

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ВОЛИНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
ІМЕНІ ЛЕСІ УКРАЇНКИ**

**Кафедра експериментальної фізики,
інформаційних та освітніх технологій**

ПУГІНЕЦЬ МИКОЛА ЮРІЙОВИЧ

**ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ШИРИНИ
ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ
РОЗЧИНІВ TlPb_2Br_5 - TlPb_2I_5**

Спеціальність: 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»

Освітньо-професійна програма «Прикладна фізика»

Робота на здобуття освітнього ступеня «Магістр»

Науковий керівник:
КЕВШИН АНДРІЙ ГРИГОРОВИЧ,
кандидат фізико-математичних наук, доцент

РЕКОМЕНДОВАНО ДО ЗАХИСТУ

Протокол № _____

засідання кафедри експериментальної
фізики та інформаційно-вимірювальних
технологій

від _____ 2025 р.

ЛУЦЬК – 2025

ЗМІСТ

ВСТУП.....	3
РОЗДІЛ 1. РОЗДІЛ І. ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ГАЛОГЕНІДІВ ТАЛІЮ ТА СВИНЦЮ	6
1.1. Загальні відомості про напівпровідникові кристали та їх енергетичну структуру.	6
1.2. Фізичні властивості галогенідних сполук свинцю та талію.	10
1.3. Особливості формування твердих розчинів на основі TiPb_2Br_5 – TiPb_2I_5 .	12
1.4. Залежність оптичних властивостей твердих розчинів від їхнього складу.	15
РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ	19
2.1. Температурна залежність ширини забороненої зони.	19
2.2. Залежність ширини забороненої зони твердих розчинів від їхнього складу.	22
2.3. Оптичний метод визначення ширини забороненої зони.	23
2.4. Визначення ширини забороненої зони напівпровідника з температурної залежності його опору.	28
РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	30
3.1. Синтез досліджуваних зразків.	30
3.2. Методика дослідження спектрів поглинання.	30
3.3. Результати експериментальних досліджень.	33
ВИСНОВКИ	38
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	40
АНОТАЦІЯ	45

ВСТУП

Актуальність теми. Сучасний розвиток оптоелектроніки та фотоніки вимагає пошуку нових матеріалів із заданими спектральними характеристиками, які могли б забезпечувати ефективне функціонування приладів у широкому температурному діапазоні. Одним із важливих класів таких матеріалів є багатокомпонентні галогенідні кристали, зокрема тверді розчини на основі $\text{TPb}_2(\text{XY})_5$ (де XY – Br, I). Вони демонструють унікальні електрофізичні та оптичні властивості, що робить їх перспективними для використання у нелінійній оптиці, лазерній техніці та детекторах випромінювання.

Температурна залежність ширини забороненої зони (E_g) є однією з найважливіших фундаментальних властивостей напівпровідникових матеріалів, що визначає їхні електронні та оптичні характеристики. Зміна температури впливає на енергетичний спектр кристалічної ґратки, що призводить до зсуву краю поглинання і, як наслідок, до зміни ширини забороненої зони. Цей ефект має два основні фізичні механізми: теплове розширення, що змінює міжатомні відстані, та електрон-фононну взаємодію, яка впливає на енергетичні рівні електронів. Розуміння цих процесів є ключовим для прогнозування та оптимізації роботи оптоелектронних пристроїв, таких як детектори іонізуючого випромінювання, фотодіоди та світлодіоди, що функціонують у широкому температурному діапазоні.

Сполуки, що містять важкі елементи, зокрема талій та свинець, є перспективними для створення ефективних детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання завдяки їхній високій атомній масі та щільності, що забезпечує ефективне поглинання високоенергетичних фотонів. У цьому контексті монокристалічні тверді розчини системи TPb_2Br_5 – TPb_2I_5 становлять особливий науковий інтерес. Дослідження їхніх фізичних властивостей, зокрема температурної поведінки ширини забороненої зони, є актуальним завданням, оскільки ця характеристика безпосередньо визначає можливості практичного застосування даних матеріалів у приладах, які працюють за різних температурних умов. Аналіз отриманих результатів дозволяє не лише поглибити

розуміння фундаментальних фізичних процесів у галогенідах свинцю та талію, а й забезпечити наукове підґрунтя для створення нових функціональних матеріалів.

Об’єкт дослідження – монокристали твердих розчинів TiPb_2Br_5 – TiPb_2I_5 .

Предмет дослідження – температурна залежність ширини забороненої зони досліджуваних монокристалів.

Мета роботи – експериментальне дослідження впливу температури на ширину забороненої зони монокристалів TiPb_2Br_5 – TiPb_2I_5 та встановлення закономірностей їх зміни.

Завдання дослідження:

1. Провести оптичні вимірювання у діапазоні температур від 100 до 300 К.
2. Розрахувати коефіцієнт поглинання та оцінити ширину забороненої зони для кожного зразка.
3. Проаналізувати отримані результати з використанням сучасних моделей енергетичної структури напівпровідників.
4. З’ясувати вплив складу сполуки на величину E_g та параметри краю поглинання, зокрема на характеристичну енергію, що описується правилом Урбаха.
5. Встановити характер температурної залежності E_g та розрахувати її температурний коефіцієнт β .
6. Порівняти дані з відомими літературними результатами для споріднених кристалічних систем.

Наукова новизна отриманих результатів полягає у встановленні закономірностей зміни ширини забороненої зони в твердих розчинах TiPb_2Br_5 – TiPb_2I_5 залежно від температури, що до цього часу не було комплексно досліджено. Вперше експериментально отримано дані для різних концентраційного складу системи, що дозволяє простежити вплив заміщення галогенів на енергетичні параметри кристалів.

Практичне значення роботи полягає у можливості використання результатів для підбору оптимальних складів TiPb_2Br_5 – TiPb_2I_5 при створенні оптоелектронних матеріалів з прогнозованими властивостями. Отримані експериментальні залежності можуть бути використані у проектуванні елементів фотоприймачів, лазерних систем і нелінійно-оптичних пристроїв, що працюють у різних температурних умовах.

Особистий внесок здобувача. Підготовка зразків до вимірювань, участь у проведенні експериментальних досліджень, обробка результатів експерименту та оформлення наукової роботи.

Структура магістерської роботи. Магістерська робота складається з вступу, трьох розділів, загальних висновків та списку використаних джерел.

Апробація результатів. Основні результати роботи були представлені на Всеукраїнській науково-практичній конференції студентів, аспірантів та молодих вчених «Сучасна освіта та наука Волині».

РОЗДІЛ І. ЕНЕРГЕТИЧНА СТРУКТУРА ТА ВЛАСТИВОСТІ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ НА ОСНОВІ ГАЛОГЕНІДІВ ТАЛІЮ ТА СВИНЦЮ

1.1. Загальні відомості про напівпровідникові кристали та їх енергетичну структуру.

Напівпровідники – це клас твердих тіл, які за електропровідністю займають проміжне положення між провідниками та діелектриками. Їх специфічна властивість полягає в тому, що провідність суттєво залежить від зовнішніх факторів: температури, освітлення, тиску, домішок тощо. Це робить їх базовими матеріалами сучасної електроніки, оптоелектроніки та фотоніки [1].

До основних характеристик напівпровідників належать:

- наявність забороненої зони (енергетичного проміжку між валентною зоною і зоною провідності);
- значення ширини забороненої зони (E_g) у межах 0,1–3,5 еВ;
- залежність електронних і оптичних властивостей від температури і складу.

У твердому тілі енергетичні рівні атомів перекриваються, формуючи енергетичні зони (рис. 1.1). Головними є:

- валентна зона (E_v) – зона, заповнена електронами, що беруть участь у хімічному зв'язку;
- зона провідності (E_c) – зона, вільна від електронів за температури 0 К, але доступна для їхнього збудження;
- заборонена зона (E_g) – проміжок енергій, у якому відсутні дозволені стани.

Ширина забороненої зони визначає електричні та оптичні властивості матеріалу:

- для провідників $E_g \approx 0$ (зони перекриваються),
- для діелектриків $E_g > 4\text{--}5$ еВ,
- для напівпровідників $E_g = 0,1\text{--}3,5$ еВ.

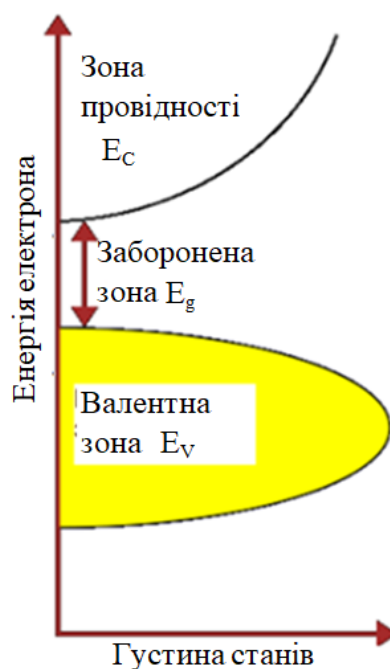


Рис. 1.1. Зонна структура напівпровідників

Розрізняють наступні види заборонених зон.

Пряма заборонена зона: мінімум зони провідності та максимум валентної зони збігаються в k -просторі. Перехід електрона відбувається без зміни імпульсу (характерно для GaAs, CdTe). Наприклад, в арсеніді галію (GaAs) мінімум зони провідності та максимум валентної зони знаходяться в одній точці простору імпульсів. Ця точка позначається як Γ (гамма) і відповідає імпульсу $k=0$ (рис. 1.2). Саме через це збіг арсенід галію є прямозонним напівпровідником. Це означає, що електрони можуть переходити з валентної зони в зону провідності без зміни імпульсу, що робить цей матеріал дуже ефективним для випромінювання світла, наприклад, у світлодіодах та лазерах. Крім основного мінімуму, у зоні провідності GaAs є ще один, так званий побічний мінімум. Він розташований в точці L і знаходиться приблизно на 0,3 eV вище за основний мінімум. Незважаючи на його існування, саме прямий перехід в точці Γ є визначальним для більшості застосувань GaAs.

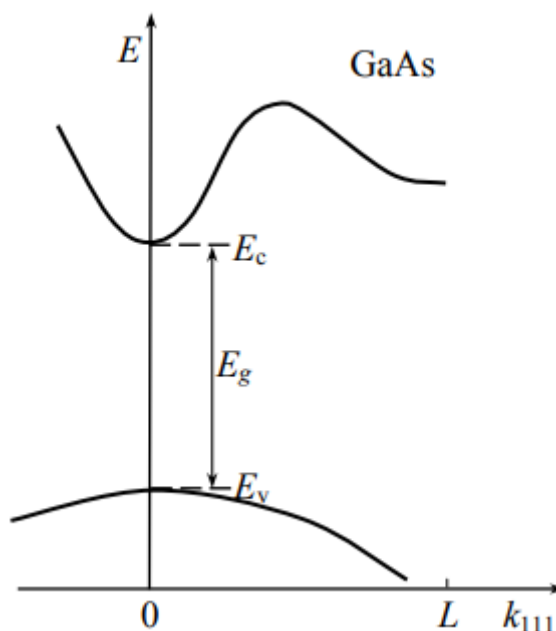


Рис. 1.2. Залежність $E(k_{111})$ у арсеніді галію [2].

