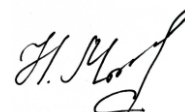


НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ім. І.М. ФРАНЦЕВИЧА

ДЕНИСЮК НАТАЛІЯ МИХАЙЛІВНА



УДК 539.264: 548.3: 535.341:543.427.3

**ЕЛЕКТРОННА СТРУКТУРА І ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПОЛУК
 APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 (A=K, Rb, Tl; X=Cl, Br, I) – ПЕРСПЕКТИВНИХ
МАТЕРІАЛІВ НЕЛІНІЙНОЇ ОПТИКИ**

Спеціальність 01.04.07 – фізика твердого тіла

АВТОРЕФЕРАТ

дисертації на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук

Київ- 2016

Дисертацією є рукопис

Робота виконана в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича
Національної академії наук України

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

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор
Карбівський Володимир Леонідович,
Інститут металофізики
ім. Г.В Курдюмова НАН України,
завідувач відділу фізики наноструктур

доктор фізико-математичних наук, старший науковий співробітник
Юхимчук Володимир Олександрович,
Інститут фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
завідувач відділу оптики і спектроскопії

Захист відбудеться «___» _____ 2016 р. о ___ годині на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.207.01 в Інституті проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України, що знаходиться за адресою: 03680, м. Київ – 142, вул. Кржижановського 3.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Інституту проблем матеріалознавства ім. І.М. Францевича НАН України за адресою: 03680, м. Київ – 142, вул. Кржижановського 3.

Автореферат розісланий «___» _____ 2016 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради
Д 26.207.01
к.т.н.



Н.П. Коржова

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. За останні 20 років з моменту винаходу Боуменом та співавторами твердотільного лазерного резонатора на основі чутливого до вологи кристалу $\text{Pr}^{3+}:\text{LaCl}_3$ (випромінювання з довжиною хвилі 5,2 і 7,2 мкм) було зроблено багато спроб по розробці і дослідженню нелінійних оптичних кристалів для середніх і довгохвильових інфрачервоних (ІЧ) лазерних джерел з високою вихідною потужністю/енергією. Такі оптичні кристали повинні бути малочутливими до вологи при кімнатній температурі в умовах навколишнього середовища.

Потрійні галогеніди свинцю APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($\text{A} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) розглядаються наразі дослідниками в якості найперспективніших низькоенергетичних фононних матеріалів для використання в компактних твердотільних лазерах, що випромінюють у середньому і довгохвильовому ІЧ-діапазоні, з великою перспективою їх застосування для зв'язку в умовах відкритого космосу, оптичного дистанційного зондування LIDAR, дистанційного зондування відбитків пальців та процесу перебігу біохімічних реакцій, тощо. Галогеніди типу APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($\text{A} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) легко легуються рідкоземельними іонами, прозорі в широкому спектральному діапазоні (від 0,3 до 30 мкм) і для них характерні відносно висока хімічна стабільність, хороші термічні і механічні властивості.

Однак, незважаючи на великий потенціал практичного застосування монокристалів типу APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($\text{A} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), їх електронна структура та оптичні властивості залишаються недостатньо вивченими. Це обумовлено як проблемами синтезу високоякісних монокристалів APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 , так і труднощами дослідження їх електронної структури. Електронна структура потрійного хлориду Tl_3PbCl_5 була детально вивчена В.Л. Бекеньовим зі співавторами на основі даних “першопринципних” зонних розрахунків та рентгеноспектральних досліджень. Було встановлено, що хлорид Tl_3PbCl_5 – непрямоzonний напівпровідник, основний внесок у валентну зону котрого (переважно у її верхню та центральну частини) здійснюють валентні p -стани хлору, в той час як дно валентної зони формується, головним чином, за рахунок внесків $\text{Tl}6s$ -станів. Метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС) був нещодавно використаний Л.І.Ісаєнко зі співавторами для дослідження електронної будови та зарядового стану атомів потрійних хлоридів APb_2Cl_5 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$). Відомо, що детальні знання особливостей електронної будови та хімічного зв'язку у твердих тілах надзвичайно важливі для пояснення їх фізико-хімічних властивостей та створення матеріалів з наперед заданими властивостями. Для цієї мети надзвичайно важливими є експериментальні методи дослідження електронної структури твердого тіла, зокрема РФС та рентгенівська емісійна спектроскопія (РЕС). Використання РФС-методу дозволяє вивчати електронну будову поверхні твердих тіл, зарядовий стан атомів в поверхневому шарі, а коли поверхня досліджуваної сполуки не покрита плівкою адсорбатів, то даний метод надає достовірну інформацію про електронну будову в об'ємі сполуки. Беручи до уваги той факт, що кожен хімічний елемент володіє специфічним набором значень

енергій зв'язку внутрішніх електронів, це дає змогу визначити елементний склад досліджуваної сполуки, причому, що дуже важливо, – без її руйнування. Глибина виходу фотоелектронів зі зразка не перевищує 5 нм (зазвичай, вона знаходиться в межах 1,5–2,5 нм), і вклад поверхневого шару в загальну інтенсивність РФС-спектрів складає приблизно 20–30%. Елементний склад досліджуваної сполуки за співвідношенням інтенсивності спектрів складових елементів буде вірним лише тоді, коли концентрація елементів є сталою в усьому досліджуваному діапазоні. Метод РФС дозволяє також отримати вичерпну інформацію про енергетичний розподіл валентних електронів усіх складових елементів сполуки. Суміщення в єдиній енергетичній шкалі РФС-спектрів валентних електронів та рентгенівських емісійних смуг, що виміряні для складових елементів сполуки, дозволяє експериментально встановити вклад парціальних електронних станів у загальну щільність електронних станів досліджуваної сполуки. Для аналізу та інтерпретації експериментальних рентгеноспектральних результатів наразі зазвичай використовують зонні розрахунки, котрі ґрунтуються на теорії функціональної щільності (density functional theory, DFT).

Зв'язок роботи з науковими темами. Робота була виконана у рамках держбюджетної теми “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.)

Мета та задачі дослідження. Метою даної роботи є дослідження електронної структури та оптичних властивостей галогенідів на основі свинцю із загальними формулами APb_2X_5 і A_3PbX_5 ($A = K, Rb, Tl$; $X = Cl, Br, I$), а також зміни енергетичного розподілу електронних станів в межах валентної смуги при ізоморфних заміщеннях атомів одного сорту атомами іншого сорту та при поліморфних переходах із звичайної низькотемпературної фази у її високотемпературну модифікацію.

Досягнення даної мети передбачає вирішення наступних завдань:

- Дослідити особливості хімічного зв'язку та енергетичного розподілу електронних станів у валентній смузі сполук APb_2X_5 і A_3PbX_5 при кімнатній температурі за допомогою РФС-методу.
- У випадку наявності в сполуках типу APb_2X_5 і A_3PbX_5 високотемпературного фазового переходу виконати *in situ* дослідження можливої зміни при цьому зарядового стану атомів та енергетичного розподілу електронних станів у валентній зоні за даними РФС.
- Провести дослідження параметрів елементарної комірки синтезованих сполук типу APb_2X_5 і A_3PbX_5 за даними рентгеноструктурного аналізу.
- Визначити енергетичний розподіл повної та парціальних щільностей електронних станів у валентній зоні та зоні провідності сполук APb_2X_5 і A_3PbX_5 на основі теоретичних розрахунків «із перших принципів».

- Дослідити експериментально в бромідах $\text{K}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ і $\text{Rb}\text{K}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ енергетичний розподіл електронних $\text{Br}4p$ - і $\text{K}4s$ -станів ґрунтуючись на вимірюваннях рентгенівських емісійних $\text{Br}K\beta_2$ та KL_1 -смуґ, відповідно.

- Провести дослідження основних оптичних характеристик таких як коефіцієнт поглинання $\alpha(\omega)$, діелектричні функції $\varepsilon_1(\omega)$ і $\varepsilon_2(\omega)$, показник заломлення $n(\omega)$, коефіцієнт екстинкції $k(\omega)$, коефіцієнт оптичного відбивання $R(\omega)$, спектр енергетичних втрат $L(\omega)$ для сполук APb_2Br_5 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$) на основі теоретичних DFT-розрахунків «із перших принципів».

- Встановити залежність величини ширини забороненої зони сполук APb_2X_5 і A_3PbX_5 при зміні температури від 100 до 300 К ґрунтуючись на вимірюваннях оптичних спектрів поглинання.

Об'єкт дослідження – структурний стан, електронна структура та оптичні властивості галогенідів.

Предмет дослідження - броміди $\text{K}\text{Pb}_2\text{Br}_5$, $\text{Rb}\text{Pb}_2\text{Br}_5$, $\text{Tl}\text{Pb}_2\text{Br}_5$, Tl_3PbBr_5 , хлорид TlPb_2Cl_5 і йодид Tl_3PbI_5 .

Методи дослідження. Для вирішення поставлених задач були використані методи рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФС), рентгенівської емісійної спектроскопії (РЕС), оптичної спектроскопії, рентгеноструктурний аналіз. Використані також можливості “першопринципних” теоретичних методів лінеаризованих приєднаних плоских хвиль – повного потенціалу (ЛППХ-ПП) та приєднаних плоских хвиль-локальних орбіталей (ППХ-ЛО).

Наукова новизна роботи. Вперше експериментальними і теоретичними методами досліджена електронна структура і оптичні властивості низки галогенідів свинцю, зокрема APb_2Br_5 ($\text{A} = \text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}$), TlPb_2Cl_5 та Tl_3PbX_5 ($\text{X} = \text{Br}, \text{I}$).

Вперше на основі DFT-розрахунків встановлено, що галогеніди TlPb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) – непрямозонні напівпровідники, основний внесок у валентну зону котрих (переважно у її верхню та центральну частини) здійснюють валентні $\text{X}p$ -стани, а дно та нижня частина валентної зони формуються переважно за рахунок внесків $\text{Pb}6s$ - і $\text{Tl}6s$ -станів.

Вперше встановлено, що дно зони провідності сполук TlPb_2X_5 і Tl_3PbX_5 формується, головним чином, за рахунок незаповнених $\text{Pb}6p$ -станів із суттєвим внеском також $\text{X}p$ - і $\text{Pb}6p$ -станів.

