

ВОЛИНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ

Федонюк Анатолій Ананійович

УДК 535.3+548.7+658.512

Одержання та фізичні властивості монокристалів $Tl_3Pb\Gamma_5$ (Γ - Cl, Br, I)

01.04.10 – фізика напівпровідників та діелектриків

Автореферат

Дисертації на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук

Луцьк – 1998

Дисертацією є рукопис.

Робота виконана у Волинському державному університеті ім. Лесі Українки, Міністерство освіти України.

Наукові керівники: доктор фізико-математичних наук,
професор

Давидюк Георгій Євlampійович

Волинський державний університет,
завідуючий кафедрою фізики твердого тіла;

доктор хімічних наук, професор

Олексеюк Іван Дмитрович

Волинський державний університет, ректор,
завідуючий кафедрою неорганічної та фізичної хімії.

Офіційні опоненти: доктор фізико-математичних наук, професор

Таргачник Володимир Петрович

ведучий науковий співробітник відділу
радіаційної фізики Наукового центру
"Інститут ядерних досліджень" НАН України,
(м. Київ);

доктор фізико-математичних наук, професор

Беляєв Олександр Євgenович

провідний науковий співробітник Інституту
фізики напівпровідників НАН України (м. Київ).

Провідна установа: Львівський державний університет

ім. І. Франка, Міністерство освіти України,
м. Львів.

Захист відбудеться 9 липня 1998 року о 10 год. на засіданні спеціалізованої вченої ради
К.32.051.01 при Волинському державному університеті ім. Лесі Українки за адресою: 263021,
м. Луцьк, вул. Потапова, 9.

З дисертацією можна ознайомитись у бібліотеці Волинського державного
університету.

Автореферат розісланий 5 червня 1998 р.

Вчений секретар
спеціалізованої вченої ради

Божко В.В.

ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

Актуальність теми. В міру зростання вимог і розширення обсягу проблем, які ставляться перед електронікою, оптоелектронікою, нелінійною оптикою, дозиметрією і іншими областями техніки відчутним стає дефіцит нових матеріалів, на основі яких можна успішно розв'язувати ці проблеми. Особливо це стосується інтенсивного розвитку технологічних і конструкторських досліджень по створенню елементів нелінійної оптики, приладів і пристроїв оптоелектроніки, що працюють в широкому оптичному діапазоні. Традиційними матеріалами для таких систем були оксидні сполуки. Але область їх прозорості суттєво обмежена з низькочастотної сторони спектра, тому в якості їх заміників пропонуються складні напівпровідникові матеріали, отримані на основі халькогенідних, галогенідних і халькогалогенідних сполук. Ці низькосиметричні речовини, маючи велику анізотропію та широкі області пропускання світла, а також значно більшу поляризованість атомів халькогенів і галогенів в порівнянні з атомами кисню, можуть бути особливо перспективними в багатьох областях техніки з використанням нелінійних, електрооптичних і акустичних характеристик матеріалу.

Тернарні сполуки $Tl_3Pb\Gamma_5$ (Γ -Cl, Br, I), яким присвячена дисертаційна робота, представляють новий і практично не досліджений клас монокристалічних низькосиметричних речовин із згаданими вище властивостями.

Тому дослідження умов вирощування високоякісних, однорідних монокристалів пентагалогенплумбатів талію і вивчення їх фізичних властивостей є актуальним і належить до пріоритетного напрямку розвитку науки на Україні - одержання нових речовин і матеріалів.

Зв'язок роботи з науковими програмами. Робота виконувалась у рамках галузевої програми "Фізико-хімічні основи матеріалознавства складних напівпровідникових фаз багатокомпонентних систем $Me-V^{IV}-(C^V)-X(\Gamma)$, комплексне дослідження їх властивостей та впливу на них зовнішніх факторів (№0194 И 038208)"

Метою роботи було на базі експериментальних досліджень оптимізувати технологію одержання монокристалів $Tl_3Pb\Gamma_5$ (Γ -Cl, Br, I) великого об'єму і високої оптичної якості. Уточнити тип кристалічної решітки сполук Tl_3PbCl_5 та Tl_3PbBr_5 і встановити кристалічну структуру Tl_3Pb_5 . Провести дослідження деяких основних фізичних параметрів монокристалів $Tl_3Pb\Gamma_5$ (Γ -Cl, Br, I), а також розробити на основі одержаних експериментальних даних, модель оптично активних центрів в цих речовинах.

У відповідності з поставленою метою в роботі проводились:

1. Теоретичний підбір методу та умов одержання монокристалів $Tl_3Pb\Gamma_5$ (Γ -Cl,Br,I), оптимізація технології одержання кристалів з розплаву методом напрямленої кристалізації;
2. Ідентифікація одержаних монокристалів методами диференціального термічного і хімічного аналізів;
3. Дослідження кристалічної структури одержаних сполук за допомогою комплексу програм структурного аналізу на ЕОМ ІВМ РС/АТ 486;
4. Дослідження електричних параметрів і термо-ЕРС;
5. Дослідження спектрального розподілу поглинання в широкій температурній області (від 77 до 500 К);
6. Дослідження фотопровідності в залежності від енергії квантів опромінення;
7. Дослідження рентгенолюмінесценції.
8. Вивчення залежності параметрів фотоактивних центрів в $Tl_3Pb\Gamma_5$ від умов термохімічної обробки і опромінення рентгенівськими квантами. З метою уточнення впливів структурних дефектів на оптичні параметри пентагалогенплумбатів талію були проведені паралельно дослідження по впливу структурних дефектів радіаційного походження на оптичні параметри добре вивченої сполуки CdS, яка часто вибирається як зручний модельний матеріал для даних цілей.

Комплексність досліджень забезпечувалась рядом експериментальних методик, які базувались на вимірюванні мікротвердості, коефіцієнта поглинання, дослідженні електричних, термоелектричних, оптичних, фотоелектричних властивостей та рентгенолюмінесценції.

Достовірність одержаних результатів забезпечувалась комплексним характером досліджень на основі добре апробованих сучасних методик, з використанням машинної обробки експериментальних даних і математичною обґрунтованістю оцінки похибок вимірювань, доброю відтворюваністю результатів і їх співпаданням в незалежних експериментах.

