 59, 399-415(1990)).

**200.** Perdew J.P. Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. / J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais. // Phys. Rev. – 1992. – V. B46, N11. – P. 6671-6687.

**201.** Yukhymchuk V.O. 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 Spectrosc. – 2018. – V. 49. – P. 1840.

**202.** Clark S.J. First principles methods using CASTEP. / S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K.Z. Refson, and M. C. Payne. // Z. Kristallogr. – 2005. –V. 220. – P. 567.

**203.** Himmetoglu B. Hubbard-Corrected DFT Energy Functionals: The LDA+U Description of Correlated Systems. / B. Himmetoglu, A. Floris, S. Gironcoli, and M. Cococcioni. // Int. J. Quantum Chem. – 2014. –V. 114. P. 14-49.

**204.** Monkhorst H. J. Special points for Brillouin-zone integrations. / H. J. Monkhorst and J. D. Pack. // Phys. Rev. – 1976. – V. B13. – P. 5188.

**205.** Refson K. Variational density-functional perturbation theory for dielectrics and lattice dynamics. / K. Refson, P. R. Tulip, and S. J. Clark. // Phys. Rev. – 2006. – V. B73. – P. 155114.

**206.** Lavrentyev A.A. 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.

**207.** Litvinchuk A.P. Electronic structure, optical properties, and lattice dynamics

of orthorhombic  $\text{Cu}_2\text{CdGeS}_4$  and  $\text{Cu}_2\text{CdSiS}_4$  semiconductors. / A.P. Litvinchuk, V.M. Dzhagan, V.O. Yukhymchuk, M.Ya. Valakh, I.S. Babichuk, O.V. Parasyuk, L.V. Piskach, O.D. Gordan, and D.R.T. Zahn. // *Phys. Rev.* – 2014. – V. B90. – P. 165201.

**208.** Valakh M.Ya. Fermi resonance in the phonon spectra of quaternary chalcogenides of the type  $\text{Cu}_2\text{ZnGeS}_4$ . / M.Ya. Valakh, A.P. Litvinchuk, V.M. Dzhagan, V.O. Yukhymchuk, A.M. Yaremko, Yu.A. Romanyuk, M. Guc, I.V. Bodnar, A. Pérez-Rodríguez, and D.R.T. Zahn. // *J. Phys.: Condens. Matter.* – 2016. – V. 28. – P. 065401-7.

**209.** Litvinchuk A.P. Crystal structure and vibrational properties of  $\text{Cu}_2\text{ZnSiSe}_4$  quaternary semiconductor. / A.P. Litvinchuk, V.M. Dzhagan, V.O. Yukhymchuk, M.Y. Valakh, O.V. Parasyuk, L.V. Piskach, X. Wang, A.J. Jacobson, D.R.T. Zahn. // *Phys. Status Solidi.* – 2016. – V. 253 (9). – P. 1808-1815.



# ДОДАТКИ

## 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.

*Особистий внесок здобувача:* дисертантом отримано РФС-спектри внутрішніх і валентних електронів, досліджено вплив  $Ar^+$ -бомбардування поверхні на розподіл електронних станів. Участь у написанні статті та підготовці її до друку.

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.

*Особистий внесок здобувача:* Суміщення в єдиній енергетичній шкалі РФС-спектрів валентних електронів з теоретично розрахованими кривими повної густини електронних станів. Участь у написанні статті та підготовці її до друку.

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.

*Особистий внесок здобувача:* дисертант дослідив РФС-спектри внутрішніх і валентних електронів, провів детальний аналіз типу хімічного зв'язку та вплив бомбардування поверхні  $Tl_4HgI_6$  на енергію зв'язку внутрішніх електронів складових атомів і енергетичний розподіл

валентних електронних станів. Участь у написанні статті та підготовці її до друку.

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.

Особистий внесок здобувача: дисертантом отримані Раманівські спектри в безпосередній участі зі співавторами, проведено їх аналіз. Участь у підготуванні матеріалів дослідження до друку.

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.

Особистий внесок здобувача: дисертантом отримано РФС-спектри внутрішніх і валентних електронів. Аналіз отриманих даних щодо хімічного зв'язку при ізоморфному заміщенні атомів Hg атомами Pb. Написання статті та підготовка її до друку.

**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. І.В. Лужний, О.Ю. Хижун, О.В. Парасюк.** РФС дослідження монокристалів  $Tl_{10}Hg_3Cl_{16}$  і  $Tl_4HgI_6$ . Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» з міжнародною участю 5-7 квітня 2017 р., Київ, с.19-20.

**10. І.В. Лужний, 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*). XX 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. І.В. Лужний, 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 , 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-семинар 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 «Лашкарьовські 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. VI Міжнародна Самсонівська конференція «МТС-2018: Матеріалознавство тугоплавких сполук» 22-24 травня 2018 р., Київ, с. 19.

**17. І.В. Лужний**, Н.М. Денисюк, 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. DTF 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., Бекеньов 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

**ВІДОМОСТІ ПРО АПРОБАЦІЮ РЕЗУЛЬТАТІВ ДИСЕРТАЦІЇ**

*Результати дисертаційної роботи пройшли апробацію на 18 вітчизняних та міжнародних наукових конференціях: II Міжнародна науково-практична конференція «Теоретичні та практичні аспекти розвитку науки» (29-30 листопада 2016 р., Київ, Україна); IV Міжнародна науково-практична конференція «Перспективи розвитку сучасної науки» (2-3 грудня 2016 р., Львів, Україна); Міжнародна науково-практична конференція «Теорія і практика розвитку наукових знань» (24-25 грудня 2016 р., Київ, Україна); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» з міжнародною участю (5-7 квітня 2017 р., Київ, Україна); X 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, Україна); VIII Міжнародна науково-технічна конференція «Хімія та сучасні технології» (26-28 квітня 2017 р., Дніпро, Україна); XVI Міжнародна конференція «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем» (15-20 травня 2017 р., Ів.-Франківськ, Україна); II Міжнародна конференція «Актуальні проблеми фундаментальних наук» – АПФН'2017 (1-5 червня 2017 р., Луцьк – озеро Світязь, Україна); XXIII Міжнародна Школа-семінар ім. Г. Пучковської «Спектроскопія молекул і кристалів» (20-25 вересня 2017 р., Київ, Україна); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання» з міжнародною участю (4-6 квітня 2018 р., Київ, Україна); VI Міжнародна Самсонівська конференція «МТС-2018: Матеріалознавство тугоплавких сполук» (22-24 травня 2018 р., Київ, Україна); IX Міжнародна наукова конференція «Релаксаційні, нелінійні, акустооптичні процеси і матеріали – РНАОПМ-2018» (1-5 червня 2018 р., Луцьк, Україна); VIII Українська наукова конференція з фізики напівпровідників «УНКФН-8» (2-4 жовтня 2018 р., Ужгород, Україна); V Всеукраїнська науково-практична*

конференція молодих вчених та студентів «Фізика і хімія твердого тіла: стан, досягнення і перспективи» (25-26 жовтня 2018 р., Луцьк, Україна); XVII Міжнародна Фреїківська конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (20-25 травня 2019 р., Ів.-Франківськ, Україна); Школа-конференція молодих вчених «Сучасне матеріалознавство: фізика, хімія, технології» (27-31 травня 2019 р., Ужгород, Україна); Конференція молодих науковців «Проблеми матеріалознавства та інженерії поверхні: MSSE2019 (25-27 вересня 2019 р., Львів, Україна); VI Міжнародна конференція HighMatTech-2019 (28-30 жовтня 2019 р., Київ, Україна);