Вперше досліджено вплив фазового переходу із звичайної орторомбічної модифікації Tl_3PbBr_5 (просторова група $P2_12_12$) у її високотемпературну тетрагональну модифікацію (просторова група $P4_1$) на енергетичний розподіл електронних станів у валентній зоні і зоні провідності та показано, що вказаний перехід не приводить до суттєвого перерозподілу електронних станів, однак при цьому спостерігається суттєве звуження (приблизно на 0,8 еВ за даними теоретичних розрахунків) ширини забороненої зони.

Вперше «із перших принципів» розраховані такі основні оптичні характеристики сполук APb_2Br_5 ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}$), як коефіцієнт поглинання $\alpha(\omega)$, діелектричні функції $\varepsilon_1(\omega)$ і $\varepsilon_2(\omega)$, показник заломлення $n(\omega)$, коефіцієнт

екстинкції $k(\omega)$, коефіцієнт оптичного відбивання $R(\omega)$, спектр енергетичних втрат $L(\omega)$.

Вперше досліджені оптичні спектри поглинання в сполуках APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 , котрі виявили три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання: експоненційну область в інтервалі $0\text{--}100\text{ см}^{-1}$ та області непрямих і прямих оптичних переходів вище цієї області.

Вперше на основі вимірювань оптичних спектрів поглинання встановлено, що в досліджуваних сполуках APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 величина забороненої зони лінійно зменшується при зміні температури від 100 до 300 К .

Практичне значення отриманих результатів. Вперше теоретично та експериментально досліджена електронна структура та оптичні властивості цілої низки потрійних галогенідів свинцю APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($A = \text{Tl, K, Rb}$; $X = \text{Cl, Br, I}$). Це пришвидшить впровадження даних матеріалів у техніку та широке використання їх непересічних фізико-хімічних властивостей. Результати роботи дозволяють значно розширити області застосування галогенідів свинцю, зокрема, в якості матриць низькоенергетичних фононних матеріалів для застосування в компактних твердотільних лазерах, оптоелектронних пристроях. Результати роботи складають необхідне підґрунтя методів ціленаправленого синтезу нових потрійних галогенідних матеріалів – аналогів досліджуваних у даній роботі.

Особистий внесок здобувача. Автором самостійно проведено аналіз літературних джерел. Дисертант безпосередньо брала участь у виконанні всіх експериментальних досліджень електронної структури та оптичних властивостей сполук APb_2X_5 і A_3PbX_5 ($A = \text{K, Rb, Tl}$; $X = \text{Cl, Br, I}$). 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. Хижуном О.Ю. Синтез досліджуваних зразків здійснено к.х.н. Парасюком О.В. (Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, м. Луцьк) та д.т.н. Ісаєнко Л.І. (Інститут геології і мінералів Сибірського відділення Російської академії наук, Новосибірськ, Росія). Рентгеноструктурні дослідження проведені к.ф.-м.н. Федорчуком А.О. (Львівський національний університет ветеринарної медицини та біотехнологій, м. Львів) та д.ф.-м.н. Карпцем М.В. Теоретичні ЛППХ-ПП-розрахунки електронної структури проведені з допомогою н.с. Бекєнєва В.Л., ППХ-ЛО-розрахунки – за сприяння д.ф.-м.н. Лаврентєва А.О. (Донський державний технічний університет, Ростов-на-Дону, Росія). При дослідженні оптичних країв поглинання допомогу надавали співробітники Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки (м. Луцьк) – к.ф.-м.н. Мирончук Г.Л. та аспірант Замуруєва О.В.

Апробація отриманих результатів. Основні результати роботи були представлені автором на наступних наукових конференціях: V.V. Nemoshkalenko

Memorial Conference and Workshop: Electronic structure and electronic spectroscopies (May 20-23, 2013, Kyiv, Ukraine); Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики “ЕВРИКА-2013” (15-17 травня 2013 р., Львів, Україна); 4-та Міжнародна конференція «HighMatTech» (7-11 жовтня 2013 р., Київ; Україна); 10th Slovenian workshop on nanoscience and nanotechnology “SLONANO-2013” (October 23–25, 2013, Ljubljana, Slovenia); 4-та Міжнародна Самсонівська конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук» (20-23 травня 2014 р., Київ, Україна); 7th International Workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials”-RNAOPM’2014: In memoriam of Prof. Georgy Davyduyk (June 8-12 2014, Lutsk-Lake Svityaz, Ukraine); Міжнародна інтернет-конференція молодих учених та студентів «Актуальні проблеми фундаментальних і прикладних досліджень» (27-28 січня 2015 р., Луцьк, Україна); XV Міжнародна конференція з фізики і технології тонких плівок та наносистем (11-16 травня 2015 р., Івано-Франківськ, Україна); Конференція молодих вчених з фізики напівпровідників «Лашкарьовські читання - 2015» (1-3 квітня 2015 р., Київ, Україна); Восьма Міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп’ютерного конструювання матеріалів» (23-24 квітня 2015 р, Київ, Україна).

Публікації. За отриманими результатами опубліковано 18 наукових праць, з них 8 статей у фахових журналах та 10 – у матеріалах наукових конференцій.

Структура та об’єм дисертації. Дисертаційна робота складається із вступу, п’яти розділів, висновків та списку літератури. Повний обсяг дисертації становить 180 сторінки, включає 94 рисунки, 23 таблиці та бібліографію (168 найменування).

ОСНОВНИЙ ЗМІСТ ДИСЕРТАЦІЇ

У **вступі** обґрунтована актуальність обраної теми дисертаційної роботи та її зв’язок з науковими програмами, сформульовані мета та задачі дослідження, визначені методи, об’єкт і предмет дослідження. Там же наведені дані про наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів, відмічено особистий внесок автора, наведено дані щодо апробації роботи, кількість публікацій, структуру та обсяг дисертації.

У **першому розділі** дисертації наведено огляд наукових праць, які стосуються фізико-хімічних властивостей об’єктів дисертаційної роботи. Здійснено аналіз літературних джерел, присвячених дослідженню кристалічної структури та властивостей досліджуваних галогенідів. Наведено фазові діаграми систем TX-PbX_2 , де X - Cl, Br, I, з котрих можна отримати дані про існування тернарних сполук, характер їх утворення, температури фазових переходів, температурні інтервали їх стабільності.

Також даний розділ містить коротку характеристику теоретичних і експериментальних методів дослідження електронної структури твердого тіла. Стисло описано теоретичні методи, які використовувались при розрахунках електронної структури сполук типу APb_2X_5 і A_3PbX_5 . Для розрахунку електронної структури сполук використовувалися теоретичні “першопринципні” методи лінеаризованих приєднаних плоских хвиль – повного потенціалу (ЛППХ-ПП) та

приєднаних плоских хвиль-локальних орбіталей (ППХ-ЛО), котрі ґрунтуються на теорії функціональної щільності.

В **другому розділі** описані методики синтезу сполук та їх дослідження. Синтез сполук APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 було виконано з використанням техніки Бріджмена у закритих кварцових ампулах в атмосфері галогену. З метою запобігання розпаду тиск всередині ампули перевищував атмосферний тиск на 0,4-0,6 МПа. Оскільки галогеніди чутливі до кисню і води необхідно, щоб O_2 і H_2O були строго виключені із системи росту кристалів. У цьому випадку отримані сполуки будуть дуже стабільні, і високоякісні оптичні кристали можуть перебувати на повітрі впродовж 1-2-х років без помітної деградації їх фізико-хімічних властивостей.

Дослідження РФС-спектрів валентних та внутрішніх електронів об'єктів дисертаційної роботи здійснювали за допомогою приладу UHV-Analysis-System, що розроблений компанією SPECS Surface Nano Analysis (Берлін, Німеччина), при залишковому тиску, котрий не перевищує 5×10^{-8} Па. UHV-Analysis-System оснащено напівсферичним аналізатором RHOBIOS 150. РФС-спектри збуджували джерелом рентгенівського $MgK\alpha$ -випромінювання ($E = 1253,6$ еВ) і вимірювали при сталій затримуючій енергії 25 еВ. Фазовий склад та кристалічну структуру синтезованих сполук типу APb_2X_5 і A_3PbX_5 визначали рентгеноструктурним методом за допомогою дифрактометра ДРОН-3 з використанням $CuK\alpha_1$ – випромінювання.

У **третьому розділі** представлені результати експериментальних досліджень сполук типу APb_2X_5 ($A = Tl, K, Rb; X = Cl, Br$). Результати дослідження оглядових РФС-спектрів чистих та бомбардованих Ar^+ -іонами (001)-поверхонь монокристалів $K_xRb_{1-x}Pb_2Br_5$ ($x = 0, 0,5$ та $1,0$) представлені на рис. 1. Із вказаного рисунку видно, що всі спектральні характеристики, окрім $C(O)1s$ -рівнів і $C(O) KLL$ Оже-ліній, належать РФС-спектрам внутрішніх електронів складових елементів досліджуваних сполук. Це характерно і для інших досліджуваних сполук типу APb_2X_5 .

Варто зауважити, що відносна інтенсивність ліній внутрішніх $C1s$ -електронів для вихідної поверхні досліджуваних зразків APb_2X_5 порівняно низька, і $C1s$ -лінії майже повністю зникають після бомбардування поверхні іонами Ar^+ . Таким чином, всі спектри внутрішніх $C1s$ -електронів, які зафіксовані нами для вихідної поверхні досліджуваних монокристалів APb_2X_5 , відносяться виключно до адсорбованих поверхневих гідрокарбонатів.

Крім того, як видно з рис. 1, РФС-дані свідчать про те, що немає активної хімічної взаємодії з киснем, коли поверхня монокристалів APb_2X_5 контактує з повітрям протягом досить тривалого часу (кілька тижнів). Наші результати вказують на низьку гігроскопічність монокристалів APb_2X_5 , що є надзвичайно важливим для використання цих матеріалів в якості ефективних джерел лазерного випромінювання, котрі працюють у звичайних умовах.

Як видно з рис. 2, бомбардування поверхні іонами Ar^+ з енергією 3,0 кеВ протягом 5 хв не призводить до якихось помітних змін форми валентної зони сполук KPb_2Br_5 , $\text{K}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ і RbPb_2Br_5 .