Наукова новизна роботи. Монокристали сполук Tl_3PbCl_5 , Tl_3PbBr_5 та Tl_3PbI_5 є новими речовинами. Низька симетрія кристалічної ґратки і, відповідно, велика анізотропія фізичних властивостей, широкі вікна пропускання, а також подвійне променезаломлення роблять дані сполуки перспективними речовинами для виготовлення елементів нелінійної оптики, оптоелектроніки та ін.

- Вперше розроблена технологія одержання великих (1-5 см³) монокристалів $Tl_3Pb\Gamma_5$ (Γ -Cl,Br,I) високої оптичної якості.

- Показано, що Tl_3PbCl_5 кристалізується в тетрагональній сингонії (пр.гр. $P4_1$, $a=0.8482$ нм; $c=1.5155$ нм), а Tl_3PbBr_5 в ромбічній з періодами $a=1.55322(7)$ нм, $b=0.9010(4)$ нм, $c=0.8502(4)$ нм, (пр.гр. $P2_12_12_1$)
- Вперше була досліджена кристалічна структура Tl_3PbI_5 , вона належить до ромбічної сингонії з періодами $a=1.6205(3)$ нм; $b=0.9676(2)$ нм; $c=0.8958(2)$ нм (пр.гр. $P2_12_12_1$).
- Визначено оптичну ширину забороненої зони пентагалогенплюмбатів талію.
- Встановлено основні максимуми поглинання світла, пов'язані з дефектами структури в аніонній підрешітці $Tl_3Pb\Gamma_5(\Gamma-C1, Br, I)$.
- Запропонована модель оптично активних центрів в монокристалах пентагалогенплюмбатів талію відповідальних за поглинання світла і рентгено-люмінесценцію.
-

Практична цінність роботи. Розроблена спеціальна форма контейнера, використання якого забезпечує практично 100%-й вихід монокристалів $Tl_3Pb\Gamma_5(\Gamma-C1, Br, I)$. Такі контейнери можуть бути використані і для вирощування монокристалів інших складних сполук.

На основі теоретико-експериментальних досліджень технологічних режимів вирощування були знайдені оптимальні умови одержання об'ємних ($V=4-5$ см³) монокристалів $Tl_3Pb\Gamma_5(\Gamma-C1, Br, I)$.

Одержані результати по дослідженню кристалічної структури, спектрів пропускання, показника заломлення показали, що всі сполуки $Tl_3Pb\Gamma_3$ є низькосиметричними монокристалами з широкими вікнами прозорості, що робить їх перспективним матеріалом нелінійної оптики.

Велике значення ефективного атомного номера сполук $Tl_3Pb\Gamma_5$ і значний квантовий вихід рентгено-люмінесценції свідчать про перспективність використання даних матеріалів в радіаційно стійких датчиках і приймачах високоенергетичного випромінювання.

За результатами роботи запатентовано в НДЦПЕ України дві заявки на винахід:

а) Пат. Спосіб вирощування монокристалу Tl_3PbCl_5 / Олексеюк І.Д., Давидюк Г.Є., Федонюк А.А., Падалко А.М., Олексеюк С.Т. - Заяв. 24.12.96. - №96124852; Рішення про видачу патенту від 24.11.97.

б) Пат. Контейнер для вирощування монокристалів / Олексеюк І.Д., Горгут Г.П., Федонюк А.А. - Заяв. 24.04.97. - №97041982; Рішення про видачу патенту від 26.02.98.

Положення, що виносяться на захист:

1. Метод одержання великих ($V=4-5 \text{ cm}^3$) монокристалів сполук $\text{Tl}_3\text{Pb}\Gamma_5$. направленою кристалізацією з розплаву з дотриманням таких основних параметрів: температура зони розплаву - 700-800 К, зони відпалювання - 450-550 К, градієнт температур у зоні кристалізації - 3-5 К/мм, швидкість росту - 0,2-0,5 мм/год., час відпалювання - 100-200 год., швидкість охолодження - 10 К/год;

2. Пентагалогенплюмбати талію є низькосиметричними сполуками, кристалічні структури яких схожі між собою загальною картиною розташування атомів. Збільшення іонних радіусів від СІ до І спричиняє деформацію найближчого оточення галогена, внаслідок чого відбувається перехід від тетрагональної до ромбічної сингонії (при переході від Tl_3PbCl_5 до Tl_3PbBr_3) та збільшення розмірів елементарної комірки (при заміні Br на I). Tl_3PbCl_5 кристалізується в тетрагональній сингонії (пр.гр. $P4_1$ $a=0.8482 \text{ nm}$; $c= 1.5155 \text{ nm}$), Tl_3PbBr_5 - в ромбічній з періодами $a= 1.55322(7) \text{ nm}$, $b=0.9010(4) \text{ nm}$, $c=0.8502(4) \text{ nm}$, (пр.гр. $P2_12_12_1$), Tl_3PbI_5 - також в ромбічній сингонії з періодами $a= 1.6205(3) \text{ nm}$; $b=0.9676(2) \text{ nm}$; $c=0.8958(2) \text{ nm}$ (пр.гр. $P2_12_12_1$).

3. Пентагалогенплюмбати талію належать до іонних кристалів з великою шириною забороненої зони. Оптична ширина забороненої зони становить $3.58\pm 0.05 \text{ eV}$ – для Tl_3PbCl_5 , $3.20\pm 0.05 \text{ eV}$ - для Tl_3PbBr_5 , $2.58\pm 0.05 \text{ eV}$ - для Tl_3PbI_5

Сполуки $\text{Tl}_3\text{Pb}\Gamma_5$ мають широкі спектральні області пропускання світла з максимумами поглинання на його короткохвильовій стороні. За оптичне поглинання в області, що прилягає до краю власного поглинання відповідальні вакансії галогена, що захопили електрон. Домішкові смуги поглинання не є елементарними і утворюються близькими за параметрами смугами від декількох вакансій, що займають різні позиції в елементарній комірці $\text{Tl}_3\text{Pb}\Gamma_5$.

Температурна залежність поглинання світла в основних домішкових максимумах пентагалогенплюмбатів талію пояснюється наявністю в решітці не лише вакансій галогена, які є центрами поглинання, а й існуванням центрів прилипання для дірок.