Непряма заборонена зона: для переходу електрона потрібна участь фонона, оскільки мінімум і максимум зон розташовані в різних точках зони Бріллюєна (наприклад, Si, Ge, GaP) (рис. 1.3). Наприклад, фосфід галію (GaP) належить до непрямозонних напівпровідників. Це означає, що максимум валентної зони і мінімум зони провідності розташовані в різних точках зони Бріллюєна. Максимум валентної зони в GaP знаходиться в точці Γ (гамма), що відповідає імпульсу $k=0$. Натомість, основний мінімум зони провідності розташований в точці X, що знаходиться на осі імпульсів у іншому місці. Це просторове розділення точок максимуму та мінімуму і робить GaP непрямозонним. Через це перехід електрона з валентної зони в зону провідності потребує не лише енергії, а й зміни імпульсу. Крім основного мінімуму в точці X, зона провідності GaP має також побічний мінімум, який знаходиться в точці Γ . Цей побічний мінімум енергетично вищий за основний приблизно на 0,25 eV.

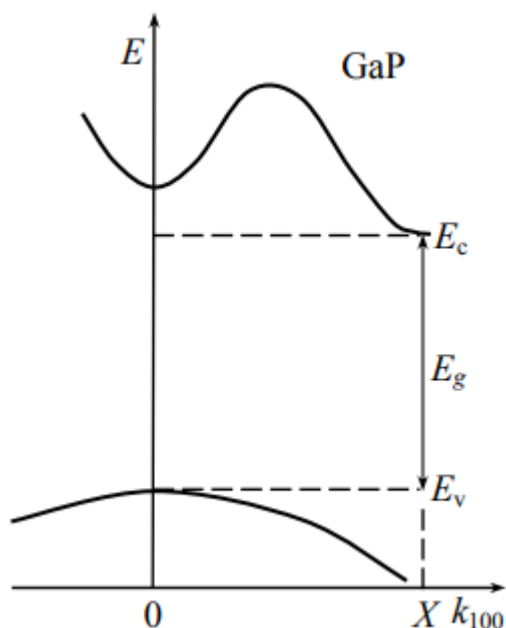


Рис. 1.3. Залежність $E(k_{100})$ у фосфіді галію [2].

Важливою особливістю напівпровідників є зменшення ширини забороненої зони зі зростанням температури. Це зумовлено:

- тепловим розширенням кристалічної ґратки,
- посиленням взаємодії електронів із фононами,
- зміною кулонівської взаємодії у кристалі.

Температурну залежність E_g часто описують рівнянням Варшні:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta},$$

де $E_g(0)$ – ширина забороненої зони при 0 К; α , β – емпіричні параметри, характерні для конкретного матеріалу [3].

У таблиці 1 показано числові значення α , β та $E_g(0)$ для деяких матеріалів при різних температурах.

Таблиця 1. Значення α , β та $E_g(0)$ для деяких матеріалів при різних температурах.

Матеріал	$E_g(0), eV$	$E_g(300, eV)$	$\alpha, \frac{eV}{K}$	β, K
Si	1,17	1,12	$4,73 \cdot 10^{-4}$	636
Ge	0,74	0,66	$4,77 \cdot 10^{-4}$	235
GaAs	1,52	1,42	$5,41 \cdot 10^{-4}$	204

Цей вираз добре описує експериментальні дані для більшості напівпровідників у широкому температурному діапазоні.

Розуміння енергетичної структури напівпровідників є основою для:

- створення фотоприймачів, сонячних елементів, світло діодів;
- розробки лазерних кристалів, нелінійно-оптичних пристроїв;
- прогнозування властивостей нових матеріалів (зокрема, твердих розчинів).

1.2. Фізичні властивості галогенідних сполук свинцю та талію.

Галогенідні сполуки свинцю та талію є предметом значного інтересу в матеріалознавстві та хімії завдяки їхнім унікальним фізичним властивостям, які роблять їх перспективними для застосування в різних сферах, зокрема в оптоелектроніці та сенсорних технологіях. Ці властивості тісно пов'язані з кристалічною структурою та електронною конфігурацією атомів металів.

Галогеніди свинцю (II) (PbX_2 , де $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) є типовими представниками галогенідів металів, які демонструють цікаві фізичні властивості. Всі вони є твердими кристалічними речовинами при кімнатній температурі.

Фторид свинцю (PbF_2) існує у двох кристалічних формах: орторомбічна ($\alpha\text{-PbF}_2$) та кубічна ($\beta\text{-PbF}_2$) [4]. Остання має структуру типу флюориту, що забезпечує високу рухливість фторид-іонів при підвищенні температури, роблячи його суперіонним провідником. Хлорид, бромід та йодид свинцю (PbCl_2 , PbBr_2 , PbI_2) мають шарувату кристалічну структуру, що визначає їхні анізотропні властивості. Йодид свинцю, наприклад, кристалізується в гексагональній структурі типу CdI_2 , де шари PbI_2 утримуються слабкими ван-дер-ваальсовими силами.

Галогеніди свинцю є широкозонними напівпровідниками [5]. Ширина їх забороненої зони зменшується від фториду до йодиду: $E_g(\text{PbF}_2) \approx 5,5$ eV (широкий діелектрик), $E_g(\text{PbCl}_2) \approx 3,9$ eV, $E_g(\text{PbBr}_2) \approx 2,9$ eV, $E_g(\text{PbI}_2) \approx 2,5$ eV. Ця залежність дозволяє регулювати оптичні властивості матеріалів шляхом заміни галогену.

Йодид свинцю (PbI_2) має прямий оптичний перехід, що робить його перспективним для використання в оптоелектронних пристроях, таких як детектори іонізуючого випромінювання.

Рухливість іонів в кристалічній решітці PbF_2 дозволяє використовувати його як твердий електроліт. Галогеніди свинцю є напівпровідниками, і їхня провідність залежить від типу дефектів у кристалічній структурі.

Галогеніди талію (I) (TlX , де $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) також демонструють цікаві фізичні та хімічні властивості, що робить їх корисними в інфрачервоній (ІЧ) оптиці та радіаційних детекторах. Фторид талію (TlF) кристалізується в тетрагональній структурі, яка є унікальною серед інших галогенідів талію. Хлорид і бромід талію (TlCl , TlBr) мають кубічну структуру типу CsCl . Йодид талію (TlI) існує у двох поліморфних формах: жовта орторомбічна форма при кімнатній температурі та червона кубічна форма (типу CsCl) при підвищеній температурі. Ця поліморфізація дозволяє вивчати фазові переходи в цих матеріалах.

Галогеніди талію є прозорими в широкому спектральному діапазоні, включаючи видиму та інфрачервону області [6]. Вони є широкозонними напівпровідниками з прямою забороненою зоною: $E_g(\text{TlF}) \approx 5,1$ еВ, $E_g(\text{TlCl}) \approx 3,4$ еВ, $E_g(\text{TlBr}) \approx 3,1$ еВ, $E_g(\text{TlI}) \approx 2,2$ еВ (орторомбічна форма). Завдяки своїй прозорості в ІЧ-діапазоні, кристали TlCl та TlBr використовуються для виготовлення ІЧ-вікон, лінз та призми, особливо для тепловізорів.

Галогеніди талію є іонними напівпровідниками. Хоча вони є більш діелектриками, їх провідність може бути збільшена шляхом легування. Висока щільність та ефективний атомний номер талію роблять його галогеніди, такі як TlBr , перспективними для використання в детекторах рентгенівського та гамма-випромінювання. Вони ефективно поглинають високоенергетичні фотони, генеруючи електронно-дірковий струм, що реєструється електронікою. Це дозволяє створювати компактні та ефективні детектори, які використовуються в медичній візуалізації та системах безпеки.

1.3. Особливості формування твердих розчинів на основі TiPb_2Br_5 – TiPb_2I_5 .

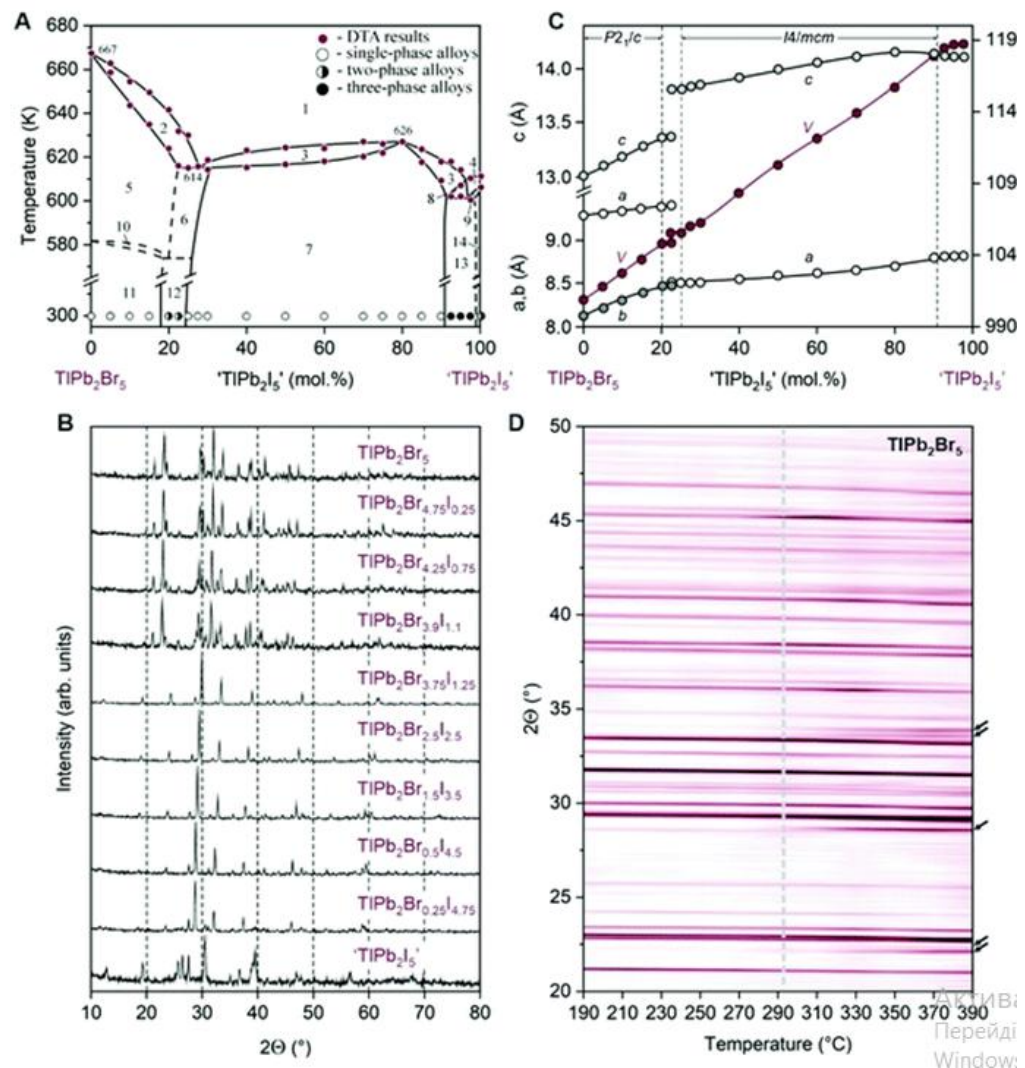


Рис. 1.4. Фазова діаграма ділянки TiPb_2Br_5 – TiPb_2I_5 . Цифри позначають наступні фазові області: (1) Liquidus (L), (2) $L+\alpha$, (3) $L+\gamma$, (4) $L+\text{TiPbI}_3$, (5) α , (6) $\alpha+\gamma$, (7) γ , (8) $L+\gamma+\text{TiPbI}_3$, (9) $L+\text{TiPbI}_3+\text{PbI}_2$, (10) α' , (11) $\alpha+\alpha'$, (12) $\alpha'+\gamma$, (13) $\gamma+\text{TiPbI}_3+\text{PbI}_2$, (14) $\text{TiPbI}_3+\text{PbI}_2$. (B) Дифрактограми сплавів у розділі TiPb_2Br_5 – TiPb_2I_5 , що містять різні концентрації Br та I. (C) Залежні від складу постійні кристалічної решітки для сплавів TiPb_2Br_5 – TiPb_2I_5 . Області твердих розчинів у розділі TiPb_2Br_5 – TiPb_2I_5 позначені вертикальними пунктирними лініями. (D) Високотемпературні рентгенівські дифрактограми для порошку TiPb_2Br_5 з кроком температури 20 °C, представлені у вигляді контурної діаграми. Пунктирна лінія вказує на температуру фазового переходу, а стрілки вказують на нові відбиття для НТ- TiPb_2Br_5 [7].