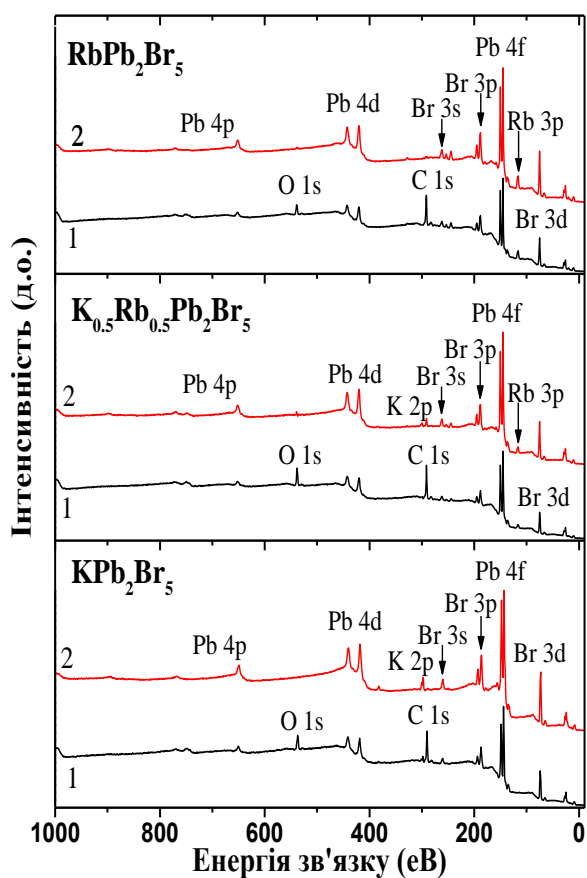


Рис. 1. Оглядові РФС-спектри вихідних (1) та опромінених іонами Ar^+ (2) поверхонь монокристалів $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ ($x = 0, 0,5$ та $1,0$).

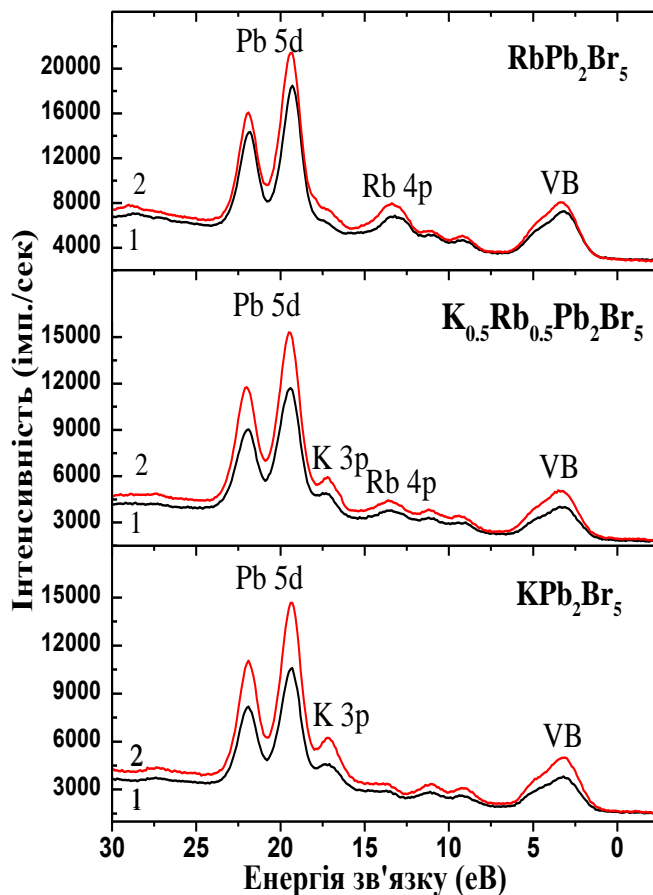


Рис. 2. РФС-спектри валентних електронів вихідних (1) та опромінених іонами Ar^+ (2) поверхонь монокристалів $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ ($x = 0, 0,5$ та $1,0$).

Таким чином, результати РФС-досліджень демонструють високу стабільність енергетичного розподілу електронних станів в межах валентної зони монокристалів $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ ($x = 0, 0,5$ та $1,0$) стосовно бомбардування іонами Ar^+ . Вказане іонне бомбардування не призводить до помітних змін форми РФС-спектрів внутрішніх електронів, а також до змін значень енергії зв'язку складових елементів сполук $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$. Той факт, що не спостерігається помітних змін енергії зв'язку складових елементів у послідовності $\text{KPb}_2\text{Br}_5 \rightarrow \text{K}_{0,5}\text{Rb}_{0,5}\text{Pb}_2\text{Br}_5 \rightarrow \text{RbPb}_2\text{Br}_5$, можна пояснити тим, що калій і рубідій – лужні метали, котрі належать до однієї і тієї ж групи, але до різних періодів у Періодичній таблиці Менделєєва.

Результати «першопринципних» розрахунків кривих повної та парціальних щільностей станів (ЩС) сполук KPb_2Br_5 і RbPb_2Br_5 (з використанням PBE, PBE+U, MBJ+U і MBJ+U+SO наближення для обмінно-кореляційного потенціалу) представлені на рис. 3. Також на вказаному рисунку для порівняння представлені РФС-спектри валентних електронів досліджуваних сполук. Як видно з

представлених даних, енергетичне положення основних особливостей кривих загальної щільності електронних станів, розрахованих для сполук KPb_2Br_5 і $RbPb_2Br_5$ в наближенні $MBJ+U+SO$, близьке до тих, які отримані в наближеннях $MBJ+U$ і $PBE+U$. Тим не менш, розрахунки з використанням для обмінно-кореляційного потенціалу наближення $MBJ+U+SO$ дають кращу узгодженість між теоретичними результатами та експериментальними РФС-даними для енергетичного розподілу валентних електронів. Зонні розрахунки свідчать про те, що основний вклад у валентну зону сполук KPb_2Br_5 і $RbPb_2Br_5$ вносять $Pb6s$ - і $Br4p$ -стани – переважно у нижню та верхню частину зони, відповідно. Що стосується зони провідності, розрахунки зонної структури свідчать, що її дно формується переважно вкладом незаповнених $Pb6p$ -станів

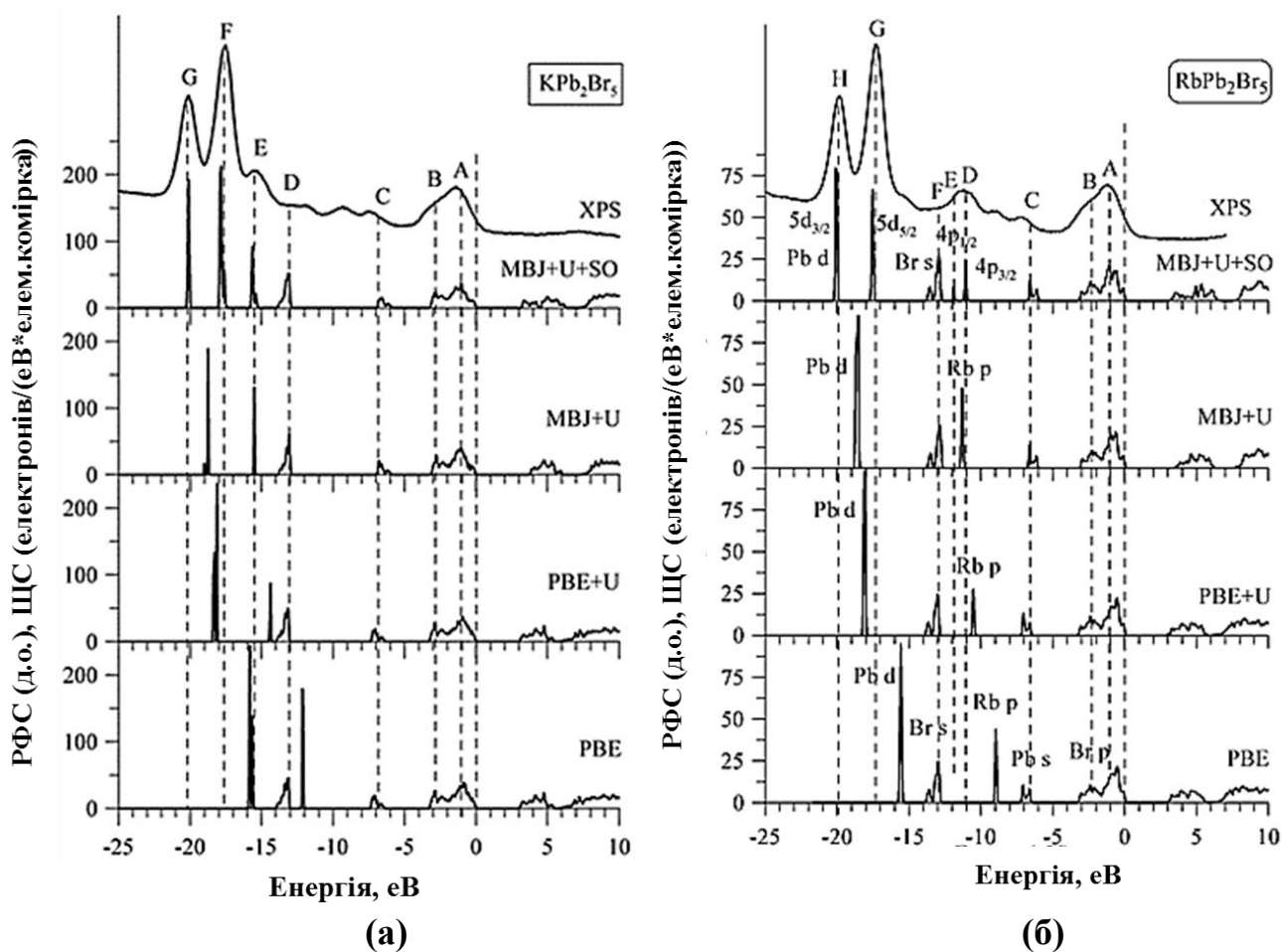


Рис. 3. Суміщення в єдиній енергетичній шкалі кривих повної щільності електронних станів, розрахованих з використанням PBE , $PBE+U$, $MBJ+U$ і $MBJ+U+SO$ наближення для обмінно-кореляційного потенціалу, і РФС-спектрів валентних електронів сполук KPb_2Br_5 (а) і $RbPb_2Br_5$ (б).

У четвертому розділі представлені результати дослідження електронної структури сполук типу Tl_3PbX_5 ($X = Br, I$). Рентгенівський дифракційний спектр, отриманий для орторомбічної низькотемпературної (НТ) фази сполуки Tl_3PbBr_5 , представлено на рис. 4.

Положення дифракційних ліній і їх відносні інтенсивності добре узгоджуються з даними Келлера для цієї сполуки. Всі розрахунки проводилися з використанням пакету програм CSD. Уточнення координат та параметрів атомів, при ізотропних змінах температури, проводили за методом Рітвельда і дали гарні значення фактора $R_1 = 0,0597$. Експериментальні і теоретичні розрахунки параметрів рентгенівського дифракційного спектру НТ фази Tl_3PbBr_5 добре узгоджуються між собою (рис. 4.)