Особистий внесок автора. У роботі узагальнені результати досліджень, виконаних автором та співробітниками науково-дослідної лабораторії фізики і хімії твердого тіла ВДУ ім. Лесі Українки по дослідженню фізичних властивостей тернарних і бінарних сполук. Автору належить основний обсяг робіт пов'язаних з експериментальними дослідженнями тернарних сполук, обробкою експериментальних результатів, участю у створенні моделей фізичних процесів, їх обґрунтуванням.

Апробація роботи. Основні результати, представлені в дисертації, доповідались та обговорювались на наукових конференціях професорсько-викладацького складу Волинського

державного університету (Луцьк, 1994-1998 рр), обласній науково-практичній конференції "Наукові і технічні розробки - у виробництво" (Луцьк, 1997 р.), науковій конференції "Львівські хімічні читання" (Львів, 1997 р.), міжнародній конференції "IV th NEXUSPAN Workshop on Sensor for Control of Irradiation" (Одеса, 1997 р.) (опубліковано 8 тез доповідей), на семінарі Інституту прикладної фізики при Львівському державному університеті ім. І. Франка, на об'єднаному семінарі кафедр фізики твердого тіла Волинського державного університету і кафедри фізики Луцького індустріального інституту.

Публікації. За матеріалами дисертації опублікована 21 друкована праця, у тому числі 5 публікацій у фахових журналах, 3 роботи депоновано, запатентовано два винаходи.

Структура та обсяг роботи. Дисертація складається з вступу, чотирьох розділів з висновками до кожного розділу та загальних висновків, в тому числі 41 рисунка, 15 таблиць, і бібліографії з 165 назв (всього -149 стор.).

ЗМІСТ РОБОТИ

У вступі обґрунтовано актуальність теми дослідження, сформульовані мета та задачі роботи, а також основні положення, які виносяться на захист, висвітлено наукове і практичне значення дисертації.

Перший розділ присвячений огляду основних результатів досліджень, які опубліковані в науковій літературі і пов'язані з тематикою дисертаційної роботи. Зокрема звернуто увагу на наявність в літературі фазових діаграм стану квазібінарних систем $TlCl-PbCl_2$ $TlBr-PbBr_2$ $TlI-PbI_2$, з яких чітко видно, що сполуки Tl_3PbCl_5 , Tl_3PbBr_5 та Tl_3PbI_5 мають конгруентний характер плавлення і плавляться практично при однакових температурах. Відмічається суттєва розбіжність в параметрах кристалічних структур Tl_3PbCl_5 та Tl_3PbBr_5 представлених в публікаціях різних авторів. Нам невідомі літературні джерела, в яких би були повідомлення про дослідження структури Tl_3PbI_5 . Практично відсутні публікації по дослідженню фізичних властивостей Tl_3PbCl_5 та Tl_3PbBr_5 . Нам невідомі наукові публікації, в яких повідомляється про дослідження фізичних властивостей Tl_3PbI_5 . Тому в літературному огляді, в основному, звертається увага на деякі фізичні властивості сполук, подібних по хімічному складу і структурі до матеріалів, які були предметом наших досліджень. Зокрема, наприклад, фотопровідність, рентгенолюмінесценцію та інші фізичні властивості в речовинах, які містять Pb, Tl і галоген, але формула яких відрізняється від формули досліджуваних нами сполук.

Другий розділ присвячений розробці технології вирощування монокристалів пентагалогенплюмбатів талію. Обґрунтовується доцільність вибору методу вирощування монокристалів з розплаву шляхом напрямленої кристалізації (одностороннього охолодження) для одержання якісних сполук $Tl_3Pb\Gamma_5$. Загострюється увага на досить високому ступені чистоти одержаних таким чином монокристалів досліджуваних сполук, на доступності даного методу вирощування в умовах вузівської лабораторії.

В даному розділі охарактеризовано також технологічні особливості методу Бріджмена, який був покладений в основу технології вирощування монокристалів $Tl_3Pb\Gamma_5$. Подається опис установки, за допомогою якої вирощувались монокристали пентагалогенплюмбатів талію. Звертається увага на форму ростової ампули і матеріал, з якого її виготовляють для отримання в кінцевому результаті якомога якісніших монокристалів. В даному розділі поміщено ескіз та опис контейнера спеціальної форми (винахід запатентовано в НДЦПЕ України) для вирощування монокристалів пентагалогенплюмбатів талію. Запропонована нами форма ростової ампули дає змогу, при її використанні, спростити і зробити більш економічно вигідною та екологічно чистою технологію вирощування монокристалічних сполук $Tl_3Pb\Gamma_5$.

Звертається увага на технології синтезу тернарних сполук з бінарних галогенідів та подальшому рості монокристалів відповідних речовин. В даному розділі також подані результати роботи в напрямку дослідженні, технологічних режимів вирощування монокристалів пентагалогенплюмбатів талію великого об'єму (1-5 cm^3). Описані всі основні, знайдені нами, оптимальні умови вирощування даних потрійних сполук.

Використання розробленої нами установки, контейнера, та додержання ретельно розрахованих та скоректованих на практиці умов росту монокристалів дало змогу нам з ймовірністю не менше 95% одержувати об'ємні монокристали (1-5 cm^3) пентагалогенплюмбатів талію.

Третій розділ присвячений дослідженню кристалічної структури монокристалів пентагалогенплюмбатів талію. Враховуючи протиріччя літературних даних про структуру сполуки Tl_3PbC1_5 , яка описується в [1] як модель структурного типу Zr_5Si_4 (пр.гр. $R4_12_12$), а в [2] - як власний структурний тип (пр.гр. $R4_1$; $a=0,8482$ нм; $c= 1,5155$ нм) (приблизно така ж розбіжність спостерігається і з літературними даними для сполуки Tl_3PbBr_5 , а кристалічна структура сполуки Tl_3PbI_5 взагалі ніким не описана), в даному розділі наводяться результати досліджень в напрямку з'ясування параметрів кристалічної ґратки пентагалогенплюмбатів талію. З цією метою були розраховані і подані в даній роботі теоретичні дифрактограми досліджуваних сполук за кожним із структурних типів, які для них описувались в літературі і проведено детальний аналіз цих дифрактограм з одержаними нами експериментально (їх вигляд також подається в розділі).