Ключовим відкриттям стало усвідомлення, що компонент TlPb_2I_5 не є стійким самостійним фазовим утвором, а характерний більш як двофазового стану: $\text{TlPbI}_3 + \text{PbI}_2$. Фазова діаграма ділянки $\text{TlPb}_2\text{Br}_5\text{--TlPb}_2\text{I}_5$ показана на рис. 1.4. У системі $\text{TlPb}_2\text{Br}_5\text{--TlPb}_2\text{I}_5$ виявлено широку область твердих розчинів, що утворюються при частичному заміщенні бромідів йодідами [7].

Формування твердих розчинів на основі $\text{TlPb}_2\text{Br}_5\text{--TlPb}_2\text{I}_5$ є важливою темою в матеріалознавстві, оскільки ці системи демонструють цікаві фізичні властивості, що роблять їх перспективними для оптоелектронних застосувань. Ці тверді розчини утворюються шляхом заміщення атома бром у на атом йоду в кристалічній ґратці. Обидві вихідні сполуки, TlPb_2Br_5 і TlPb_2I_5 , належать до родини галогенідних перовськітів і кристалізуються в моноклінній сингонії (просторова група C2/c). Їхня структура складається з одномірних ланцюжків, утворених об'єднаними PbX_6 ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$) октаедрами, де атоми талію (Tl^+) розташовані між цими ланцюжками. Ця схожість у кристалічній структурі є ключовою для формування твердих розчинів [8].

Тверді розчини $\text{TlPb}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_5$ формуються за принципом заміщення. Атоми йоду (I^-) заміщують атоми бром (Br^-) у кристалічній ґратці, утворюючи однорідну структуру на всьому діапазоні концентрацій, де x змінюється від 0 до 1. Завдяки відносно невеликій різниці в іонних радіусах бром ($1.96 \text{ \AA}$) та йоду ($2.20 \text{ \AA}$) та ідентичності кристалічної структури, система підкоряється правилу Вегарда, тобто фізичні властивості твердого розчину змінюються лінійно з концентрацією [9].

Кристалічну структуру твердого розчину $\text{TlPb}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ можна представити як розташування поліедрів атомів галогену, що чергуються з поліедрами металевих компонентів. Особливістю впорядкованої четвертинної структури $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ є те, що поліедри атомів Tl оточені поліедрами атомів Br (рис. 1.5, а), тоді як поліедри атомів Pb оточені поліедрами атомів I (рис. 1.5, б). Поліедри Tl з'єднані вершинами, утворюючи безперервні шари. Шар октаедрів, центрованих у Br , формується таким самим чином, і два шари чергуються вздовж

осі b елементарної комірки (рис. 1.5, а). На противагу цьому, поліедри атомів Pb є просторово ізольованими, і кожен з них оточений деформованими октаедрами атомів I (рис. 1.5, б).

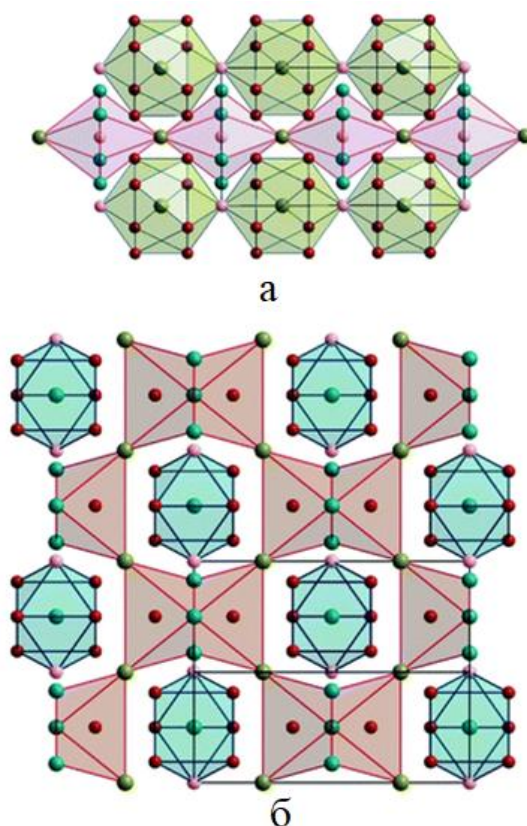


Рис. 1.5. Взаємне пакування поліедрів атомів Tl та Br у структурі $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ (а); взаємне пакування поліедрів атомів Pb та I у структурі $\text{TlPb}_2\text{BrI}_4$ (б) [7].

Формування твердих розчинів дозволяє регулювати фізичні властивості, зокрема ширину забороненої зони (E_g) та оптичні характеристики. TlPb_2Br_5 є широкозонним напівпровідником з $E_g \approx 3,0$ еВ. Це робить його прозорим у видимій області спектру. TlPb_2I_5 має меншу заборонену зону, $E_g \approx 2,0$ еВ. При заміщенні бромів на йод, ширина забороненої зони твердого розчину $\text{TlPb}_2(\text{Br}_{1-x}\text{I}_x)_5$ плавно зменшується. Це дозволяє зміщувати край поглинання від ультрафіолетової до червоної області спектру, що є надзвичайно цінним для оптоелектроніки. Крім того, формування твердих розчинів впливає на люмінесцентні властивості. Змінюючи концентрацію X , можна змінювати колір

фотолюмінесценції від блакитного до зеленого та червоного, що відкриває широкі перспективи для використання в світлодіодах та люмінофорах.

Синтез цих твердих розчинів зазвичай проводиться методом сплавлення компонентів або вирощування кристалів із розчину-розплаву. Спочатку готують стехіометричну суміш вихідних галогенідів, яку потім плавлять у кварцовій ампулі при високій температурі та повільно охолоджують. Важливим етапом є гомогенізація розплаву, щоб забезпечити рівномірний розподіл атомів брону та йоду.

1.4. Залежність оптичних властивостей твердих розчинів від їхнього складу.

Залежність оптичних властивостей твердих розчинів від їхнього складу є ключовим інструментом для налаштування їхніх характеристик. Зміна співвідношення компонентів дозволяє контролювати такі параметри, як ширина забороненої зони, колір, спектри поглинання та люмінесценції.

Найважливішою залежністю є зміна ширини забороненої зони зі зміною складу. У ідеальному випадку E_g твердого розчину могла б лінійно залежати від концентрацій вихідних компонентів. Однак, на практиці ця залежність часто є нелінійною і описується ефектом прогину (bowing effect). Ефект прогину спричинений статичним безладом у розташуванні іонів. Різниця в потенціалах та розмірах атомів, а також деформації кристалічної ґратки призводять до виникнення флуктуацій потенціалу, які ефективно зменшують енергію забороненої зони.

Спектри поглинання твердих розчинів підпорядковуються правилу Урбаха [10]:

$$\alpha(\nu) = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_0 - h\nu}{\Delta}\right),$$

де α_0 – це коефіцієнт, що залежить від якості та морфології зразка; E_0 – це енергетична константа, що корелює з шириною забороненої зони матеріалу при температурі, близькій до абсолютного нуля; Δ – це параметр, що характеризує

ступінь розмиття краю поглинання, тобто наскільки плавно коефіцієнт поглинання зростає при наближенні до E_g . Воно описує, як коефіцієнт поглинання залежить від частоти світла. Це правило застосовне як до кристалічних, так і до аморфних напівпровідників, коли енергія фотона менша або дорівнює ширині забороненої зони при абсолютному нулі E_{g0} . Правило Урбаха застосовується до твердих розчинів, оскільки структурні дефекти, спричинені випадковим розподілом атомів різних компонентів, призводять до утворення локалізованих електронних станів у забороненій зоні. Ці стани формують так звані хвости щільності станів, які і описуються правилом Урбаха.

У твердих розчинах, на відміну від ідеальних кристалів, існує додаткове розупорядкування, пов'язане з флуктуаціями складу на атомному рівні. Це призводить до розмиття країв зон і збільшення енергії Урбаха Δ . Чим вищий ступінь розупорядкування, тим ширший хвіст і більша енергія Урбаха [11]. Зі зміною співвідношення компонентів у твердому розчині (наприклад, для сплавів $A_{1-x}B_x$) енергія Урбаха також змінюється. Часто вона має максимум при певному проміжному складі, що відповідає найбільшому розупорядку в системі.

В більшості випадків спостерігається залежність значення Δ від температури в зразках з різним складом, що пов'язане зі збільшенням кількості дефектів у їхній структурі. Це явище можна пояснити, розглядаючи два компоненти: статичний та динамічний. Відповідно до цієї моделі, енергія Урбаха може бути описана так:

$$\Delta = k_B \langle \Delta^2 \rangle_T + k_B \langle \Delta^2 \rangle_X.$$

Перший доданок в останньому виразі описує взаємодію між електронами/екситонами та фотонами, а другий доданок пов'язаний з відхиленням атомів від ідеальної кристалічної решітки, що виникає через структурні дефекти.

Зміна складу твердих розчинів сильно впливає на їхні спектри люмінесценції. Ця залежність проявляється у зміні як інтенсивності, так і положення смуг випромінювання. Зміна співвідношення компонентів у твердому розчині призводить до зміни ширини забороненої зони. Це, своєю

чергою, змінює енергію переходу, що викликає зсув максимуму люмінесценції в спектрі. Наприклад, у твердих розчинах $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$ зміна вмісту цинку (Zn) призводить до зсуву смуг збудження і випромінювання.

Зміна складу може викликати спотворення кристалічної ґратки, появу дефектів або зміну симетрії структури. Ці зміни впливають на енергетичні рівні люмінесцентних центрів і, як наслідок, на спектр випромінювання.

Збільшення концентрації люмінесцентного іона або домішки може призвести до зниження інтенсивності люмінесценції. Це відбувається через взаємодію між іонами-люмінесцентними центрами, що призводить до безвипромінювальної рекомбінації.

У твердих розчинах можливе ефективне перенесення енергії збудження від одного типу іонів до іншого (наприклад, від матриці до іонів активатора). Зміна складу може оптимізувати цей процес, що призведе до значного зростання інтенсивності люмінесценції. Наприклад, у деяких галатах цинку і магнію додавання цинку може посилювати люмінесценцію [12].