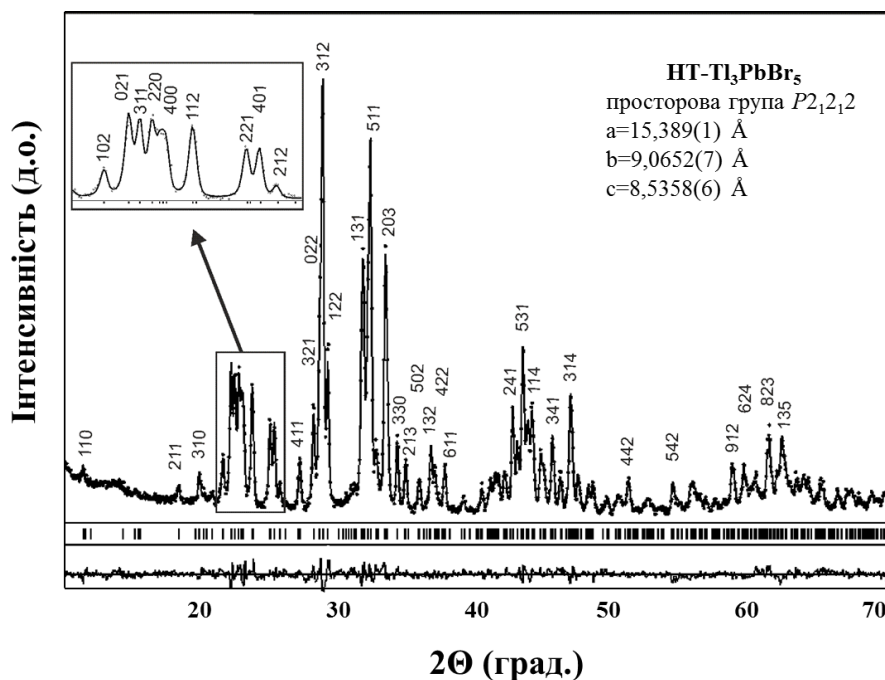
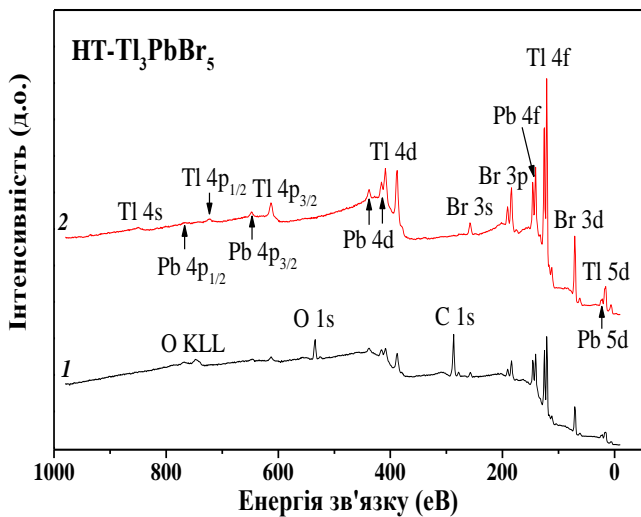


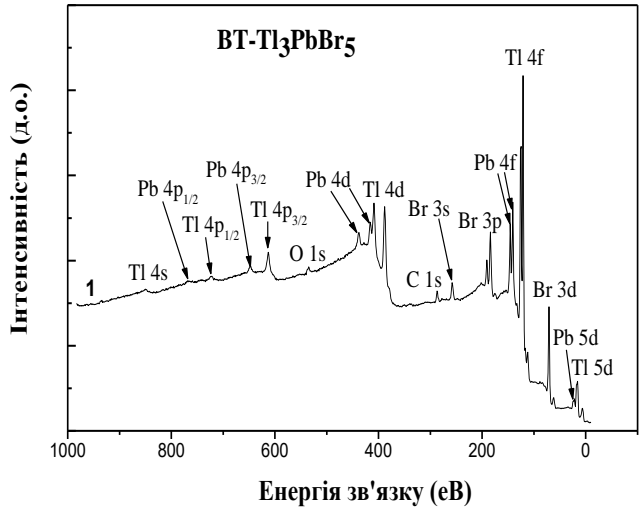
Рис. 4. Експериментальні та розрахункові рентгенівські дифракційні спектри НТ- Tl_3PbBr_5 .

Оглядові РФС-спектри орторомбічної НТ та високотемпературної (ВТ) тетрагональної фаз Tl_3PbBr_5 представлені на рис. 5. З рисунка видно, що всі спектральні характеристики, за винятком $1s$ -рівнів та KLL Оже-ліній вуглецю і кисню, відносяться до внутрішніх електронів складових елементів досліджуваного броміду. Встановлено, що значення енергії зв'язку внутрішніх електронів складових елементів тетрагональної ВТ-фази Tl_3PbBr_5 співпадають в межах точності вимірювань з такими орторомбічної НТ- Tl_3PbBr_5 фази. Це означає, що зарядовий стан складових атомів не змінюються при переході від НТ до ВТ фази Tl_3PbBr_5 .

Варто відзначити, що валентна зона Tl_3PbBr_5 НТ і ВТ фазах складається з двох підсмуг a і b (рис. 6). Енергетичне положення підсмуг не змінюється в результаті бомбардування поверхні монокристала Tl_3PbBr_5 іонами Ar^+ з енергією 3,0 кеВ. Крім того, форма РФС-спектрів, особливо валентної зони, не змінюється в результаті переходу з НТ до ВТ фази Tl_3PbBr_5 .



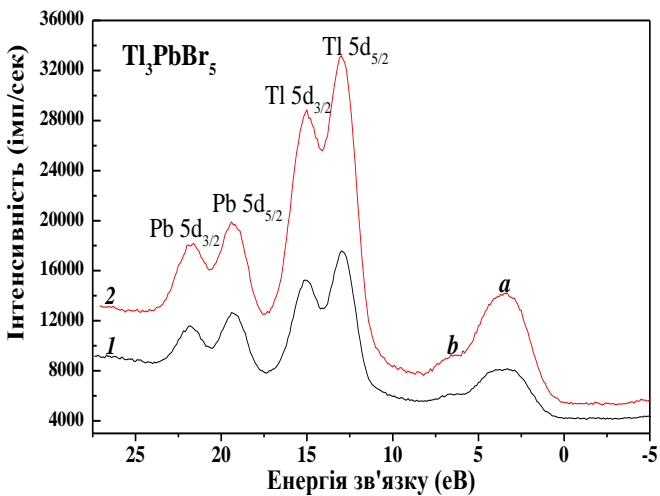
(а)



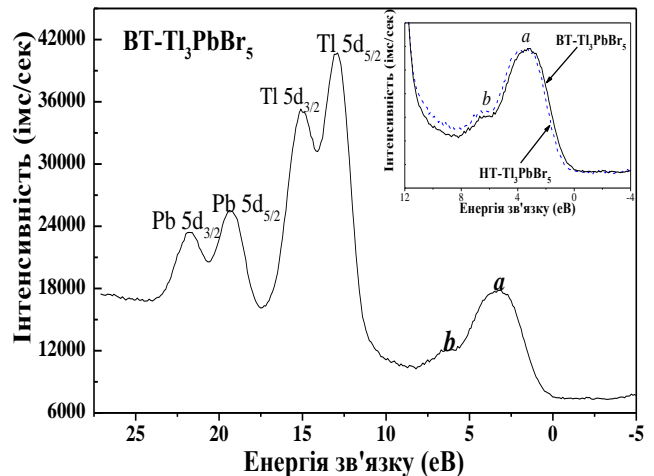
(б)

Рис. 5. Оглядові РФС-спектри низько- (а) і високотемпературної ($t=300\text{ }^{\circ}\text{C}$, б) фаз Tl_3PbBr_5 : 1 – вихідна поверхня, 2 – поверхня, опромінена іонами Ag^+ .

Проте, як показано на вставці до рис. 6(б), верхній край РФС-спектру валентних електронів зміщується на $\sim 0,3\text{eV}$ в бік рівня Фермі при переході від НТ- Tl_3PbBr_5 до ВТ- Tl_3PbBr_5 . Це свідчить про зменшення величини оптичної енергетичної щілини у вищевказаній послідовності фаз Tl_3PbBr_5 .



(а)



(б)

Рис. 6. РФС-спектри валентних електронів (включаючи квазіосновні $\text{Pb}5d$ - і $\text{Tl}5d$ -стани) вихідної (1) та опроміненої іонами Ag^+ поверхні НТ- (а) та ВТ- (б) фази Tl_3PbBr_5 (Примітка: на вставці наведено суміщення РФС-спектрів валентних електронів НТ- і ВТ-фаз Tl_3PbBr_5).

На рис. 7 зображені РФС-спектри внутрішніх $\text{Tl}(\text{Pb})4f$ - і $\text{Tl}(\text{Pb})4d$ -електронів вихідної та опроміненої іонами Ag^+ поверхні монокристалу Tl_3PbI_5 . Також для порівняння на даному рисунку наведені аналогічні РФС-спектри внутрішніх електронів (штрихпунктирна лінія) для вихідної поверхні монокристалу Tl_3PbBr_5 .

Таке порівняння спектрів показує, що енергії зв'язку внутрішніх електронів атомів Тl збігаються в межах точності експерименту для Tl_3PbBr_5 і Tl_3PbI_5 сполук.

Цей факт вказує на те, що зарядовий стан талію у цих сполуках порівняний між собою. Однак при переході від Tl_3PbI_5 до Tl_3PbBr_5 енергії зв'язку $Pb4f$ - і $Pb4d$ -внутрішніх електронів збільшуються на 0,25 еВ, що свідчить про зростання ефективного позитивного заряду атомів Pb у зазначеній вище послідовності сполук. Таким чином, наведені вище РФС-дані показують, що ступінь іонної складової хімічного зв'язку Pb-X (X = Br, I) збільшується при переході від Tl_3PbI_5 до Tl_3PbBr_5 .