На основі такого аналізу та з результатів чисельних експериментів було встановлено, що структура сполуки Tl_3PbCl_5 описується власним типом. Періоди тетрагональної комірки, уточнені по дифрактограмі, становлять $a=0.8482$ нм; $c=1.5155$ нм. Загальний характер розташування інтерференційних піків краще співпадає з теоретичною дифрактограмою, розрахованою за даними, які свідчать на користь власного структурного типу, ніж з аналогічною дифрактограмою надструктури до Zr_5Si_4 , що дозволяє віднести кристалічну структуру пентахлорплюмбату талію до власного типу (пр.гр. $P4_1$).

Кристалічна структура сполуки Tl_3PbBr_5 визначалась методом порошку. Її дифрактограма (ДРОН-3М; CuK_α та FeK_α -випр) виявилась дуже схожою з теоретичною дифрактограмою, розрахованою для власного структурного типу і добре проіндексувалась у ромбічній сингонії при періодах $a=1.55322(7)$ нм, $b=0.9010(4)$ нм, $c=0.8502(4)$ нм, (пр.гр. $P2_12_12_1$). Про це свідчить і повне співпадання характеру розташування і співвідношення інтенсивностей інтерференційних піків. В той же час вона помітно відрізнялась від дифрактограми сполуки Tl_3PbCl_5 (як практичної так і теоретично розрахованої для власного типу Tl_3PbCl_5). На підставі цих даних підтверджено належність кристалічної структури Tl_3PbBr_5 до власного структурного типу. Близькі періоди комірки сполук Tl_3PbCl_5 і Tl_3PbBr_5 , подібність їх дифракційних картин вказує на те, що структура Tl_3PbBr_5 є ромбічно деформованою похідною від тетрагональної структури Tl_3PbCl_5 .

Нам невідомі роботи, в яких була б цілісно досліджена кристалічна структура сполуки Tl_3PbI_5 . Для встановлення кристалічної структури сполуки Tl_3PbI_5 нами виготовлено дифрактограму в режимах безперервного (паперова реєстрація) та покрокового (точкова реєстрація) сканування. Подібність отриманої дифракційної картини до аналогічної дифрактограми сполуки Tl_3PbBr_5 дозволила висунути припущення про ізоструктурність йод-та бромплюмбатів талію. Дифрактограма сполуки з йодом добре проіндексувалась у ромбічній сингонії при періодах: $a=1.6205(3)$ нм; $b=0.9676(2)$ нм; $c=0.8958(2)$ нм. При цьому розглянуто чисто іонну модель, де позиції зайняті іонами $Pb(+2)$; $Tl(+1)$ і $I(-1)$. Розрахунок моделі, де позиції зайняті нейтральними атомами, дає дещо вище значення R-фактору, змінені координати та гірші температурні поправки.

Обробка масиву експериментальних інтенсивностей дифрактограми, отриманої в точковому режимі, дозволила уточнити параметри атомів в структурі Tl_3PbI_5 за моделлю Tl_3PbBr_5 (пр.гр. $P2_12_12_1$). Мінімальне значення фактору розбіжності ($R=0.072$) отримано при параметрах атомів, наведених у табл.1. На основі отриманих результатів структуру сполуки Tl_3PbI_5 віднесено до типу Tl_3PbBr_5 (пр.гр. $P2_12_12_1$). Збільшення розмірів елементарної комірки сполуки з йодом відносно сполуки з бромом відповідає різниці іонних радіусів цих галогенів.

Таблиця 1

Атом(іон)	x/a	y/b	z/c	В ізо/к	N
Pb(+2)	0.04114	0.20787	0.82863	1.0(1)	4
Tl ₁ (+1)	0.03488	0.84138	0.18956	1.6(4)	4
Tl ₂ (+1)	0.72256	0.92056	0.17044	1.6(1)	4
Tl ₃ (+1)	0.80696	0.45050	0.03080	1.6(5)	4
I ₁ (-1)	0.22491	0.25324	0.66549	1.0(3)	4
I ₂ (-1)	0.64338	0.30450	0.83695	0.3(2)	4
I ₃ (-1)	0.61973	0.61037	0.17604	0.2(4)	4
I ₄ (-1)	0.97024	0.03478	0.50789	0.3(2)	4
I ₅ (-1)	0.39731	0.40365	0.98881	1.8(6)	4

Четвертий розділ присвячений дослідженню фізичних властивостей монокристалів пентагалогенплюмбатів талію.

В даному розділі висвітлюються результати дослідження основних параметрів вирощених в нашій лабораторії монокристалів пентагалогенплюмбатів талію. Зокрема, приділяється увага методиці і техніці експерименту, завдяки якому нами були визначені такі основні параметри напівпровідникових потрійних сполук Tl₃PbΓ₅, як оптична ширина забороненої зони, показник заломлення, густина, мікротвердість, променева міцність монокристалів пентагалогенплюмбатів талію і інше. Оптична ширина забороненої зони досліджуваних кристалів виявилась рівною 3.5810.05 eV - для Tl₃PbCl₅, 3.2010.05 eV - для Tl₃PbBr₅, 2.5810.05 eV - для Tl₃PbI₅.

Дослідження спектрів поглинання світла, проведені нами на тонких (0,1 мм) кристалах Tl₃PbΓ₅ (де Γ - Cl, Br, I) показали, що вони мають складну структуру із чітко вираженими максимумами поглинання, які примикають з довгохвильової сторони до смуги фундаментального поглинання. Характерною особливістю цих максимумів є розширення і зміщення в довгохвильову область при збільшенні іонного радіуса і маси галогена, тобто проявляються риси випромінювання, які є притаманними для центрів забарвлення в іонних кристалах, утворених структурними дефектами. Ми вважаємо, що за поглинання в області 350-520 нм досліджуваних сполук відповідальні вакансії галогенів (Cl, Br, I), які захопили електрони. Такі дефекти подібні до F - центрів в лужно-галоїдних кристалах і ми їх також назвали F-центрами. В такому випадку, поглинання в F-смугах сполук Tl₃PbΓ₅ повинно зростати при відпалі їх в парах металів, або після опромінення у- квантами, рентгенівськими променями і іншими високоенергетичними частинками. Дане припущення було нами підтверджено експериментально.