Оптична анізотропія, тобто залежність оптичних властивостей (наприклад, показника заломлення, поглинання) від напрямку в кристалі, безпосередньо залежить від зміни складу твердих розчинів. Це пов'язано зі змінами в симетрії кристалічної ґратки.

Основний вплив на оптичну анізотропію полягає у зміні симетрії кристалічної ґратки при зміні складу твердого розчину. Твердий розчин може мати іншу кристалічну структуру, ніж його вихідні компоненти. Наприклад, якщо один компонент є кубічним (ізотропним), а інший – гексагональним (анізотропним), їхній твердий розчин може набути гексагональної структури. У такому разі, навіть невелика домішка анізотропного компонента може викликати появу оптичної анізотропії в усьому матеріалі. Навіть якщо обидва компоненти є анізотропними, їхній твердий розчин може мати інший ступінь анізотропії. Наприклад, у змішаних кристалах з різною симетрією (наприклад, змішування тетрагонального кристала з ромбічним), анізотропія може посилюватися або зменшуватися залежно від співвідношення компонентів.

Зміна складу впливає на двозаломлення – явище, при якому промінь світла розщеплюється на два. Це один з найяскравіших проявів оптичної анізотропії. Зміна складу твердого розчину призводить до зміни показників заломлення (n_0 та n_e), а отже, і до зміни різниці між ними, що визначає ступінь двозаломлення.

Зміна складу впливає на оптичні властивості в різних напрямках, що дозволяє «налаштовувати» матеріал для конкретних застосувань, таких як оптоелектроніка чи лазерна техніка.

РОЗДІЛ 2. ДОСЛІДЖЕННЯ ЗАЛЕЖНОСТІ ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ НАПІВПРОВІДНИКОВИХ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ

2.1. Температурна залежність ширини забороненої зони.

Залежність ширини забороненої зони від температури є важливою характеристикою напівпровідникових матеріалів, що визначає їхні електронні та оптичні властивості. Зміна температури безпосередньо впливає на енергію, необхідну для переведення електрона з валентної зони в зону провідності.

Зміна температури в твердому тілі впливає на коливання атомів у кристалічній решітці. Це, своєю чергою, призводить до зміни параметра ґратки та ширини забороненої зони, що викликає зсув краю власного поглинання. Експерименти, що вивчають електричні й оптичні властивості напівпровідників, показують, що ширина забороненої зони залежить від температури. При температурах, що перевищують температуру Дебая (Q_d), ця залежність стає майже лінійною і може бути описана за допомогою наступної формули:

$$E_g(T) = E_g(0) - \delta T,$$

$E_g(0)$ – це значення ширини забороненої зони за температури абсолютного нуля;
 $\delta = \partial E_g / \partial T$ – це температурний коефіцієнт, який показує, як змінюється ширина забороненої зони з підвищенням температури.

За низьких температур, що нижчі за температуру Дебая, залежність ширини забороненої зони від температури стає нелінійною. У цьому діапазоні для опису цієї залежності використовують емпіричну формулу [13]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\delta T^2}{T + \beta},$$

β – певна стала величина.

У більшості напівпровідників, таких як германій (Ge), кремній (Si), а також сполуки груп A_2B_6 та A_3B_5 , підвищення температури призводить до зміщення краю власного поглинання в бік менших енергій фотонів. Це пояснюється тим, що для цих матеріалів температурний коефіцієнт ширини забороненої зони (δ) є від'ємним ($\delta < 0$).

На зміну положення краю власного поглинання з температурою впливає не тільки розширення кристалічної решітки. Крім зміни параметра ґратки, на цей ефект також впливають спектр коливань атомів (зі зростанням температури змінюється характер теплових коливань атомів, що також впливає на оптичні властивості) та заповнення енергетичних зон (наявність носіїв заряду, наприклад, електронів у дозволених зонах може значно змінити положення краю поглинання, особливо в напівпровідниках з невеликою густиною станів).

Зі зростанням температури ширина забороненої зони зазвичай зменшується [14]. Це явище можна пояснити двома основними факторами.

1. *Теплове розширення.* Збільшення температури призводить до зростання амплітуди коливань атомів кристалічної ґратки. Це, своєю чергою, збільшує середню відстань між атомами. Зміна міжатомної відстані впливає на потенціальну енергію електронів у кристалі, що призводить до зсуву енергетичних рівнів, а отже, і до зменшення ширини БЗ. Цей ефект є основним і має більший внесок.

2. *Електрон-фононна взаємодія.* Електрони, що рухаються в кристалі, взаємодіють з коливаннями ґратки (фононами). Зі зростанням температури кількість фононів збільшується, що посилює взаємодію. Ця взаємодія розсіює електрони та зміщує їхні енергетичні рівні, що також сприяє зменшенню ширини забороненої зони.

Бромід талію (TlBr) є перспективним матеріалом для напівпровідникових детекторів гамма-випромінювання. На відміну від сцинтиляційних детекторів, які потребують допоміжних систем, таких як фотоелектронні помножувачі (ФЕП) або лавинні фотодіоди, напівпровідникові детектори здатні безпосередньо перетворювати гамма-випромінювання в електричний сигнал. МакГрегор у своїй праці [15] надав огляд складних напівпровідникових сполук, придатних для детектування гамма-випромінювання.

На сьогоднішній день CdTe та його сплав CdZnTe (CZT) є провідними матеріалами для портативних гамма-спектрометрів. Детектори на основі CZT демонструють високу енергетичну роздільну здатність [16] та стабільну роботу

при кімнатній температурі. Однак, попри десятиліття досліджень, якість кристалів CdTe і CZT, особливо великих об'ємів, залишається неоднорідною [17].

У роботі [18] було вивчено вплив йоду (I) на ширину забороненої зони (БЗ) кристалів $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$. Слід зазначити, що зміна ширини забороненої зони у напівпровідникових детекторах впливає на їхні характеристики. Зокрема, існує взаємозв'язок між високим струмом витоку та поганим співвідношенням сигнал/шум, особливо при високих значеннях E_g . У $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ ширина забороненої зони змінюється від 2,15 до 2,8 еВ при зміні параметра x від 0,3 до 1 [19]. Крім того, кристали $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ механічно міцніші, ніж чистий TlBr , що є суттєвим для мінімізації механічних дефектів під час виготовлення пристроїв.

Зміна ширини забороненої зони з температурою має важливе значення для розробки та експлуатації електронних приладів.

1) Напівпровідникові діоди та транзистори. Зменшення E_g з ростом температури призводить до збільшення концентрації власних носіїв заряду (електронів і дірок). Це, зі свого боку, підвищує обернений струм витоку в р-п переходах і може спричинити нестабільну роботу приладів. Тому для збереження стабільності приладів важливо враховувати температурні ефекти.

2) Фотодетектори. Чутливість фотодетекторів, які працюють на основі поглинання фотонів, залежить від ширини забороненої зони. Зменшення E_g зі зростанням температури зміщує поріг поглинання в бік довших хвиль, що змінює спектральну характеристику приладу.

3) Датчики температури. Залежність опору напівпровідника від температури, яка значною мірою визначається зміною E_g , використовується в терморезисторах для вимірювання температури.

Розуміння та врахування температурної залежності ширини забороненої зони є ключовим для правильного проєктування та ефективного використання напівпровідникових приладів у різних галузях електроніки та фотоніки.

2.2. Залежність ширини забороненої зони твердих розчинів від їхнього складу.

Залежність ширини забороненої зони (E_g) твердих розчинів від їхнього хімічного складу є ключовою властивістю, що дозволяє інженерувати матеріали з точно заданими характеристиками. Ця залежність не є простою і часто відхиляється від лінійних моделей, що робить її вивчення важливим для сучасної напівпровідникової промисловості [20].

В ідеальному випадку, згідно з законом Вегарда, властивості бінарного твердого розчину A_xB_{1-x} (де A і B – компоненти) мають лінійно змінюватися залежно від мольної частки x [21]. Однак для ширини забороненої зони це правило працює лише приблизно. У більшості випадків залежність має нелінійний характер і описується наступною формулою:

$$E_g(x) = x \cdot E_{gA} + (1-x) \cdot E_{gB} - b \cdot x \cdot (1-x)$$

де $E_g(x)$ – ширина забороненої зони твердого розчину з мольною часткою x ; E_{gA} та E_{gB} – ширини забороненої зони чистих компонентів A та B ; x – мольна частка компонента A ; b – параметр прогину (bowing parameter), який і відповідає за нелінійність. Цей параметр завжди додатний ($b > 0$), що призводить до зменшення ширини забороненої зони порівняно з лінійною інтерполяцією.

Параметр прогину b є емпіричним і відображає фундаментальні фізичні процеси, що відбуваються в кристалічній ґратці при формуванні твердого розчину. Виділяють наступні основні причини не лінійності.

1. *Різниця в розмірах атомів.* Якщо атоми компонентів A та B мають різний атомний радіус, це створює локальні напруження в кристалічній ґратці. Ці напруження деформують ґратку та призводять до зміни міжатомних відстаней. В результаті, перекриття електронних хмар змінюється, що безпосередньо впливає на енергію валентної зони та зони провідності.

2. *Різниця в електронегативності.* Відмінності в електронегативності між атомами призводять до нерівномірного розподілу електронної густини. Це викликає локальні електричні поля та змінює потенціал в ґратці, що, в свою чергу, змінює енергетичну структуру зон.

3. *Неупорядкованість кристалу.* У твердих розчинах атоми компонентів А та В розташовані на вузлах ґратки випадковим чином. Ця випадковість порушує ідеальну періодичність кристалу, що призводить до розмиття країв зон і, як наслідок, до зміни ширини забороненої зони.

Керування шириною забороненої зони шляхом зміни хімічного складу має величезне значення для сучасної технології. Це дозволяє створювати матеріали з унікальними властивостями для різноманітних застосувань [22].

1) *Оптоелектроніка.* У таких системах, як $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ та $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, точне регулювання мольної частки x дозволяє налаштовувати довжину хвилі випромінювання та поглинання [23]. Це є основою для виробництва світлодіодів, лазерів та фотоприймачів, які працюють на конкретних довжинах хвиль, що є критичним для оптоволоконних комунікацій та спектроскопії.

2) *Сонячна енергетика.* У сонячних батареях з використанням тандемних структур (багатошарових елементів), кожен шар може мати різну ширину забороненої зони, оптимізовану для поглинання певної частини сонячного спектру. Це дозволяє ефективно використовувати весь спектр випромінювання, значно підвищуючи ККД сонячного елемента.

3) *Термоелектричні матеріали.* Ширина забороненої зони є одним з ключових параметрів для термоелектричних матеріалів, оскільки вона впливає на їх електропровідність та теплопровідність. Регулювання E_g дозволяє оптимізувати ефективність перетворення теплової енергії в електричну.

2.3. Оптичний метод визначення ширини забороненої зони.

Заборонена зона (E_g) – це енергетичний проміжок між валентною зоною та зоною провідності кристалічної речовини [24]. Її величина визначає електронні та оптичні властивості напівпровідників та діелектриків.

У твердих розчинах ширина E_g зазвичай залежить від складу та температури, що зумовлюється кількома факторами:

- зміною міжатомних відстаней при заміщенні атомів;
- впливом локальних напружень у кристалічній ґратці;

- флуктуаціями складу (особливо в неупорядкованих системах);
- електронною взаємодією атомів різної природи.