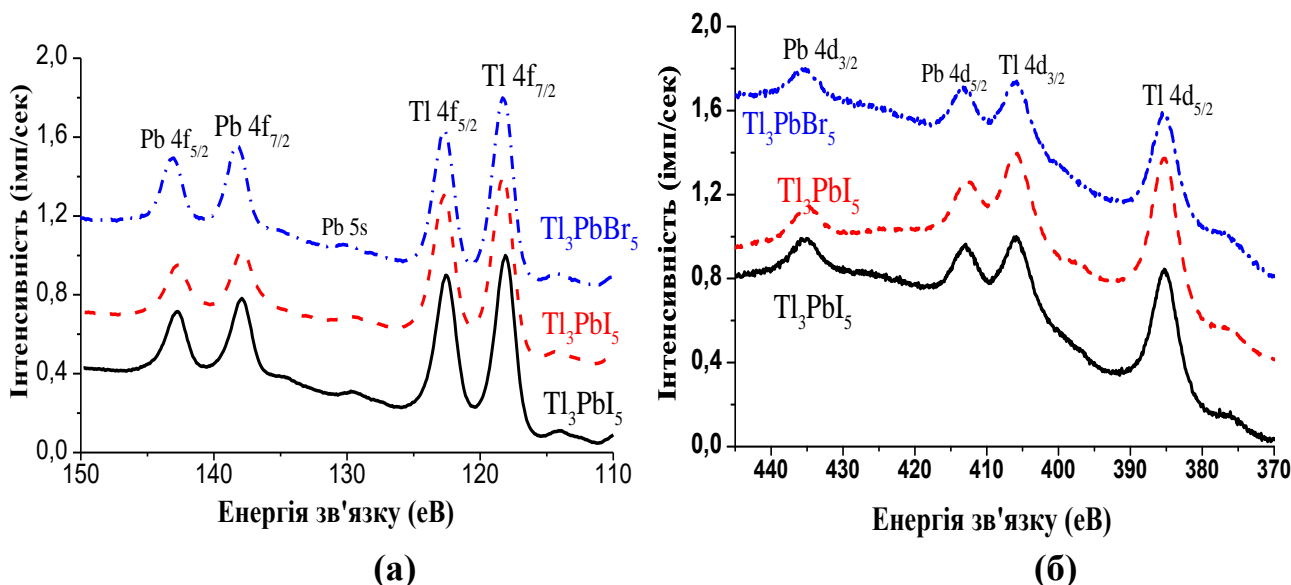


Рис. 7. РФС-спектри внутрішніх $Pb4f$, $Tl4f$ (а) і $Pb4d$ -, $Tl4d$ (б) електронів вихідної і опроміненої іонами Ar^+ поверхонь монокристала Tl_3PbI_5 .

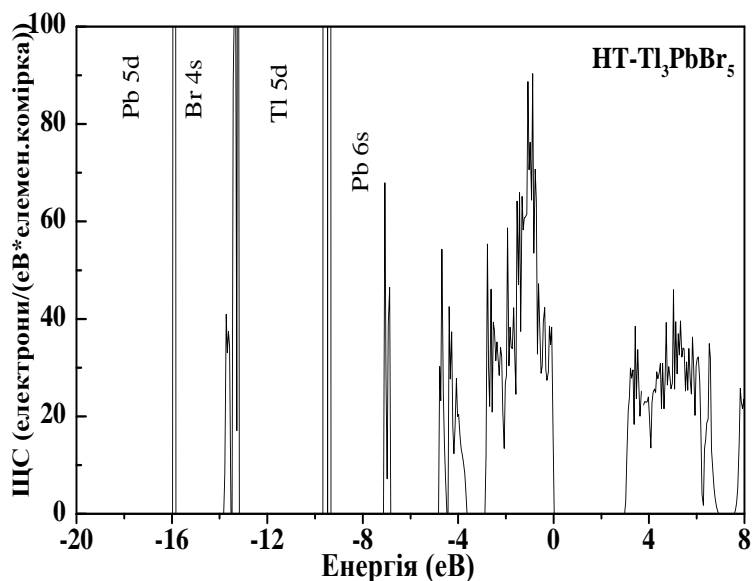


Рис. 8. Повна щільність станів HT фази Tl_3PbBr_5 .

Результати ЛППХ-ПП-розрахунку загальної щільності станів для HT- Tl_3PbBr_5 фази в межах 100 еВ показані на рис. 8. Очевидно, що внутрішні $Pb5p$ -, $Pb5d$ - і $Pb6s$ -стани генерують досить вузькі смуги, в той час як $Tl5p$ -, $Br3d$ -, $Br4s$ - і $Tl5d$ -стани утворюють дещо ширші смуги в сполуці Tl_3PbBr_5 (у HT фази). Як видно з рис. 8, $Br4s$ -стани формують у HT- Tl_3PbBr_5 фази досить широку смугу (в межах від -13,1 еВ до -14,1 еВ).

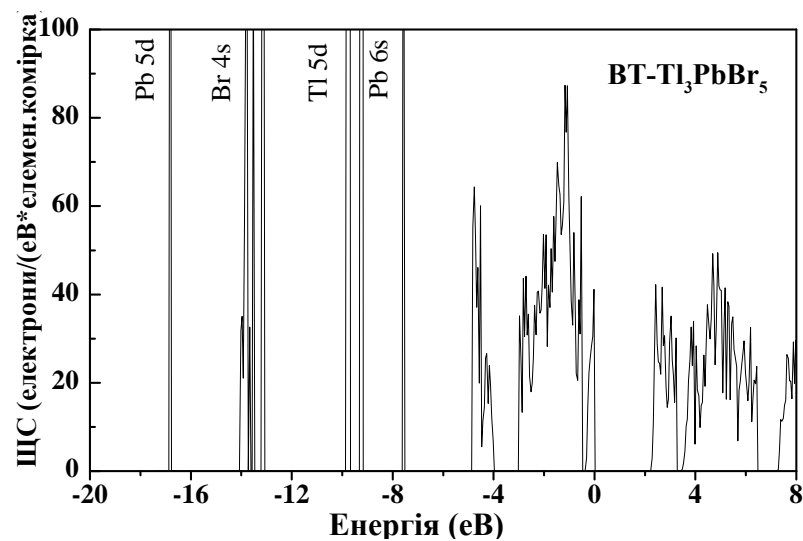
Валентна зона HT-фази Tl_3PbBr_5 може бути розділена на три підсмуги. Дані ЛППХ-ПП-

розрахунків показують, що $\text{Br}4p$ -стани домінують у валентній зоні $\text{HT-Tl}_3\text{PbBr}_5$. Ці стани локалізовані, в основному, у верхній і центральній частині валентної зони, а в її нижній частині переважають $\text{Tl}6s$ -стани. Теоретичні ЛПІХ-ПП-розрахунки свідчать, що вклад незаповнених $\text{Pb}6p$ - і $\text{Tl}6p$ -станів домінує поблизу дна зони провідності $\text{HT-Tl}_3\text{PbBr}_5$.

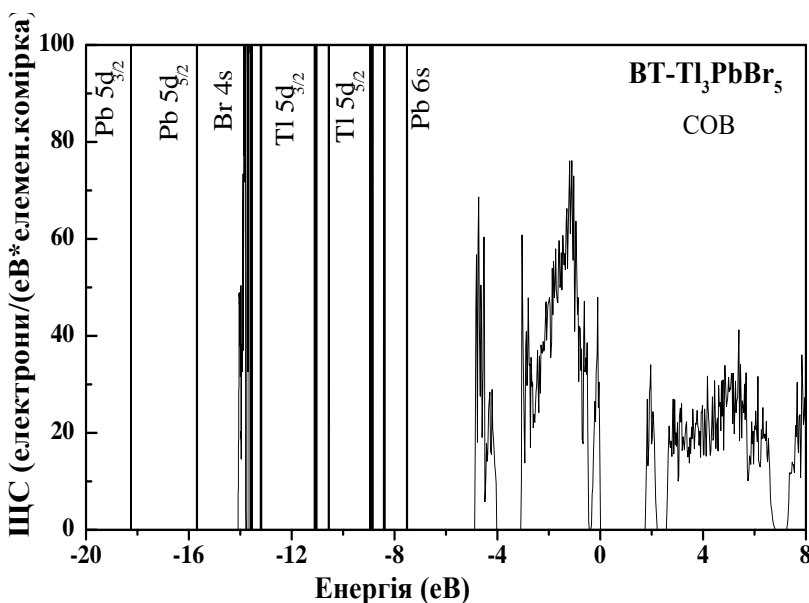
Оскільки Tl і Pb вважаються важкими елементами, тоді цікаво перевірити можливий вплив спіно-орбітальної взаємодії (СОВ) на ЛПІХ-ПП результати стосовно щільностей станів. Можна очікувати, що врахування СОВ в ЛПІХ-ПП розрахунках може викликати зміни електронної структури сполуки Tl_3PbBr_5 . Можливий вплив СОВ на тонку структуру кривої повної щільності електронних станів був апробований в роботі в зонних розрахунках VT -фази Tl_3PbBr_5 .

На рис. 9 представлені розрахунки електронної структури $\text{VT-Tl}_3\text{PbBr}_5$ фази з врахуванням СОВ. Якщо порівняти результати, то очевидно, що врахування спіно-орбітальної взаємодії при розрахунках дещо змінює кількість і енергетичні положення рівнів внутрішніх електронів. Врахування СОВ злегка змінює ширини і відносні інтенсивності окремих підсмуг у валентній зоні та зони провідності $\text{VT-Tl}_3\text{PbBr}_5$ фази. Однак загальні особливості енергетичного розподілу електронних станів у підсмугах залишаються незмінними.

Головна відмінність між HT фазою Tl_3PbBr_5 і $\text{VT-Tl}_3\text{PbBr}_5$ полягає в тому, що $\text{Pb}6p$ -стани домінують в нижній частині зони провідності у $\text{VT-Tl}_3\text{PbBr}_5$ фази, в той час як незаповнені $\text{Pb}6p$ - і $\text{Tl}6p$ -стани формують дно зони провідності $\text{HT-Tl}_3\text{PbBr}_5$ фази в майже рівних пропорціях.



(а)



(б)

Рис. 9. Загальні ЩС $\text{VT-Tl}_3\text{PbBr}_5$ фази без врахування (а) та з врахуванням СОВ (б).

Дисперсійні смуги сполуки Tl_3PbBr_5 у двох фазах наведені на рис. 10 і розраховані для декількох напрямків та точок високої симетрії зони Бріллюена. Отримані ЛППХ-ПП-дані дозволяють стверджувати, що фаза ВТ- Tl_3PbBr_5 є непрямозонним напівпровідником з шириною забороненої зони $E_g = 2,26$ еВ. Аналогічні результати показують ЛППХ-ПП-розрахунки з врахуванням СОВ, однак зі значенням E_g меншим на 0,5 еВ. Ці теоретичні значення менші за значення $E_g = 3,05$ еВ, отримане експериментально для орторомбічного монокристала Tl_3PbBr_5 при кімнатній температурі.