Різний характер залежності $(\ln(K_m/K))^{1/2}$ від $(h\nu - h\nu_m)$ при $h\nu > h\nu_m$ і $h\nu < h\nu_m$ для піків домішкового поглинання пентагалогенплюмбатів талію свідчить про неможливість апроксимувати

криву поглинання в піках єдиною гаусівською кривою. Тому можна вважати, що F-смуги поглинання в сполуках $Tl_3Pb\Gamma_5$ не елементарні і представляють собою суперпозицію смуг від декількох центрів з дещо різними параметрами. Це пояснюється тим, що структура $Tl_3Pb\Gamma_5$ є складніша структури найпростіших іонних кристалів, таких як NaCl чи KCl. Положення атомів галогенів і, відповідно, їх вакансій в різних вузлах елементарної комірки $Tl_3Pb\Gamma_5$ не еквівалентні і відрізняються різною симетрією і відстанню до позитивних іонів металу, що, безумовно, впливає на енергію іонізації і збудження електронів з F-центрів в сполуках $Tl_3Pb\Gamma_5$ в залежності від їх позицій в ґратці. Із проведеного нами рентгеноструктурного аналізу випливає, що в елементарній комірці пентагалогенплумбатів талію можна виділити до 5-ти різних позицій, які можуть займати вакансії галогена. Вірність обраної нами моделі F-центрів підтверджує також температурна залежність максимуму домішкового поглинання $Tl_3Pb\Gamma_5$.

Нами з'ясовано, що домішкове поглинання в області довжин хвиль 350-520 нм для $Tl_3Pb\Gamma_5$ (де Γ - Cl, Br, I) пов'язане з вакансією галогена, що захопила електрон. Причому, поглинання в максимумі Tl_3PbCl_5 супроводжується появою фотопровідності, що свідчить про іонізацію центра. Носіями фотоструму, як показали проведені нами термоелектричні вимірювання є електрони. Встановлено, що концентрацію вакансій в пентагалогенплумбатах талію можна збільшувати, опромінюючи монокристали рентгенівськими променями, що дуже добре вписується в теорію F-центрів. Той факт, що при збільшенні іонного радіуса галогена, тобто переходячи від Tl_3PbCl_5 до Tl_3PbI_5 , максимум поглинання зміщувався в довгохвильову область, можна пояснити на основі квантової моделі центра, який є потенціальною ямою для електрона.

Характерною особливістю F - смуг поглинання в $Tl_3Pb\Gamma_5$, так само, як і для F-центрів в лужно-галоїдних кристалах є їх відбілювання (зменшення коефіцієнта поглинання) під дією опромінення квантами світла з області поглинання в F-смугах. Найбільше даний ефект виражений для монокристалів Tl_3PbI_5 . Нами показано, що відбілювання зразків $Tl_3Pb\Gamma_5$ в F-смугі поглинання носить традиційний для іонних кристалів механізм. При освітленні зразка світлом з області F-смуги поглинання, відбувається іонізація F-центрів, що веде до зменшення поглинання в цій смугі. Вільні електрони, які утворюються при цьому/захоплюються різними пастками, або частиною F-центрів, утворюючи F'-центри (вакансія галогену, яка захопила 2 електрони). Новоутворені центри і пастки, які захопили електрони, очевидно, відповідальні за зростання поглинання в червоній області спектра Tl_3PbI_5 (що спостерігалось експериментально). Встановлено також, що процес відбілювання кристалів $Tl_3Pb\Gamma_5$ оборотній. При зберіганні зразків в темноті ($t > 48-60$ год) крива поглинання набуває попередній вид. Відновлення кривої поглинання можна прискорити прогріваючи кристал в темноті при $t=60$ °C, або освітлюючи його світлом з $\lambda > 600$ нм. Такий процес, який має місце в лужно-галоїдних кристалах, очевидно, пояснюється відривом електронів з пасток, або F'-центрів і захопленням їх пустими галогенними вакансіями з утворенням F-центрів.

Слід відмітити, що процес відбілювання супроводжується розширенням смуги поглинання і затягуванням внаслідок цього довгохвильового краю F - смуги в область більш довгих хвиль, що не суперечить розглянутій вище моделі процесу відбілювання. Іонізація F-центрів і утворення F'-центрів збільшує концентрацію заряджених дефектів, флуктуації потенціалу, які виникають при цьому, ведуть до утворення хвостів густини станів на краю дозволених зон і домішкових зон локалізованих станів в забороненій зоні. Це може бути основною причиною розширення спектральних ліній поглинання Tl_3PbI_5 після їх засвітки.

Домішкове поглинання світла в пентагалогенплумбатах талію, як відмічалось вище, обумовлене збудженням електронів із F-центрів (вакансій галогена) в зону провідності. В даному випадку, очевидно, коефіцієнт поглинання світла визначатиметься кількістю електронів захоплених F-центрами. Заповнення F-центрів електронами залежить від багатьох факторів, перш за все, від рівня збудження, температури, наявності в кристалі інших центрів рекомбінації і прилипання для електронів і дірок. Тому слід сподіватися залежності значення коефіцієнта поглинання світла в F-смугах пентагалогенплумбатов талію від температури. Дійсно, нами експериментально були відмічені такі залежності. Характерною особливістю цих залежностей є різке зменшення коефіцієнта поглинання світла із збільшенням температури у вузькому інтервалі температур, різному для різних сполук. Це можна пояснити на основі двохрівневої моделі, а саме, наявності в кристалі центрів рекомбінації, роль яких грають F-центри, і центрів прилипання для дірок (t-центри) з енергетичним положенням (E_v) близьким до валентної зони. В дисертаційній роботі обґрунтовується вибір даної моделі як такої, що добре пояснює експериментальні результати температурної залежності коефіцієнта поглинання в пентагалогенплумбатах талію.

Відносно природи t-центрів можна відмітити наступне. В іонних кристалах, наприклад, в лужно-галоїдних, основними точковими дефектами є дефекти по Шоткі. Ефективний позитивний заряд вакансії галогена компенсується ефективним негативним зарядом вакансії катіона. Компенсація зарядів в іонних кристалах, за рахунок міжвузлових атомів (дефекти по Френкелю) енергетично не вигідна (внаслідок щільної укладки іонних структур і великих радіусів іонів, особливо іонів галогена). Тому можна припустити, що t-центрами в пентагалогенплумбатах талію є вакансії металу, які несуть ефективний негативний заряд і, отже, мають великий переріз захоплення дірок із V-зони. В спеціально нелегованих лужно-галоїдних кристалах концентрація вакансій галогена наближається до концентрації вакансій металу (згідно виконання умови компенсації заряду). Цей висновок добре узгоджується з нашими експериментальними результатами.