Дослідження ширини забороненої зони (E_g) та її температурної залежності у твердих розчинах є важливим для розуміння оптичних та електронних властивостей цих матеріалів [25]. Ширина забороненої зони, яка є мінімальною енергією, необхідною для переходу електрона з валентної зони в зону провідності, визначає, як матеріал поглинає світло та як він поводить себе як напівпровідник.

Найчастіше ширину забороненої зони напівпровідників визначають, аналізуючи, як матеріал поглинає світло. Для цього вимірюють залежність коефіцієнта поглинання (α) від енергії фотона ($h\nu$) в області, де починається власне поглинання [26].

Цей метод базується на теоретичних залежностях $\alpha(h\nu)$ для різних типів електронних переходів: прямих і непрямих. Спершу потрібно визначити, який тип переходу є основним у досліджуваному матеріалі. Це можна зробити, оцінивши значення коефіцієнта поглинання.

Прямі переходи. Якщо α досягає високих значень (приблизно 10^4 – 10^5 см^{-1}), це свідчить про прямі переходи. Це означає, що електрони можуть переходити з валентної зони в зону провідності без зміни свого імпульсу.

Непрямі переходи. У разі непрямих переходів значення α значно менші (приблизно 10 – 10^3 см^{-1}). Це вказує на те, що для переходу електрона необхідна взаємодія з фононом, який допомагає зберегти імпульс [27].

Після встановлення типу переходу можна використовувати відповідні математичні моделі для розрахунку ширини забороненої зони.

Якщо за попередньою оцінкою в напівпровіднику відбуваються прямі електронні переходи, для визначення ширини забороненої зони (E_g) потрібно побудувати графічну залежність $\alpha^2 = f(h\nu)$ та $\alpha^{2/3} = f(h\nu)$ і встановити, яка є лінійною.

Якщо залежність коефіцієнта поглинання (α) від енергії фотона ($h\nu$) відповідає співвідношенню $\alpha^2 \propto h\nu$, це свідчить про те, що в напівпровіднику

відбуваються прямі дозволені електронні переходи. Це означає, що електрони переходять із валентної зони в зону провідності без зміни свого імпульсу, а сам напівпровідник є прямозонним. У цьому випадку $\alpha(h\nu)$ має вигляд:

$$\alpha(h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2},$$

де A – деякий коефіцієнт, який залежить від ефективних мас носіїв заряду.

При побудові графіка для визначення ширини забороненої зони, чи то залежності $\alpha^2 = f(h\nu)$ чи $\alpha^{2/3} = f(h\nu)$, важливо враховувати лише ту частину спектральної кривої поглинання, де коефіцієнт α різко зростає [28]. Слабкі зміни α на інших ділянках спектра не мають відношення до визначення E_g і не повинні враховуватися в аналізі. Щоб знайти ширину забороненої зони (E_g), потрібно взяти прямолінійну частину графіка, де залежність α^2 від $h\nu$ є лінійною, і екстраполювати її до перетину з віссю енергій. Точка, де ця пряма перетинає вісь $h\nu$, відповідає значенню E_g (рис. 2.1). Цей метод працює, оскільки з теоретичних залежностей випливає, що коли коефіцієнт поглинання α дорівнює нулю, енергія фотона $h\nu$ стає рівною E_g . Цей метод є обґрунтованим, оскільки згідно з теоретичними моделями, поглинання починається лише при енергіях фотонів, що дорівнюють або перевищують E_g .

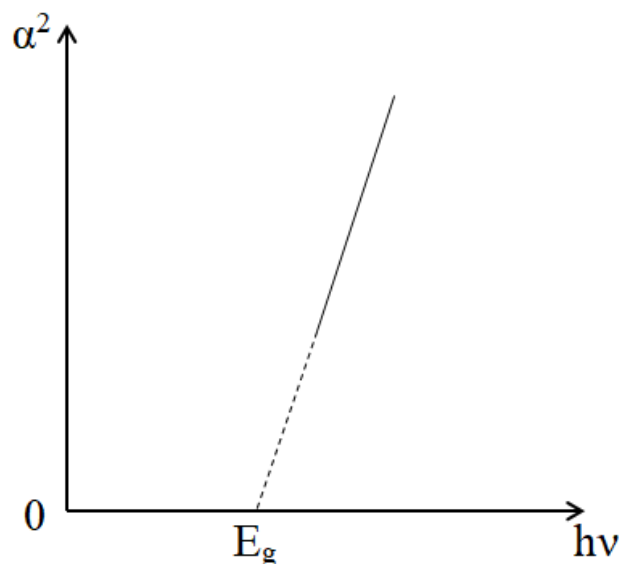


Рис. 2.1. Спектральна залежність коефіцієнта поглинання для прямих дозволених переходів електронів із валентної зони в зону провідності

Якщо при побудові графіка залежність $(\alpha h\nu)^{2/3}$ від енергії фотона $(h\nu)$ виявиться лінійною, це свідчить, що в напівпровіднику відбуваються прямі заборонені оптичні переходи. Залежність $\alpha=f(h\nu)$ у цьому випадку описується формулою:

$$\alpha(h\nu) = A'(h\nu - E_g)^{3/2},$$

де A' – деякий коефіцієнт ($A' \sim 1/h\nu$).

Для знаходження ширини забороненої зони (E_g) в цьому випадку використовується той же принцип, що й для дозволених переходів: необхідно екстраполювати прямолінійну частину графіка до перетину з віссю енергій. Точка перетину і буде шуканим значенням E_g .

Якщо за попередніми оцінками можна припустити, що в напівпровіднику відбуваються непрямі переходи, для визначення ширини забороненої зони потрібно побудувати графіки залежності $(\alpha h\nu)^{1/2}$ від $h\nu$ або $(\alpha h\nu)^{1/3}$ від $h\nu$ [29]. Відсутність лінійності на графіках $(\alpha h\nu)^2$ або $(\alpha h\nu)^{3/2}$ також є додатковим підтвердженням непрямих переходів. У напівпровідниках з непрямыми переходами при високих температурах, наприклад, кімнатній, на графіках $(\alpha h\nu)^{1/2}$ або $(\alpha h\nu)^{1/3}$ часто спостерігаються дві лінійні ділянки. Це пов'язано з тим, що перехід електрона може відбуватися двома шляхами: з поглинанням або випромінюванням фононів (рис. 2.2).

Щоб знайти ширину забороненої зони (E_g), потрібно провести прямі лінії з обох ділянок до перетину з віссю $\alpha=0$. Точки перетину дадуть вам дві енергії:

$$h\nu_1 = E_g + E_p,$$

$$h\nu_2 = E_g - E_p,$$

де E_p – це енергія фонона.

З останніх виразів знаходимо:

$$E_g = \frac{h\nu_1 + h\nu_2}{2}.$$

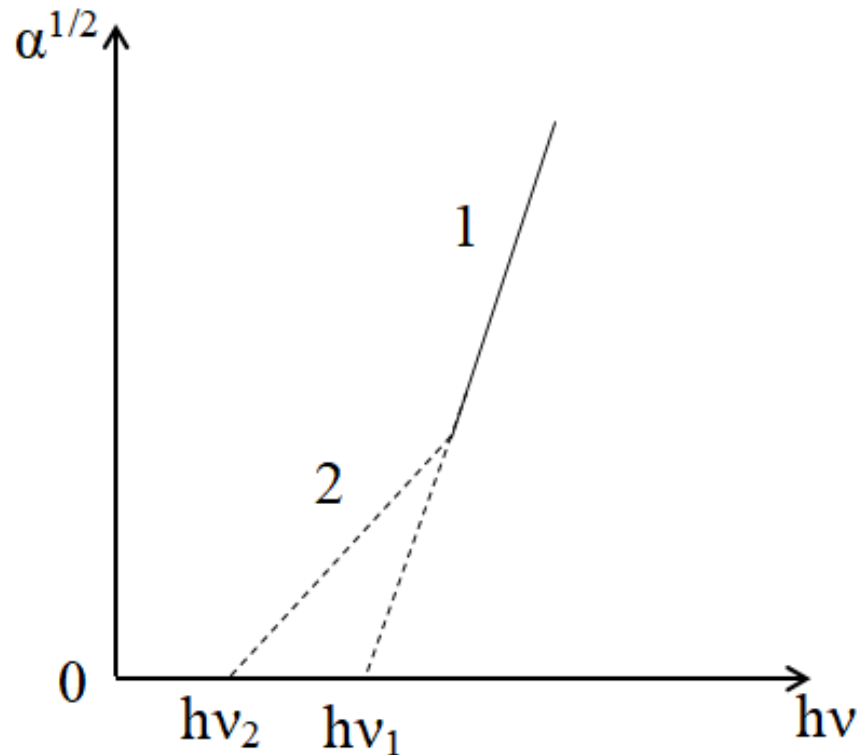


Рис. 2.2. Залежність коефіцієнта поглинання (α) від енергії фотона ($h\nu$) для непрямих дозволених переходів: переходи з випромінюванням фононів (ділянка 1); переходи з поглинанням фононів (ділянка 2).

При низьких температурах спостерігаються лише переходи з випромінюванням фононів (ділянка 1), оскільки для поглинання фононів (ділянка 2) їх недостатньо. Це означає, що для точного визначення ширини забороненої зони (E_g) при низьких температурах потрібно знати енергію фононів (E_p).

Отже, аналізуючи графік залежності коефіцієнта поглинання (α) від енергії фотонів ($h\nu$) на краю поглинання, можна отримати важливу інформацію про матеріал: тип структури енергетичних зон (прямозонний чи непрямозонний напівпровідник), ширина забороненої зони (E_g), температурна залежність E_g , якщо вимірювання проводилися при різних температурах. Ці вимірювання дозволяють повністю охарактеризувати енергетичну структуру напівпровідника [30].

2.4. Визначення ширини забороненої зони напівпровідника з температурної залежності його опору.

Найпоширенішим електричним методом для визначення ширини забороненої зони у твердих розчинах, як і в інших напівпровідниках, є аналіз температурної залежності питомої електропровідності.

Власна електропровідність напівпровідника значно залежить від температури. Зі зростанням температури збільшується концентрація власних носіїв заряду (електронів і дірок), що утворюються внаслідок теплових збуджень, тобто переходу електронів із валентної зони у зону провідності. Ця залежність описується формулою [31]:

$$\sigma_i = C \exp\left(-\frac{E_g}{2kT}\right),$$

де C – константа, що можна описати як характеристику напівпровідника, що є сталою і не змінюється при коливаннях температури. Останній вираз в координатах $\lg \sigma_i = f(1/T)$ буде мати вигляд прямої лінії:

$$\lg \sigma_i = \lg C - (E_g / 2kT) \cdot \lg e.$$

Для розрахунку ширини забороненої зони напівпровідника слід візуалізувати дані, побудувавши графік $\lg \sigma_i = f(10^3/T)$ (рис. 2.3). Ця залежність графічно виглядає як пряма, і її крутість (нахил) задається кутовим коефіцієнтом:

$$\frac{\Delta[\lg(\sigma_i)]}{\Delta\left(\frac{10^3}{T}\right)} = -\frac{\lg e}{2 \cdot 10^3 \cdot k} \cdot E_g$$

Визначивши нахил прямої, отриманої на графіку, можна обчислити ширину забороненої зони напівпровідника.