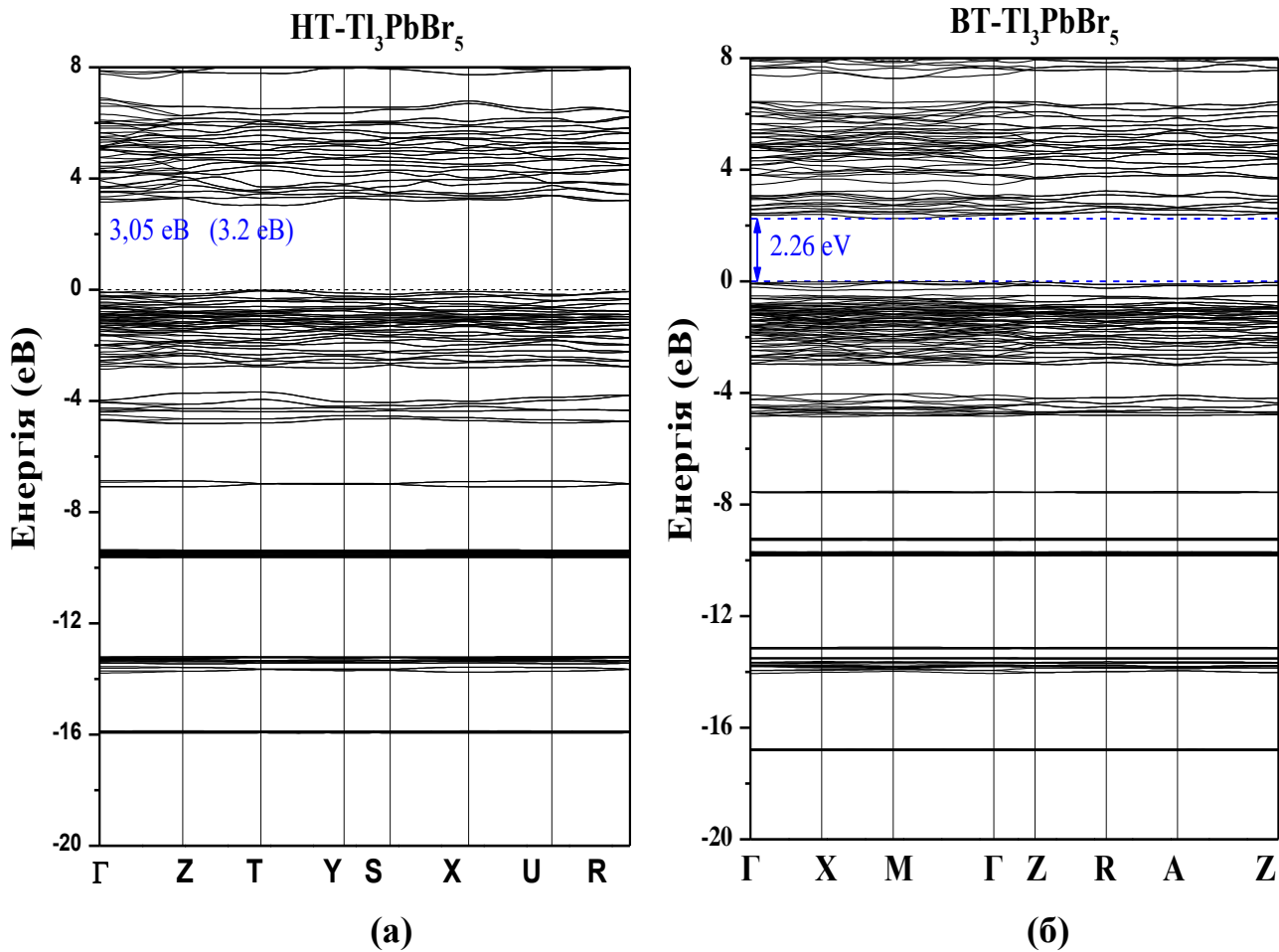


Рис. 10. Електронні смуги вздовж обраних шляхів високої симетрії в межах першої зони Брілюена НТ (а) і ВТ (б) фаз сполуки Tl_3PbBr_5 .

В п'ятому розділі викладені результати DFT-розрахунків основних оптичних характеристик сполук APb_2Br_5 ($A = \text{K}, \text{Rb}$): коефіцієнта поглинання $\alpha(\omega)$, діелектричних функцій $\varepsilon_1(\omega)$ і $\varepsilon_2(\omega)$, показника заломлення $n(\omega)$, коефіцієнта екстинкції $k(\omega)$, коефіцієнта оптичного відбивання $R(\omega)$, спектра енергетичних втрат $L(\omega)$.

За результатами досліджень спектрів поглинання встановлено, що в сполуці KPb_2Br_5 величина E_g збільшується приблизно на 0,14 еВ (з 3,46 еВ до 3,60 еВ) при зниженні температури від 300 до 80 К і значення E_g не залежить від поляризації світла. У випадку RbPb_2Br_5 величина E_g зростає приблизно на 0,19 еВ при

зниженні температури від 300 до 80 К, причому значення E_g більше на 0,03–0,05 еВ у випадку поляризації $E||c$ порівняно з поляризаціями $E||a$ і $E||b$.

Відомо, що важливу інформацію про дефектний стан напівпровідника дає дослідження залежності коефіцієнта поглинання $\alpha(h\nu)$ від частоти світла біля краю смуги власного поглинання світла. Як видно із рис. 11, $\alpha(h\nu)$ в області смуги власного поглинання світла добре описується експоненціальною залежністю, яку часто називають правилом Урбаха:

$$\alpha(h\nu) \sim \exp(- (E_g - h\nu) / \Delta_0) \quad (1)$$

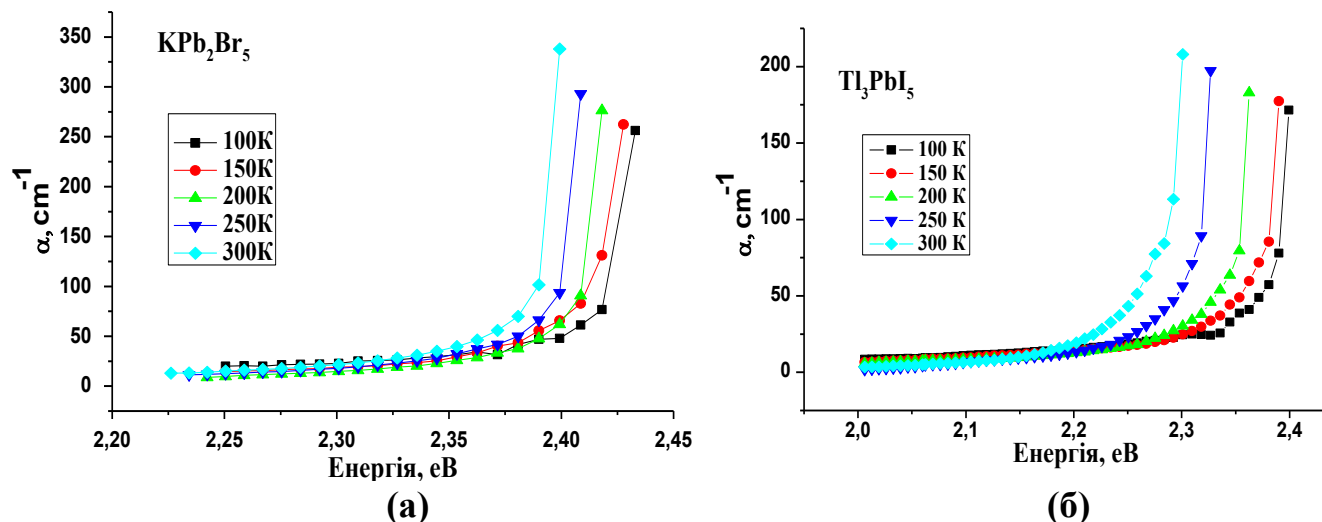


Рис. 11. Спектри оптичного поглинання світла в монокристалах KPr_2Br_5 (а) і Tl_3PbI_5 (б).

Виконання залежності (1) свідчить про те, що оптичні переходи в області краю власного поглинання світла формуються за участю «хвостів» щільностей станів (зумовлених дефектністю кристала), які дотичні до країв дозволених зон. Оптичні спектри поглинання світла в монокристалах APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($A=K, Rb, Tl$; $X=Cl, Br, I$) досліджували при температурах 100, 150, 200, 250 і 300 К (рис. 11).

На рис. 12 зображено залежність оптичної ширини забороненої зони від температури. Видно, що температурна залежність ширини забороненої зони монокристалів $TlPb_2X_5$ і Tl_3PbX_5 ($X=Cl, Br$) в інтервалі 100–300 К носить лінійний характер.

Фундаментальний край поглинання в сполуках Tl_3PbBr_5 і Tl_3PbI_5 зміщується, відповідно, приблизно на 0,062 еВ і 0,09 еВ в бік більш високих значень енергії коли температура зменшується від 300 К до 100 К. В монокристалах $TlPb_2Br_5$ і $TlPb_2Cl_5$ фундаментальний край поглинання також зміщується в бік більш високих значень енергії на 0,049 еВ і 0,084 еВ, відповідно, при зміні температури від 300 К до 100 К. Результати досліджень свідчать, що для галогенів дів свинцю APb_2X_5 значення E_g зменшується при заміні Cl на Br .