Слід відмітити, що фотоактивні центри поглинання світла зв'язані із збудженням дірки із вакансії металу у V-зону надійно зафіксовані в KCl, KBr, KI. Вони дістали назву V-центрів. Такі ж центри і їх комплекси були ідентифіковані електронно-спіновим резонансом [3].

В даній роботі висвітлюється питання рентгенолюмінесценції пентагалогенплюмбатів талію.

Відомо, що чим більше значення ефективного атомного номера

$$Z_{\text{ef}} = \frac{(\sum_{a_i} Z_i^4)}{(\sum_{a_i} Z_i)^{\frac{1}{3}}}$$

де a_i - число атомів елемента з атомним номером Z_i в хімічній формулі люмінофора), тим використання люмінофора як матеріалу для електронно-оптичного перетворювача ефективніше. Наприклад, широко використовувані в рентгенівських електронно-оптичних перетворювачах люмінофори $0,6\text{Zn}\cdot\text{S}\cdot 0,4\text{Cd}\cdot\text{S}\cdot 1\cdot 10^{-4}\text{Ag}$, мають значення $Z_{\text{ef}}=36$. Для монокристалів CsI-Tl і CsI-Na , які є кращими сцинтиляторами у-квантів в спектроскопії ядерного випромінювання $Z_{\text{ef}}=54$. Ефективний атомний номер пентагалогенплюмбатів талію виявився рівним 75.2; 71.4 і 71.3 для сполук Tl_3PbCl_5 , Tl_3PbBr_5 та Tl_3PbI_5 відповідно, що свідчить про велику перспективність використання даних речовин в якості матеріалів для рентгенівських електронно-оптичних перетворювачів і сцинтиляторів у-квантів.

Найбільший квантовий вихід рентгено-люмінесценції спостерігався в монокристалах Tl_3PbCl_5 , що, очевидно, обумовлено меншою концентрацією різних технологічних дефектів в цих зразках в порівнянні з іншими пентагалогенплюмбатами талію, які вирощувались в нашій лабораторії (добре відомо, що структурні і деякі домішкові дефекти є ефективними центрами гашення люмінесценції).

Збудження люмінесценції здійснювалось рентгенівськими променями з енергією квантів 30 KeV, максимум рентгенолюмінесценції Tl_3PbCl_5 знаходиться в області $\lambda=460$ нм, що відповідає Стоксовому зсуву, по відношенню до максимуму поглинання $\Delta E=0,75\text{eV}$, при цьому квантовий вихід випромінювання мало відрізняється від квантового виходу рентгено-люмінесценції широко використовуваних в техніці сполук PbF_2 . Слід відмітити, що випромінювання рентгено-люмінесценції Tl_3PbCl_5 припадає на синю і фіолетову область видимого спектра, в якій фотоплівки мають високу чутливість, крім того, дуже слабе перекриття максимумів поглинання і рентгено-люмінесценції збільшує прозорість Tl_3PbCl_5 до власного випромінювання, що є важливим позитивним фактором при використанні цих кристалів у вигляді товстих шарів для перетворювачів сильно проникного γ - і рентгенівського випромінювання. Ми вважаємо, що за рентгенівську люмінесценцію відповідальні рекомбінаційні переходи електронів на іонізовані F-центри.

Деякі припущення щодо природи центрів люмінесценції в пентагалогенплюмбатах талію можна пояснити на основі дослідження центрів люмінесценції в більш простих бінарних сполуках $\text{A}_{II}\text{B}_{VI}$. Ми як модельний матеріал, брали добре вивчені монокристали CdS (з великою долею

іонного зв'язку між атомами решітки) [4]. На основі наших експериментальних результатів і даних інших авторів за центри більшості відомих смуг люмінесценції відповідальні дефекти структури, зокрема, вакансійного типу. Тому, наше припущення про відповідальність за рентгено-люмінесценцію в пентагалогенплюмбатах талію вакансій галогена є обгрунтованим.

Була встановлена променева міцність Tl_3PbCl_5 і Tl_3PbBr_5 при опроміненні неодимовим лазером з $\lambda = 1.5$ мкм, показано, що доза опромінення $\Phi_1 < 2.962 \pm 0.005$ кДж/см² і $\Phi_2 < 1.642 \pm 0.005$ кДж/см² відповідно, ще не призводять до руйнування кристалу.

Всі наші дослідження фізичних властивостей монокристалів пентагалогенплюмбатів талію чітко вписуються в побудовану нами модель, яка пояснює поглинання світла, відбілювання, люмінесценцію та інші основні властивості даних сполук.

ВИСНОВКИ

Тернарні сполуки $Tl_3Pb\Gamma_5$ ($\Gamma - Cl, Br, I$), яким присвячена дисертаційна робота, є новими низькосиметричними речовинами з широкими вікнами пропускання світла, які можуть бути перспективними матеріалами для виготовлення сучасної електронної, оптоелектронної техніки і нелінійної оптики. Тому дослідження умов вирощування високоякісних, однорідних монокристалів пентагалогенплюмбатів талію і вивчення їх фізичних властивостей є актуальним і належить до пріоритетного напрямку розвитку науки на Україні - одержання нових перспективних речовин і матеріалів. Підтвердженням цього є те, що робота виконувалась у рамках галузевої програми "Фізико-хімічні основи матеріалознавства інших напівпровідникових фаз багатокомпонентних систем $Me-B^{IV}(C^V)-X(\Gamma)$, комплексне дослідження їх властивостей та впливу на них зовнішніх факторів (№0194 И 038208)".