Оскільки $\frac{2 \cdot 10^3}{\lg e} \cdot k = 0,397$, то:

$$E_g = -0,397 \frac{\Delta[\lg(\Delta \sigma_i)]}{\Delta\left(\frac{10^3}{T}\right)}.$$

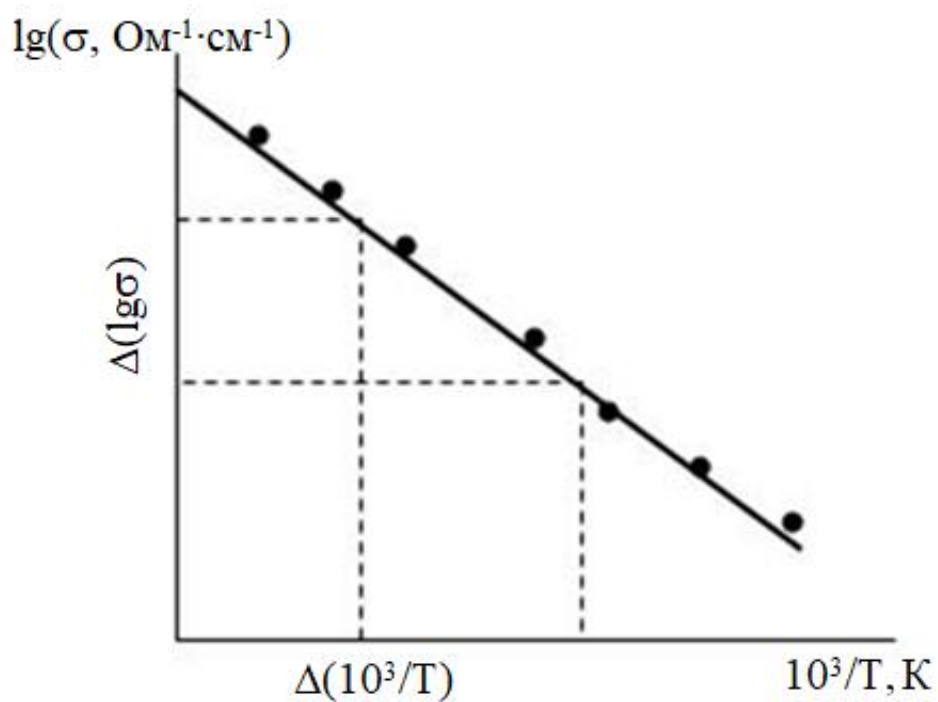


Рис. 2.3. Графік залежності електропровідності напівпровідника від температури, побудований в певних координатах $\lg \sigma_i = f(10^3/T)$.

Ширина забороненої зони залежить від температури. Таким чином, використовуючи вимірювання електропровідності в області власної провідності, остання формула дає змогу розрахувати значення E_g для температури 0 К.

РОЗДІЛ 3. СИНТЕЗ МАТЕРІАЛІВ, МЕТОДИКА ТА ТЕХНІКА ЕКСПЕРИМЕНТУ. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Синтез досліджуваних зразків.

Для синтезу досліджуваних зразків було використано метод Бріджмена-Штокбаргера. Навчальні партії масою 15 г складали з розрахункової кількості бінарних галогенідів, поміщали в ростові контейнери з кварцового скла, вакуумували, а потім паяли. Після попереднього відпалу в шахтній печі контейнери переносили до попередньо нагрітих двозонних ростових печей. Температура верхньої зони становила близько 700 К, а нижньої – 520 К. Після плавлення сплавів виконували процедуру, необхідну для формування зародкового кристала. Кристалізувалося близько 4–5 мм розплаву з подальшим рекристалізаційним відпалом протягом 50 годин. Потім розплавляли 2–3 мм затравки, і кристал поступово вирощували, повільно опускаючи (2 мм на день) ампулу в нижню піч. Градієнт температури на межі тверда речовина-розплав становив 12 К см^{-1} . Після повної кристалізації розплаву піч охолоджували зі швидкістю 5 К год^{-1} до кімнатної температури. Колір кристалів $\text{TiPb}_2\text{Br}_{5-x}\text{I}_x$ змінювався зі збільшенням вмісту йоду від жовтого до світло-коричневого. Отримані кристали були охарактеризовані за допомогою порошкової рентгенівської дифракції (XRD) та рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (XPS).

3.2. Методика дослідження спектрів поглинання.

Для оптичних вимірювань використовувалися кристали з плоскопаралельними поверхнями оптичної якості. Їх товщина становила 0,05–0,08 мм. Обробка поверхонь проводилася механічним шліфуванням з використанням алмазних паст різної зернистості.

Вимірювання спектрів поглинання світла здійснювалося за допомогою монохроматора МДР-206, який був обладнаний кремнієвим фотоприймачем.

Блок-схема установки для вимірювання оптичного поглинання представлена на рис. 3.1. Світловий потік від джерела (1) через систему конденсорів (2) спрямовувався на зразок (3). Далі промінь переривався механічним модулятором (4) і через світлофільтр (5) подавався на вхідну щілину монохроматора МДР-208 (6).

Для визначення коефіцієнта поглинання склоподібних сплавів, у спектральному діапазоні 600–1000 нм використовувався кремнієвий фотоприймач, а для діапазону 1000–2000 нм – фотоприймач на основі сульфиду свинцю (PbS) із застосуванням стандартної схеми синхронного детектування. Під час низькотемпературних досліджень зразки поміщали в кріостат.

Коефіцієнт поглинання можна розрахувати на основі закону Ламберта-Бугера. Врахувавши відбиття світла від внутрішніх та зовнішніх поверхонь зразка, формула набуває вигляду [28]:

$$I = I_0 \frac{(1-R)^2 e^{-\alpha d}}{1-R^2 e^{-2\alpha d}}. \quad (2.1)$$

Якщо d велике, то, знехтувавши членом $R^2 e^{-2\alpha d}$, одержимо:

$$I \approx I_0 (1-R)^2 e^{-\alpha d}, \quad (2.2)$$

де I – інтенсивність світла, що пройшло через зразок; I_0 – інтенсивність світла, що падає на поверхню зразка; R – коефіцієнт відбивання при нормальному падінні світла; α – коефіцієнт поглинання світла; d – товщина зразка.

Знаючи експериментально виміряні значення поглинання, відбивання та товщини зразка, коефіцієнт поглинання можна обчислити за формулою:

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)^2}{T},$$

де $T=I/I_0$ – пропускання зразка.

Якщо брати до уваги лише відбиття світла від першої поверхні, формула приймає такий вигляд:

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \ln \frac{(1-R)I_0}{I}.$$

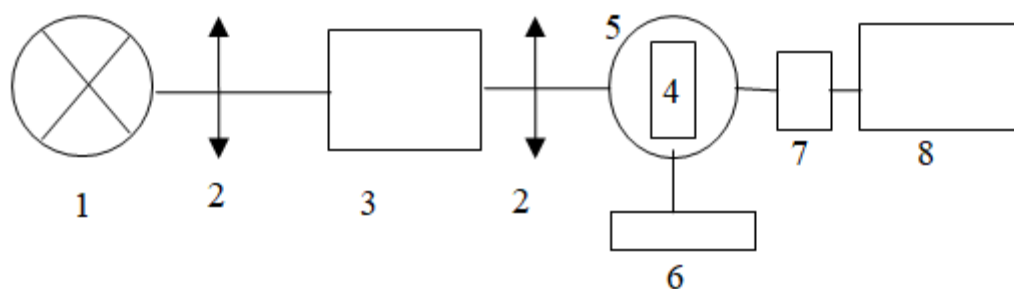


Рис. 3.1. Блок-схема установки для вимірювання оптичного поглинання:
1 – джерело світла; 2 – конденсори; 3 – монохроматор; 4 – зразок; 5 –
кріостат; 6 - терморегулятор; 7 – фотоприймач; 8 – комп’ютер.

Щоб усунути втрати світла, спричинені відбиванням, використовувався метод, що ґрунтується на вимірюванні поглинання двох зразків, які мають різну товщину (d_1 і d_2 , де $d_1 < d_2$) та однакову відбивну здатність. При цьому багаторазові відбиття не враховувалися. Тоді коефіцієнт поглинання для цих двох зразків можна визначити за такою формулою:

$$\alpha \approx \frac{1}{\Delta d} \ln \frac{I_1}{I_2}, \Delta d = d_2 - d_1.$$

Застосування цього методу супроводжується похибкою, яка головним чином залежить від співвідношення товщин зразків d_1 і d_2 . Зокрема, якщо співвідношення товщин становить 1 до 10, похибка може сягати 20%, тоді як при співвідношенні 1 до 3 вона зменшується до 10%.

3.3. Результати експериментальних досліджень.

Сполуки, до складу яких входять важкі елементи, зокрема талій і свинець, вважаються перспективними матеріалами для розробки вискоєфективних детекторів рентгенівського та гамма-випромінювання [32]. Знання температурної залежності ширини забороненої зони є критично важливим для прогнозування та оптимізації роботи оптоелектронних пристроїв (таких як світлодіоди, лазерні діоди, фотодетектори та сонячні елементи), оскільки більшість із них функціонують у широкому діапазоні температур [33].

У нашому дослідженні було проаналізовано спектри поглинання монокристалів твердих розчинів TlPb_2Br_5 – TlPb_2I_5 у температурному діапазоні 100–300 К. На рис. 3.2. показано спектральний розподіл коефіцієнта поглинання досліджуваних монокристалів при $T = 300$ К. З таблиці 3 бачимо, що ширина забороненої зони (E_g), оцінена за енергією кванта світла на краю смуги власного поглинання (при $\alpha = 350 \text{ см}^{-1}$), залежить від складу сполуки: зі зменшенням вмісту TlPb_2I_5 в розчині E_g знижується від $\sim 2,53$ еВ до 2,44 еВ при температурі, близькій до 300 К, що узгоджується з результатами [34].