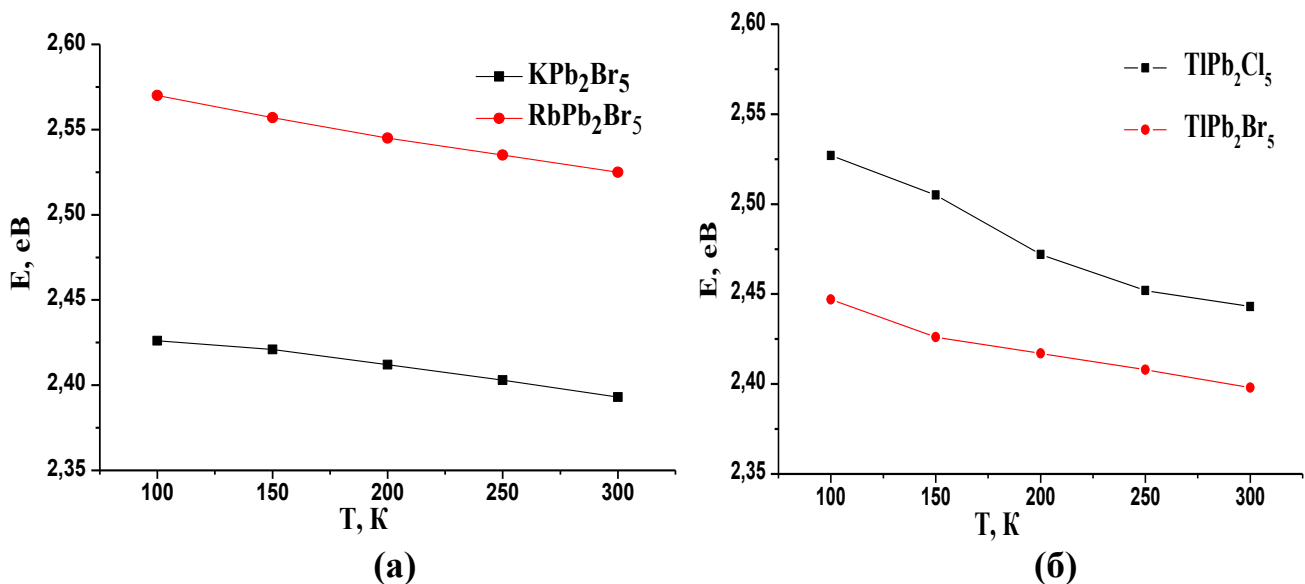


Рис. 12. Температурна залежність ширини забороненої зони в монокристалах KPb_2Br_5 , RbPb_2Br_5 (а) і TlPb_2Cl_5 , TlPb_2Br_5 (б).

ВИСНОВКИ

1. Виконані в роботі “першопринципні” зонні DFT-розрахунки вказують на те, що TlPb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) сполуки – непрямозонні напівпровідники, основний внесок у валентну зону котрих (переважно у її верхню та центральну частини) здійснюють валентні Xp -стани, в той час як дно та нижня частина валентної зони формуються переважно за рахунок внесків $\text{Pb}6s$ - і $\text{Tl}6s$ -станів. Дно зони провідності сполук TlPb_2X_5 і Tl_3PbX_5 формується, головним чином, за рахунок незаповнених $\text{Pb}6p$ -станів із суттєвим внеском також Xp - і $\text{Pb}6p$ -станів.

2. DFT-розрахунки та РФС-дослідження спектрів валентних електронів свідчать про те, що перехід звичайної орторомбічної фази Tl_3PbBr_5 (просторова група $P2_12_12$) у її високотемпературну тетрагональну модифікацію, структура котрої належить до просторової групи $P4_1$, не приводить до суттєвого перерозподілу електронних станів в межах валентної зони та зміни зарядового стану складових атомів, однак при цьому спостерігається суттєве звуження (приблизно на 0,8 eV за даними теоретичних розрахунків) ширини забороненої зони.

3. Результати “першопринципних” DFT-розрахунків бромідів KPb_2Br_5 і RbPb_2Br_5 дозволяють стверджувати, що внесок у валентну зону електронних станів атомів калію і рубідію незначний у порівнянні з внеском $\text{Br}4p$ - (верхня і центральна частини) та $\text{Pb}6s$ - (дно зони) станів. Основний внесок у дно зони провідності сполук KPb_2Br_5 і RbPb_2Br_5 здійснюють незаповнені $\text{Pb}6p$ -стани.

4. РФС-дослідження свідчать про те, що заміщення атомів калію рубідієм у твердих розчинах типу $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ не змінює зарядового стану атомів свинцю і броду. Цей факт можна пояснити тим, що калій та рубідій належать до однієї і тієї ж групи Періодичної таблиці Менделєєва.

5. Величина енергії забороненої зони, E_g , що розрахована нами за результатами досліджень спектрів поглинання, збільшується приблизно на 0,14 eV (з 3,46 eV до 3,60 eV) в сполуці KPb_2Br_5 , коли температура знижується від 300 до

80 K і значення E_g не залежить від поляризації світла. У випадку RbPb_2Br_5 величина E_g зростає приблизно на 0,19 eV при зниженні температури від 300 до 80 K, причому значення E_g більше на 0,03–0,05 eV у випадку поляризації $E \parallel c$ порівняно з поляризаціями $E \parallel a$ і $E \parallel b$.

6. Дослідження оптичних спектрів поглинання в сполуках APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 виявило три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання: експоненціальну область в інтервалі 0–100 cm^{-1} і області непрямих і прямих оптичних переходів вище цієї області. Оптичні спектри поглинання показали лінійну залежність зміни ширини забороненої зони при зміні температури від 100 до 300 K. Збільшення ступеня іонної складової хімічного зв'язку Pb-X (X = Br, I) при переході від Tl_3PbI_5 до Tl_3PbBr_5 веде до зростання ширини забороненої зони від 2,39 eV до 3,2 eV.

СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Tarasova A.Y. Electronic structure and fundamental absorption edges of KPb_2Br_5 , $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Pb}_2\text{Br}_5$, and RbPb_2Br_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. – Vol. 73. – P. 674–682.
2. Khyzhun O.Y. Single crystal growth and the electronic structure of orthorhombic Tl_3PbBr_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. – Vol. 35. – P. 1081–1089.
3. Khyzhun O.Y. Single crystal growth and the electronic structure of TlPb_2Br_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. – Vol. 36. – P. 251–258.
4. **Denysyuk N.M.** Electronic structure of the high-temperature tetragonal Tl_3PbBr_5 phase / **N.M. Denysyuk**, V.L. Bekenev, M.V. Karpets, O.V. Parasyuk, S.P. Danylchuk, O.Y. Khyzhun // J. Alloys Compd. – 2013. – Vol. 576. – P. 271–278.
5. Khyzhun O.Y. First-principles band-structure calculations and X-ray photoelectron spectroscopy studies of the electronic structure of TlPb_2Cl_5 / O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, **N.M. Denysyuk**, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk // J. Alloys Compd. – 2014. – Vol. 582. – P. 802–809.
6. Brik M.G. Specific features of the electronic structure of a novel ternary Tl_3PbI_5 optoelectronic material / M.G. Brik, I.V. Kityk, **N.M. Denysyuk**, O.Y. Khyzhun, S.I. Levkovets, O.V. Parasyuk, A.O. Fedorchuk, G.L. Myronchuk // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 16. – P. 12838–12847.
7. Lavrentyev A.A. Electronic structure and optical properties of RbPb_2Br_5 / A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.T. Vu, **N.M. Denysyuk**, P.N. Shkumat, A.Y. Tarasova, L.I. Isaenko, O.Y. Khyzhun // J. Phys. Chem. Solids. - 2016. - Vol. 91. - P. 25–33.
8. Lavrentyev A.A. Specific features of the electronic structure and optical properties of KPb_2Br_5 : DFT calculations and X-ray spectroscopy measurements / A.A. Lavrentyev, B.V. Gabrelian, V.T. Vu, **N.M. Denysyuk**, P.N. Shkumat, A.Y. Tarasova, L.I. Isaenko, O.Y. Khyzhun // Opt. Mater. – 2016. – Vol. 53. – P. 64–72.

9. Denysyuk N.M. Electronic structure of the orthorhombic and tetragonal phases of Tl_3PbBr_5 / N.M. Denysyuk, O.Y. Khyzhun V.L. Bekenev, M.V. Karpets, O.V. Parasyuk // V.V. Nemoshkalenko Memorial Conference and Workshop: Electronic Structure and Electronic Spectroscopies. May 20-23, 2013, Kyiv, Ukraine. - P. 35.

10. Денисюк Н.М. Tl_3PbBr_5 – перспективний матеріал, для оптоелектроніки і пристроїв нелінійної оптики / Н.М. Денисюк, О.Ю. Хижун, О.В. Парасюк, А.О. Федорчук // Міжнародна конференція студентів і молодих науковців з теоретичної та експериментальної фізики «ЕВРИКА-2013». 15-17 травня 2013, Львів, Україна. С. 12.

11. Денисюк Н.М. Исследование методом рентгеновской фотоэле-ктронной спектроскопии электронной структуры монокристалла Tl_3PbBr_5 / Н.М. Денисюк, О.Ю. Хижун, В.Л. Бекенев, О.В. Парасюк, С.П. Данильчук // 4^я Международная конференция «HighMatTech». 7-11 октября 2013, Киев, Украина. - С. 89.

12. Denysyuk N.M. Electronic structure of $TlPb_2Cl_5$, a prospective non-linear optical material / N.M. Denysyuk, V.L. Bekenev, O.V. Parasyuk, O.Y. Khyzhun // 10th Slovenian workshop on nanoscience and nanotechnology “SLONANO 2013”, October 23–25, 2013, Ljubljana, Slovenia. - P. 91.

13. Денисюк Н.М. Исследование методом рентгеновской фотоэле-ктронной спектроскопии электронной структуры монокристаллов Tl_3PbBr_5 и $TlPb_2Br_5$ / Н.М. Денисюк, О.Ю. Хижун, В.Л. Бекенев, О.В. Парасюк, С.П. Данильчук // 4^{та} міжнародна Самсонівська конференція «Матеріалознавство тугоплавких сполук». 20-23 травня 2014, Київ, Україна. - С. 14.

14. Денисюк Н.М. Дослідження електронної структури монокристалів $TlPb_2X_5$ ($X = Cl, Br$) методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії / Н.М. Денисюк, О.Ю. Хижун, В.Л. Бекенев, О.В. Парасюк, А.О. Федорчук // 7 international workshop “Relaxed, nonlinear and acoustic optical processes and materials”-RNAOPM’2014. In memoriam: prof. Georgy Davydyuk. June 8-12, Lutsk-Lake “Svityaz”, Ukraine. - P. 135-138.

15. Денисюк Н.М. Особливості краю оптичного поглинання монокристала Tl_3PbI_5 / Н.М. Денисюк, О.Ю. Хижун, Г.Л. Мирончук, О.В. Парасюк // Міжнародна інтернет-конференція молодих учених та студентів «Актуальні проблеми фундамен-тальних і прикладних досліджень». 27-28 січня 2015, Луцьк, Україна. - С. 32-35.

16. Denysyuk N.M. Electronic structure of Tl_3PbI_5 , a prospective nonlinear optical material / N.M. Denysyuk, O.Y. Khyzhun, V.L. Bekenev, O.V. Parasyuk // XV international conference on physics and technology of thin films and nanosystems. May 11-16, 2015, Ivano-Frankivsk, Ukraine. - P. 345.