В рамках дисертаційної роботи були одержані наступні основні результати:

1. розроблено технологію монокристалів пентагалогенплюмбатів талію (про що свідчать два запатентовані винаходи) за допомогою якої отримуються з ймовірністю не менше 95% великі ($V=4-5$ см³) монокристалічні зразки високої оптичної якості;
2. уточнено структури Tl_3PbCl_5 , Tl_3PbBr_5 і вперше досліджена кристалічна структура монокристалів Tl_3PbI_5 ;
3. встановлено, що в сполуках $Tl_3Pb\Gamma_5$ переважає іонний тип зв'язку;
4. встановлено оптичну ширину забороненої зони пентагалогенплюмбатів талію, яка виявилась рівною 3.58 ± 0.05 еВ для Tl_3PbCl_5 , 3.20 ± 0.05 еВ - для Tl_3PbBr_5 , $2.58-0.05$ еВ - для Tl_3PbI_5 .
5. виявлено широкі спектральні області пропускання світла в видимій та інфрачервоній області електромагнітного спектра;

6. показано, що за домішкове поглинання біля краю фундаментального поглинання відповідальні вакансії галогену, які захоплюють електрони і є аналогами F-центрів в лужно-галогідних кристалах. Встановлено основні параметри цих центрів в досліджуваних сполуках: енергетичне положення, коефіцієнт поглинання світла, обумовлений їх збудженням, енергія активації відпалу;
7. виявлено, що сполуки пентагалогенплумбатів талію мають велику променеву стійкість та значний квантовий вихід рентгенолюмінесценції, що дає змогу рекомендувати їх до практичного використання.

СПИСОК ОСНОВНИХ ДРУКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ:

1. Олексеюк І.Д., Давидюк Г.Е., Федонюк А.А., Сиса Л.В., Падалко А.М. Технология получения, кристаллическая структура и физические свойства монокристаллов Tl_3PbI_5 // Неорганические материалы. - 1998. - В.34. - №4. - С.58-60.
2. Давидюк Г.Є., Олексеюк І.Д., Федонюк А.А., Сиса Л.В. Особливості спектрів поглинання пентагалогенплумбатів талію // УФЖ. - 1997 - №4. - С.458-461.
3. Olekseyuk I.D., Davydyuk H.Ye., Fedonyuk A.A., Sysa L.V. and Padalko A.M. Technology and crystal structure of the Tl_3PbI_5 monocrystals and some their physical properties // Polish Journal of Chemistry. - 1997. - V.71. - №4. - P.716-720.
4. Давидюк Г.Е., Богданюк Н.С., Шаварова А.П., Федонюк А.А. Преобразование центров красной и инфракрасной люминесценции при электронном облучении и отжиге монокристаллов CdS и CdS:Cu // Физика и техника полупроводников. . 1997.- Т.31,№8, С.1013-1016.
5. Давидюк Г., Олексеюк І., Федонюк А., Падалко А. Дослідження центрів забарвлення в сполуках Tl_3PbI_5 // Науковий вісник ВДУ. - 1997. - №4. - С.38-42.
6. Федонюк А. Одержання і властивості монокристалів Tl_3PbI_5 // Наукові записки аспірантів. - Луцьк, 1997. - №2. - С.67-71.
7. Федонюк А. Кристалічна структура сполук Tl_3PbCl_5 , Tl_3PbBr_5 та Tl_3PbI_5 // Наукові записки аспірантів. - Луцьк, 1997. - №4.-С.91-95.
8. Олексеюк І.Д., Парасюк О.В., Горгут Г.П., Піскач Л.В., Гуляк О.В., Кадикало Е.М., Шаварова Г.П., Федонюк А.А., Змій О.Ф., Олексеюк С.Т., Сиса Л.В., Давидюк Г.Є., Богданюк М.С., Падалко А.М., Пирого С.А. Халькогенідні і галогенідні напівпровідникові фази в системах $Me^I-(Me^{II}, Me^{III}) - V^{IV} - X(Г)$ /Під ред. проф. Олексеюка І.Д. - Луцьк, ВДУ, Депон. в ДНТБ України 28.02.95, №540-Ук95,1995. - 209 с.

9. Олексеюк І.Д., Давидюк Г.С., Федонюк А.А., Сиса Л.В., Падалко А.М. Технологія одержання монокристалів Tl_3PbI_5 і деякі параметри їх структури. - Луцьк, ВДУ, Депон. в ДНТБ України 14.10.96. №1907-Ук96, 1996. - 6 с.
10. Давидюк Г.С., Олексеюк І.Д., Федонюк А.А., Сиса Л.В. Природа фотоактивних центрів в сполуках $Tl_3Pb\Gamma_5$ (де Γ - Cl, Br, I). - Луцьк, ВДУ, Депон. в ДНТБ України 23.10.96. №1974-Ук96, 1996. - 20 с.
11. Пат. Спосіб вирощування монокристалу Tl_3PbCl_5 / Олексеюк І.Д., Давидюк Г.С., Федонюк А.А., Падалко А.М., Олексеюк С.Т. - Заяв. 24.12.96. - №96124852; Рішення про видачу патенту від 24.11.97.
12. Пат. Контейнер для вирощування монокристалів / Олексеюк І.Д., Горгут Г.П., Федонюк А.А. - Заяв. 24.04.97. - №97041982; Рішення про видачу патенту від 26.02.98.
13. Олексеюк І.Д., Падалко А.М., Булатецький В.В., Федонюк А.А., Федосов С.А., Давидюк Г.С., Олексеюк С.Т. Оптичні властивості сполук Tl_3PbCl_5 , Tl_3PbBr_5 , Tl_3PbI_5 // Матеріали XL наукової конференції професорсько-викладацького складу і студентів ОДУ ім. Лесі Українки (серія фізична). - Луцьк, 1994. – С.17.
14. Олексеюк І.Д., Давидюк Г.С., Федонюк А.А., Булатецький В.В. Федосов С.А., Каліщук Р.М. Структура спектрів поглинання монокристалів $Tl_3Pb\Gamma_5$ (де Γ – Cl, Br, I) // Матеріали 41 наукової конференції професорсько-викладацького складу і студентів ВДУ ім. Лесі Українки (серія фізична). - Луцьк, 1995. - С.7-8.
15. Давидюк Г.С., Олексеюк І. Д., Федонюк А. А., Шмиговська Л.П. Вплив зовнішніх факторів на структуру спектрів поглинання сполук $Tl_3Pb\Gamma_5$ (де Γ - Cl, Br, I) // Матеріали XLII наукової конференції професорсько-викладацького складу і студентів ВДУ ім. Лесі Українки (серія фізична). - Луцьк, 1996. - С.35-36.
16. Олексеюк І.Д., Давидюк Г.С., Федонюк А.А. Особливості рентгенолюмінесценції і фотопровідності пентагалогенплюмбатів талію - перспективного матеріалу для рентгенівських електронно-оптичних перетворювачів // Матеріали XLIV наукової конференції професорсько-викладацького складу і студентів ВДУ ім. Лесі Українки (серія фізична). - Луцьк, 1997.
17. Сиса Л., Федонюк А. Кристалічна структура та люмінесцентні властивості сполук Tl_3PbCl_5 та Tl_3PbBr_5 //Наукова конференція "Львівські хімічні читання". - Львів, 1997, С.43.
18. Olekseyuk I.D., Davidiyuk H.Ye. and Fedonyuk A.A.. Peculiarities of the X-ray luminescence and photoconductivity in pentahalogenplumbates of thallium - a promising