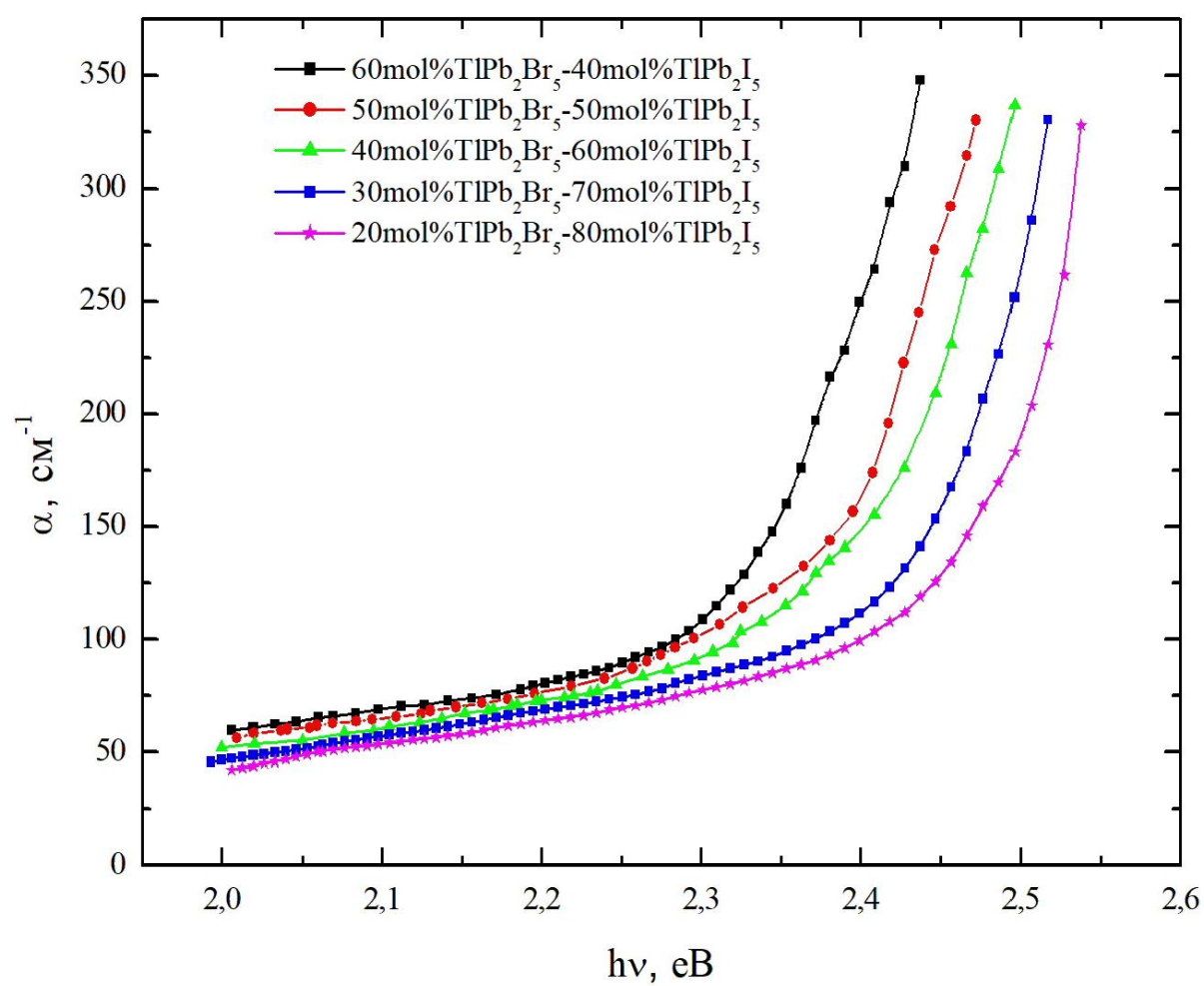


Рис. 3.2. Спектральний розподіл коефіцієнта поглинання монокристалів твердих розчинів TlPb₂Br₅ – TlPb₂I₅ при T = 300 К.

Таблиця 3.1. Температурна залежність ширини забороненої зони
монокристалів твердих розчинів TlPb_2Br_5 – TlPb_2I_5

	20mol% TlPb_2Br_5 – 80mol% TlPb_2I_5	30mol% TlPb_2Br_5 – 70mol% TlPb_2I_5	40mol% TlPb_2Br_5 – 60mol% TlPb_2I_5	50mol% TlPb_2Br_5 – 50mol% TlPb_2I_5	60mol% TlPb_2Br_5 – 40mol% TlPb_2I_5
T = 100 K	2,67	2,65	2,61	2,59	2,55
T = 150 K	2,65	2,62	2,59	2,57	2,53
T = 200 K	2,61	2,59	2,56	2,53	2,50
T = 250 K	2,59	2,57	2,53	2,50	2,47
T = 300 K	2,53	2,52	2,50	2,48	2,44

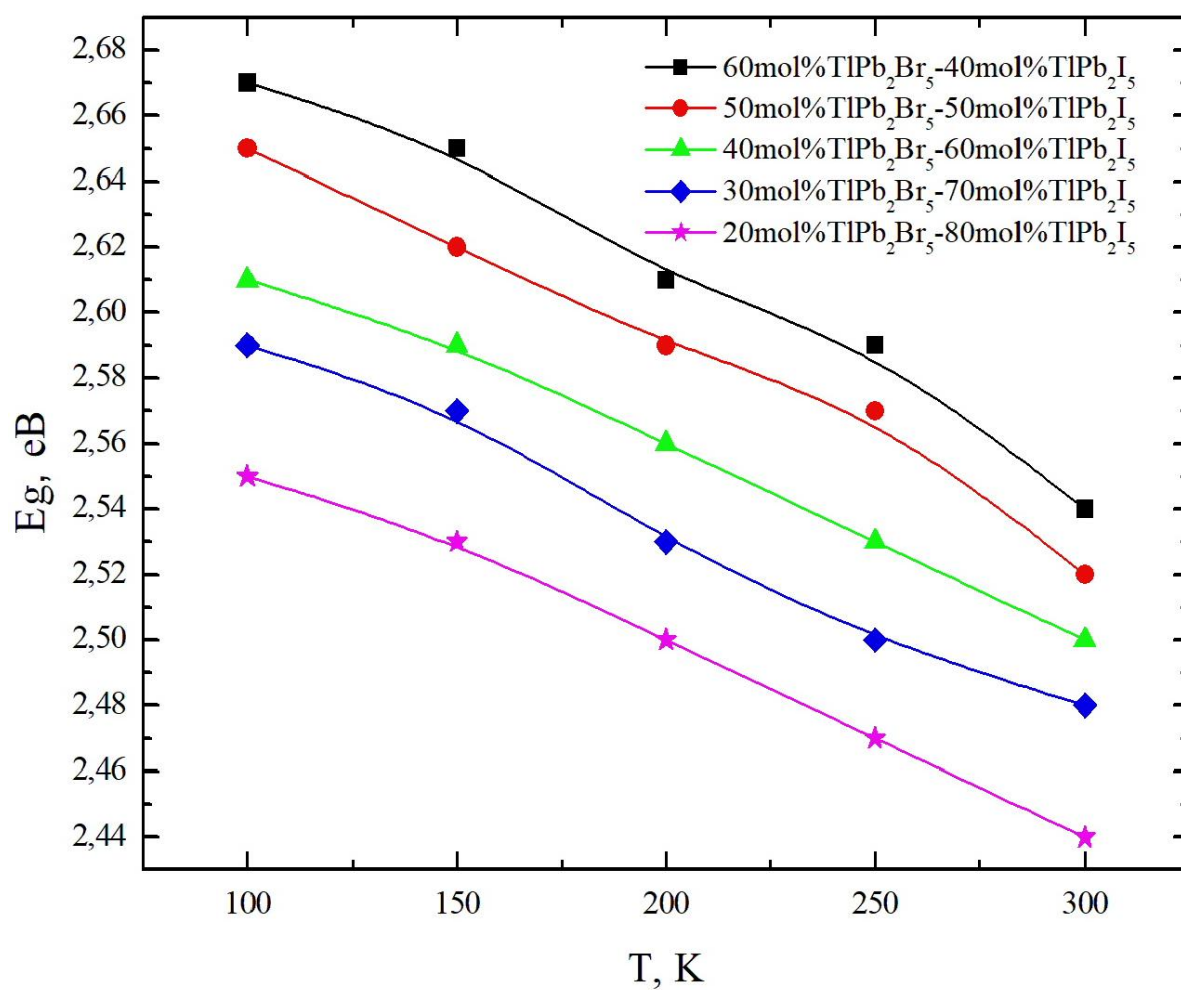


Рис. 3.3. Температурна залежність зміни ширини забороненої зони монокристалів твердих розчинів $\text{TlPb}_2\text{Br}_5 - \text{TlPb}_2\text{I}_5$.

На рис. 3.3 показано графічну залежність зміни ширини забороненої зони досліджуваних кристалів від температури.

Монокристалічні тверді розчини системи $\text{TlPb}_2\text{Br}_5 - \text{TlPb}_2\text{I}_5$ є дефектними напівпровідниками. Про це свідчить розмиття краю смуги власного поглинання, яке підпорядковується правилу Урбаха – емпіричній залежності, що описує поглинання світла в неупорядкованих системах [35]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(-\frac{E_g - h\nu}{\Delta_0}\right),$$

де α – коефіцієнт поглинання в області краю поглинання; α_0 – коефіцієнт, що залежить від якості зразка; E_g – енергетичний параметр, близький до ширини забороненої зони при 0 К; і $\Delta_0 = \frac{\partial(h\nu)}{\partial(\ln \alpha)}$ – характеристична енергія, яка визначає ступінь неупорядкованості системи.

Високі значення параметра Δ_0 (від 0,10 до 0,12 еВ), які можна порівняти з такими в аморфних речовинах, вказують на домінуючий вплив статичного безладу на структуру системи. У кристалічних матеріалах Δ_0 , очевидно, зумовлений флуктуаціями концентрації заряджених дефектів (особливо в компенсованих матеріалах). Ці флуктуації випадковим чином модулюють електричне поле, спотворюючи періодичний потенціал для електронів. Це, своєю чергою, призводить до утворення так званих «хвостів» щільності електронних станів, які прилягають до краю поглинання.

Як видно з рисунка 3.3, для температур вище 100 К ширина забороненої зони різних сполук демонструє майже лінійну залежність від температури. Зі зростанням температури ширина забороненої зони зменшується, що призводить до зсуву краю поглинання в низькоенергетичну область спектра:

$$E_g \approx E_{g77} - \beta(T - 77\text{K}),$$

де β – це температурний коефіцієнт оптичної ширини забороненої зони. Його значення становить приблизно $5,57 \cdot 10^{-4}$ еВ/К, що є близьким до значень, характерних для більшості неупорядкованих халькогенідних напівпровідників [36].

ВИСНОВКИ

У результаті виконання магістерської роботи було досягнуто поставленої мети – експериментально досліджено вплив температури на ширину забороненої зони монокристалів твердих розчинів системи $\text{TiPb}_2\text{Br}_5\text{--TiPb}_2\text{I}_5$ та встановлено закономірності її зміни. Основні результати можна узагальнити таким чином:

1. Проведено оптичні вимірювання у діапазоні температур 100–300 К для монокристалів $\text{TiPb}_2\text{Br}_5\text{--TiPb}_2\text{I}_5$ з різним вмістом компонентів.

2. Розраховано коефіцієнти поглинання та визначено ширину забороненої зони (E_g) для досліджуваних зразків у всьому температурному діапазоні.

3. Проаналізовано результати з використанням сучасних моделей енергетичної структури напівпровідників, зокрема враховано теплове розширення ґратки та електрон-фононну взаємодію як основні механізми температурної залежності E_g .

4. Досліджено вплив складу твердих розчинів на величину E_g та параметри краю поглинання. Встановлено, що розмиття краю підпорядковується правилу Урбаха, а високі значення енергії Урбаха свідчать про значний вплив статичного безладу та дефектів у кристалах.

5. Встановлено характер температурної залежності ширини забороненої зони: для всіх досліджуваних складів спостерігається її зменшення з ростом температури, причому у діапазоні вище 100 К залежність є близькою до лінійної. Розраховано температурні коефіцієнти β , що кількісно описують зміну E_g із температурою.

6. Проведено порівняння отриманих результатів із літературними даними для споріднених кристалічних систем. Показано, що закономірності поведінки досліджуваних твердих розчинів узгоджуються з загальними тенденціями для напівпровідникових матеріалів, але мають свої специфічні особливості, обумовлені структурним безладом.