17. Денисюк Н.М. Особливості краю оптичного поглинання монокристалів систем $TlPb_2X_5$ і Tl_3PbX_5 ($X=Cl, Br$) / Н.М. Денисюк, О.Ю. Хижун, В.Л. Бекенев, О.В. Парасюк, А.О. Федорчук // Конференція молодих вчених з фізики напів-провідників «Лашкарьовські читання - 2015». 1-3 квітня, 2015, Київ, Україна. - С. 85.

18. Denysyuk N.M. Ray photoelectron spectroscopy of Tl_3PbI_5 single crystal / N.M. Denysyuk, O.Y. Khyzhun, O.V. Parasyuk // 8^а міжнародна конференція студентів, аспірантів та молодих вчених «Перспективні технології на основі

новітніх фізико-матеріалознавчих досліджень та комп'ютерного конструювання матеріалів». 23-24 квітня, 2015, Київ, Україна. - С. 119.

АНОТАЦІЯ

Денисюк Н.М. Електронна структура і оптичні властивості сполук APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($A= K, Rb, Tl$; $X= Cl, Br, I$) – перспективних матеріалів нелінійної оптики. – 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, 2016.

У дисертаційній роботі досліджено електронну структуру і оптичні властивості низки галогенідів типу APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 ($A= Tl, K, Rb$; $X = Cl, Br, I$) – надзвичайно перспективних матеріалів нелінійної оптики. Зокрема, на основі “першопринципних” зонних розрахунків, котрі ґрунтуються на теорії функціональної щільності (density functional theory, DFT) були отримані повні і парціальні щільності станів складових атомів сполук APb_2X_5 та Tl_3PbX_5 і встановлено, що досліджувані галогеніди – непрямоzonні напівпровідники. Результати проведених зонних розрахунків дають змогу стверджувати, що основний внесок у валентну зону (переважно у її верхню та центральну частини) сполук $TlPb_2X_5$ і Tl_3PbX_5 здійснюють валентні Xp -стани, в той час як дно та нижня частина валентної зони формуються переважно за рахунок внесків $Pb6s$ - і $Tl6s$ -станів. Дно зони провідності сполук $TlPb_2X_5$ і Tl_3PbX_5 формується, головним чином, за рахунок незаповнених $Pb6p$ -станів із суттєвим внеском також Xp -станів.

У роботі досліджено рентгенівські фотоелектронні спектри внутрішніх та валентних електронів галогенідів APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 , а також рентгенівські емісійні смуги, які відображають енергетичний розподіл $Br4p$ і $K4s$ -станів. Результати рентгенівської фотоелектронної спектроскопії свідчать про низьку гігроскопічність та високу хімічну стійкість поверхні монокристалів APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 . В роботі виконані DFT-розрахунки основних оптичних характеристик сполук APb_2Br_5 ($A = K, Rb$), а саме коефіцієнту поглинання $\alpha(\omega)$, діелектричних функцій $\epsilon_1(\omega)$ і $\epsilon_2(\omega)$, показника заломлення $n(\omega)$, коефіцієнта екстинкції $k(\omega)$, коефіцієнта оптичного відбивання $R(\omega)$, спектру енергетичних втрат $L(\omega)$. Проведено дослідження оптичних спектрів поглинання в сполуках APb_2X_5 і Tl_3PbX_5 , котрі виявили три області спектральної залежності коефіцієнта поглинання: експоненційну область в інтервалі $0-100 \text{ см}^{-1}$ та області непрямих і прямих оптичних переходів вище цієї області.

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

АННОТАЦИЯ

Денисюк Н.М. Электронная структура и оптические свойства соединений APb_2X_5 и Tl_3PbX_5 ($A= K, Rb, Tl$; $X= Cl, Br, I$) – перспективных материалов нелинейной оптики. – Рукопись.

Диссертация на соискание научной степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.07 – физика твердого тела. – Институт проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины, Киев, 2016.

В диссертационной работе исследована электронная структура и оптические свойства галогенидов типа APb_2X_5 и Tl_3PbX_5 ($A = Tl, K, Rb$; $X = Cl, Br, I$) – чрезвычайно перспективных материалов нелинейной оптики. В частности, на примере первопринципных зонных расчетов, которые основаны на теории функциональной плотности (density functional theory, DFT) были получены полные и парциальные плотности состояний составных атомов соединений APb_2X_5 и Tl_3PbX_5 и установлено, что исследуемые галогениды – непрямозонные полупроводники. Результаты выполненных зонных расчетов показывают, что основной вклад в валентную зону (преимущественно в ее верхнюю и центральную части) соединений $TlPb_2X_5$ и Tl_3PbX_5 вносят валентные Xp -состояния, в то время как дно и нижняя часть валентной зоны формируются преимущественно за счет вкладов $Pb6s$ - и $Tl6s$ -состояний. Дно зоны проводимости соединений $TlPb_2X_5$ и Tl_3PbX_5 формируется, главным образом, за счет незаполненных $Pb6p$ -состояний с существенным вкладом также Xp -состояний.

В работе исследованы рентгеновские фотоэлектронные спектры внутренних и валентных электронов галогенидов APb_2X_5 и Tl_3PbX_5 , а также рентгеновские эмиссионные полосы, которые отображают энергетическое распределение $Br4p$ -состояний. Результаты рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии указывают на низкую гигроскопичность и высокую химическую стойкость поверхности монокристаллов APb_2X_5 и Tl_3PbX_5 . В работе выполнены DFT-расчеты основных оптических характеристик соединений APb_2Br_5 ($A = K, Rb$): коэффициента поглощения $\alpha(\omega)$, диэлектрических функций $\epsilon_1(\omega)$ и $\epsilon_2(\omega)$, показателя преломления $n(\omega)$, коэффициента экстинкции $k(\omega)$, коэффициента оптического отражения $R(\omega)$ и спектра энергетических потерь $L(\omega)$. Проведено исследование оптических спектров поглощения соединений APb_2X_5 и Tl_3PbX_5 и установлено наличие в них трех областей спектральной зависимости коэффициента поглощения: экспоненциальная область в интервале $0-100 \text{ см}^{-1}$ и области непрямых и прямых оптических переходов выше этой области.

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

ABSTRACT

Denysyuk N.M. Electronic structure and optical properties of APb_2X_5 and Tl_3PbX_5 ($A = K, Rb, Tl$; $X = Cl, Br, I$) compounds, prospective materials for non-linear optics. – Manuscript.

Thesis for the candidate degree in physics and mathematics according in specialty 01.04.07 - solid state physics. - Frantsevich Institute for the Problem of Materials Science of NASU, Kyiv, 2016.

Studies of the electronic structure and optical properties of the APb_2X_5 and Tl_3PbX_5 ($A = Tl, K, Rb$; $X = Cl, Br, I$) halides, prospective materials for non-linear optics, have

been made in the thesis. In particular, based on density functional theory (DFT), the calculations have been performed using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) and augmented plane wave -local orbitals (APW-LO) methods in order to obtain total and partial densities of states of the atoms constituting the APb_2X_5 and Tl_3PbX_5 compounds. The calculations indicate that the investigated halides are indirect-gap semiconductors and the X p-like states are the principal contributors to the valence band (in its upper and central parts) of the TlPb_2X_5 and Tl_3PbX_5 compounds. The bottom of the valence band is formed mainly from contributions of the Pb 6s- and Tl 6s-states while the unoccupied states Pb 6p-states are the principal contributors to the bottom of the conduction band of the TlPb_2X_5 i Tl_3PbX_5 compounds, with significant contributions of the X p*-states as well.

In the present thesis the X-ray photoelectron core-level and valence-band spectra of the APb_2X_5 and Tl_3PbX_5 halides have been measured as well as the X-ray emission bands representing the energy distributions of the Br 4p- and K 4s states has been recorded for the KPb_2Br_5 and RbPb_2Br_5 bromides. The XPS results indicate the low hygroscopicity and high chemical stability of the APb_2X_5 i Tl_3PbX_5 surfaces. The valence-band and core-level spectra of the tetragonal polymorphous form of trithallium lead pentabromide have been studied by XPS measurements of the Tl_3PbBr_5 single crystal heated *in situ* to 300 °C during the data acquisition. Comparative measurements at 20 and 300 °C of XPS core-level spectra of the Tl_3PbBr_5 single crystal indicate that the charge states of the atoms constituting trithallium lead pentabromide do not change during the orthorhombic (space group $P2_12_12_1$) to tetragonal (space group $P4_1$) transition. However, we have detected some shift (about 0.3 eV) of the XPS valence-band spectrum towards the Fermi level when going from *LT*- Tl_3PbBr_5 to *HT*- Tl_3PbBr_5 . This valence-band shift is found to be in agreement with our theoretical FP-LAPW predictions of decreasing the band gap value when the crystal structure of Tl_3PbBr_5 changes from the orthorhombic ($P2_12_12_1$) to tetragonal ($P4_1$).

DFT-calculations of the main optical parameters, such as the absorption coefficient $\alpha(\omega)$, dielectric functions $\varepsilon_1(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$, refractive index $n(\omega)$, extinction coefficient $k(\omega)$, optical reflectivity coefficient $R(\omega)$ and electron energy-loss spectrum $L(\omega)$ of APb_2Br_5 (A = K, Rb) compounds, have been made in the thesis. It has been established that the calculated curve of refractive index $n(\omega)$ of the APb_2Br_5 (A = K, Rb) compounds resembles that of the $\varepsilon_1(\omega)$ curve, while the calculated extinction coefficient $k(\omega)$ curve follows closely to the $\varepsilon_2(\omega)$ curve. Some small deviations of the $k(\omega)$ and $\varepsilon_2(\omega)$ curves from each other are explained by the fact that the potentials used in the present calculations are not justified for mediums possessing a nonzero absorption coefficient. Measurements of the optical absorption spectra of the APb_2X_5 and Tl_3PbX_5 compounds reveal three areas of the spectral dependence of the absorption coefficient: exponential section in the band ranging from 0 to 100 cm^{-1} and the region of the direct and indirect optical transitions higher this band.

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

Підписано до друку 24.05.2016 Формат 60x90/16
Ум. друк арк. 0,9. Обл.-вид. арк. 0,9
Тираж 100 прим. Замовлення № 205

Дільниця оперативної поліграфії Інституту проблем матеріалознавства
ім. І. М. Францевича НАН України
03680, м. Київ – 142, вул. Кржижанівського, 3