material for X-ray electronic optical transformers // Міжнародна конференція "IV th NEXUSPAN Workshop on Sensor for Control of Irradiation". - Одеса, 1997.-С.24,25.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Skarstad P.M., Hubbard C.R., Roth R.S. and Parker H.S. X-ray Powder Data File of System Tl_3PbCl_5 ,//J. Solid State Chem. -1979. -V.30. -P.65-78.
2. Keller H.L. A study of $TlPbO_3$ crystals // Z. anorg. Chem. -1977. -V.432.-P.141-146.
3. Киттель Ч.. Введение в физику твердого тела. - М.: Физмат. лит., 1963.-696 с.
4. Шаварова Г.П. Вплив дефектів структури на електричні і оптичні властивості монокристалів CdS та $Ag_xGa_xGe_{1-x}Se_2$: Автореф. дис... канд. фіз.-мат. наук: 01.04.10 / Волинськ. держ. ун-т.- Луцьк, 1997.-35 с.

Федонюк А.А. Одержання та фізичні властивості монокристалів $Tl_3Pb\Gamma_5$ (Γ - Cl,Br,I). - Рукопис.

Дисертація на здобуття вченого ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 - фізика напівпровідників і діелектриків. - Волинський державний університет ім. Лесі Українки, Луцьк, 1998.

Дисертацію присвячено дослідженню монокристалів пентагалогенплюмбатів талію. Удосконалено технологію вирощування монокристалів $Tl_3Pb\Gamma_5$. Визначено структури сполук Tl_3PbCl_5 , Tl_3PbBr_5 , і вперше досліджена кристалічна структура монокристалів Tl_3PbI_5 . Показано, що в сполуках переважає іонний тип зв'язку. Встановлено оптичну ширину забороненої зони пентагалогенплюмбатів талію, виявлено широкі спектральні області пропускання світла. Показано, що за домішкове поглинання біля краю фундаментального поглинання відповідальні вакансії галогена (аналогі F-центрів в лужно-галоїдних кристалах). Встановлено основні параметри цих центрів: енергетичне положення, коефіцієнт поглинання світла, обумовлений їх збудженням, енергія активації відпалу. Велика променева стійкість та значний квантовий вихід рентгено-люмінесценції в сполуках $Tl_3Pb\Gamma_5$ дає змогу рекомендувати їх до практичного використання.

Ключові слова: монокристал, структура, пентагалогенплюмбат талію, коефіцієнт поглинання, люмінесценція.

Федонюк А.А. Получение и физические свойства монокристаллов $Tl_3Pb\Gamma_5$ (Γ - Cl,Br,I). - Рукопись.

Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.10 - физика полупроводников и диэлектриков. - Волинский государственный университет им. Леси Украинки, Луцк, 1998.

Диссертация посвящена исследованию монокристаллов пентагалогенплюмбатов таллия. Усовершенствовано технологию выращивания монокристаллов $Tl_3Pb\Gamma_5$. Определена структура соединений Tl_3PbCl_5 , Tl_3PbBr_5 и впервые исследована кристаллическая структура монокристаллов Tl_3PbI_5 . Показано, что в соединениях преобладает ионный тип связи. Установлена оптическая ширина запрещенной зоны пентагалогенплюмбатов таллия, выявлены широкие спектральные области пропускания света. Показано, что за примесное поглощение возле края фундаментального поглощения ответственны вакансии галогена (аналоги F-центров в щелочно-галогидных кристаллах), Установлены основные параметры этих центров: энергетическое положение, коэффициент поглощения света, обусловленный их возбуждением, энергия активации отжига. Большая лучевая стойкость

и значительный квантовый выход рентгено-люминесценции в соединениях $Tl_3Pb\Gamma_5$, дает возможность рекомендовать их к практическому использованию.

Ключевые слова: монокристалл, структура, пентагалогенплюмбат таллия, коэффициент поглощения, люминесценция.

Fedonyuk A.A. Preparation and physical properties of Tl_3PbHal_5 (Hal - Cl, Br, I) - single crystals. - Manuscript.

Thesis for the Candidate of science degree by speciality 01.04.10 -physics of the semiconductors and dielectrics. - Lesya Ukrainka Volyn State University, Lutsk, 1998.

The dissertation is devoted to the investigation of the pentahalogenplumbat thallium.

The technology of Tl_3PbHal_5 single crystals was improved. The crystal structure of Tl_3PbI_5 was established and the crystal structures of Tl_3PbCl_5 and Tl_3PbBr_5 were refined. It was shown that the ion bonds dominate in these compounds. The optical energy gap in pentahalogenplumbat thallium is determined wide optical transmission regions were detected. For the impurity absorption near the edge of the fundamental absorption are shown to be responsible the halogen vacancies (that are analogous to F-centers in alkali-haloid crystals). The main parameters of these centers (the energy position, the optical absorption factor attributed to their excitation, the activation energy of annealing) were determined. High irradiation resistance and considerable X-ray luminescence quantum output make these compounds prospective for practical use.

Key words: single crystal, structure, pentahalogenplumbat thallium, absorption factor, luminescence.

Підписано до друку 4.05.1998 р. Тираж 100 прим. Зам. 156. Безплатно. Замовне.
Віддруковано на "RISO" МП "ЦБС" Луцьк, Кременецька 38, т(03322) 4-00-97