Таким чином, у роботі комплексно досліджено оптичні властивості та температурну поведінку ширини забороненої зони твердих розчинів $\text{TiPb}_2\text{Br}_5\text{--}$

TlPb₂I₅. Отримані результати мають як фундаментальне значення для розуміння фізики галогенідних сполук, так і практичну цінність для прогнозування параметрів оптоелектронних пристроїв, що працюють у широкому діапазоні температур.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Piia Konstari, Katri Valkokari. *Drivers and barriers for open innovation for sustainability in a shared semiconductor infrastructure. Journal of Open Innovation: Technology, Market, and Complexity. 2024. Vol. 10, №4. P. 100395.*
2. Птащенко О. О. Фізичні основи твердотільної електроніки: Навчальний посібник. Одеса, 2011. 118 с.
3. Md Abdullah Al Humayun, AHM Zahirul Alam, Sherroz Khan, Mohamed Fareq Abdul Malek and Mohd Abdur Rashid. A comparative analysis of the effect of temperature on band-gap energy of gallium nitride and its stability beyond room temperature using bose–einstein model and varshni’s model. *IIUM Engineering Journal. 2017. Vol. 18, № 2. P. 151–157.*
4. Barbara Szpikowska-Sroka, Natalia Pawlik, Tomasz Goryczka, Ewa Pietrasik, Maria Bańczyk, Wołciech A. Pisarski. Lead fluoride β -PbF₂ nanocrystals containing Eu³⁺ and Tb³⁺ ions embedded in sol-gel materials: Thermal, structural and optical investigations. *Ceramics International. 2017. Vol. 43, № 11. P. 8424–8432.*
5. Siyuan Zhang, Ming-Chun Tang, Nhan V. Nguyen, Thomas D. Anthopoulos and Christina A. Hacker. Wide-Band-Gap Mixed-Halide 3D Perovskites: Electronic Structure and Halide SEgrEgation Investigation. *ACS Applied Electronic Materials. 2021. Vol. 3, № 5. P. A–I.*
6. Dhakshayani Y., Kalpana G. A systemic study on Thallium based 3D halide perovskite with enhanced figure of merit. *Physica Scripta. 2023. Vol. 98, № 11. P. 115527.*
7. Piasecki M., Parasyuk O. V., Pavlyuk V., Khyzhun O. Y., Kityk I. V., Myronchuk G. L., Wołciechowski K. T., Levkovets S. I., Piskach L. V., Fedorchuk A. O., Fochuk P. M., Wood V. and Yarema M. Searching for better X-ray and γ -ray photodetectors: structure–composition properties of the TlPb₂Br_{5-x}I_x quaternary system. *Mater. Adv. 2022. Vol. 3. P. 4006–4014.*
8. Khyzhun O. Y., Bekenev V. L., Denysyuk N. M., Kityk, Rakus P., Fedorchuk A. O., Danylchuk S. P., Parasyuk O. V. Single crystal growth and the electronic structure of TlPb₂Br₅. *Optical Materials. 2013. Vol. 36, №2. P. 251–258.*

9. Lei Zhang, Shichun Li. Empirical atom model of VEGard's law. *Physica B: Condensed Matter*. 2014. Vol. 434, №1. P. 38–43.
10. Іванюк Д., Кевшин А. Оптичні властивості кристалів $(\text{Tl}_2\text{GaSe}_2)_{1-x}(\text{SnSe}_2)_x$ ($X=0,05; 0,1$). *Фізика та освітні технології*. 2025. Вип. 1. С. 20–30.
11. Karem Boubaker. A physical explanation to the controversial Urbach tailing universality. *The European Physical Journal Plus*. 2011. Vol. 126, №1. P. 1–4.
12. Tatiana I. Krasnenko, Natalia A. Zaitseva, Irina V. Ivanova, Inna V. Baklanova, Rina F. Samigullina, Mary V. Rotermel. The effect of Mg introduction on structural and luminescence properties of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ phosphor. *Journal of Alloys and Compounds*. 2020. Vol. 845, №10. P. 156296.
13. K. P. O'Donnell and X. Chen. Temperature dependence of semiconductor band gaps. *Applied Physics Letters*. 1991. Vol. 58, №25. P. 2924 – 2926.
14. Yiming Zhang, Ziyu Wang, Iinyang Xi and Iiong Yang. Temperature-dependent band gaps in several semiconductors: from the role of electron–phonon renormalization. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2020. Vol. 32, №47. P. 475503.
15. McGrEgor D. S., Hermon H. Room-temperature compound semiconductor radiation detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*. 1997. Vol. 395, №1. P. 101 – 124.
16. Zhang F., He Z., Seifert C. A prototype three-dimensional position sensitive CdZnTe detector array. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 2007. Vol. 54, №4. P. 843–848.
17. Schlesinger T. E., Iames R. B. Semiconductors and Semimetals. Vol. 43. Semiconductors for Room Temperature Nuclear Detector Applications. Academic Press: New York, 1995.
18. Alexei V. Churilov, Guido Ciampi, Hadong Kima, William M. Higgins, Leonard I. Cirignano, Fred Olschner, Viktor Biteman, Mark Minchello, Kanai S. Shah TlBr and $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ crystals for γ -ray detectors. *Journal of Crystal Growth*. Vol. 312. P. 1221–1227.

19. Shah K. S., Lund I. C., Olschner F., Zhang I., Moy L. P., Squillante M. R., Moses W. W., Derenzo S. E. $\text{TlBr}_x\text{I}_{1-x}$ photodetectors for scintillation spectroscopy. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1994. Vol. 41, №6. P. 2715–2718.
20. Кашуба А. І. Концентраційна залежність ширини забороненої зони твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. *Вісник Львівського університету. Серія фізична*. 2015. Випуск 50. С. 3–9.
21. Iacob, K. T., RaI, S., Rannesh L. VEGard's Law: A Fundamental Relation or an Approximation? *Int. J. Mater. Res.* 2007. Vol.98. P. 776–779.
22. Federico Capasso. Band-Gap Engineering: From Physics and Materials to New Semiconductor Devices. *Science*. 1987. Vol. 235. P. 4785.
23. BreEger B., Wendler E., Schubert Ch., Wesch W. In situ RBS investigation of damage production during ion implantation in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ at 20 K. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*. 1999. Vol. 148, №1–4. P. 468–473.
24. Ніколайчук Г. П. Фізика напівпровідників та напівпровідникових приладів : навч. посібник. Нац. техн. ун-т «Харків. політехн. ін-т». Харків, 2020. 100 с.
25. Шарибаев, Н. Ю. Дослідження температурної залежності ширини забороненої зони Si та Ge за допомогою моделі. *Журнал фізики та інженерії поверхні*. 2017. Том 11, № 2. С. 228 – 230.
26. Поплавко Ю. М., Ільченко В. І., Воронов С. А., Якименко Ю. І. Фізичне матеріалознавство. Частина IV. Напівпровідники: Навчальний посібник. Київ, видавництво «Політехніка» Національного Технічного університету України, 2010. 342 с.
27. Вакуленко О. В., Даценко О. І. Люмінесценція напівпровідників : навчальний посібник. К. : Видавничо-поліграфічний центр "Київський університет", 2011. 223 с.
28. Мирончук Г. Л., Галян В. В., Третьак А. П. Фізика напівпровідників : методичні рекомендації до виконання лабораторних робіт. Луцьк : ПП Іванюк В.П., 2024. 56 с.

29. Савицький А. В., Бурачек В. Р. Фотопровідність напівпровідників: Навчальний посібник. Чернівці: Рута, 2002. 94 с.
30. Гаєвський О. Ю. Фотоенергетика. Частина І. Сонячна радіація і фотоелектричні модулі. Підручник. Київ : КПІ імені Ігоря Сікорського, 2023. 150 с.
31. Чебаненко А. П., Каракіс Ю. М. Фізика напівпровідників. Ч. VI. Визначення параметрів напівпровідників без участі оптичного збудження : навч.-метод. посіб. до спец. курсу лекцій «Фізика напівпровідників». Одеса; Одес. нац. ун-т ім. І. І. Мечникова, 2023. 90 с.
32. Iohnsen S., Liu Z., Peters I. A., Song I. H., Peter S. C., Malliakas C. D., Cho N. K., Iin H., Freeman A. I., Wessels B. W., Kanatzidis M. G. Thallium chalcogenide-based wide-band-gap semiconductors: TlGaSe₂ for radiation detectors. *Chemistry of Materials*. 2011. Vol. 23, № 12. P. 3120–3128.
33. Mannino G., Deretzis I., Smecca E., La Magna, A., Alberti, A. Ceratti, D., Cahen D. Temperature-Dependent Optical Band Gap in CsPbBr₃, MAPbBr₃, and FAPbBr₃ Single Crystals. *The Journal of Physical Chemistry Letters*. 2020. Vol. 11, № 7. P. 2490–2496.
34. Masaru Ikedo, Masafumi Watari, Fumikazu Tateishi, and Hiromasa Ishiwatari Preparation and characteristics of the TlBr-Tl₂O fiber for a high power CO₂ laser beam. *Journal of Applied Physics*. 1986. Vol. 60. P. 3035.
35. Pogodin A. I., Shender I. O., Pop M. M., Filep M. I., Malakhovska T. O., Kokhan O. P., Izai V. Yu., Mariychuk R. Particularities of optical behavior of Ag₈SiS₆ single crystal. *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. 2024. V. 27, № 3. P. 280-286.
36. Shah K. S., Lund I. C., Olschner F., Zhang I., Moy L. P., Squillante M. R., Moses W. W., Derenzo S. E. TlBr_xI_{1-x} photodetectors for scintillation spectroscopy. *IEEE Transactions on Nuclear Science*. 1994. V. 41, № 6. P. 2715–2718.

Анотація

У магістерській роботі досліджено температурну залежність ширини забороненої зони монокристалів твердих розчинів системи $\text{TlPb}_2\text{Br}_5\text{--TlPb}_2\text{I}_5$. Проведено синтез зразків методом Бріджмена-Штокбаргера та виконано комплекс оптичних вимірювань у діапазоні температур 100–300 К. Встановлено закономірності зміни ширини забороненої зони залежно від складу та температури, розраховано температурний коефіцієнт β , а також проаналізовано вплив заміщення галогенів на енергетичні параметри кристалів. Отримані результати мають наукове і практичне значення для створення нових оптоелектронних матеріалів з прогнозованими характеристиками для застосування у фотодетекторах, лазерних та нелінійно-оптичних пристроях.

Ключові слова: напівпровідники, тверді розчини, ширина забороненої зони, температурна залежність, $\text{TlPb}_2\text{Br}_5\text{--TlPb}_2\text{I}_5$, оптичні властивості, оптоелектроніка.

Abstract

This master's thesis investigates the temperature dependence of the band gap width in single crystals of $\text{TlPb}_2\text{Br}_5\text{--TlPb}_2\text{I}_5$ solid solutions. The samples were synthesized using the Bridgman–Stockbarger method, and a set of optical measurements was performed in the temperature range of 100–300 K. The regularities of band gap variation with respect to both composition and temperature were established, the temperature coefficient β was calculated, and the influence of halogen substitution on the electronic parameters of the crystals was analyzed. The obtained results provide both scientific and practical value for the development of novel optoelectronic materials with predictable properties, applicable in photodetectors, laser systems, and nonlinear optical devices.

Keywords: semiconductors, solid solutions, band gap, temperature dependence, $\text{TlPb}_2\text{Br}_5\text{--TlPb}_2\text{I}_5$, optical properties, optoelectronics.