

Теплові властивості твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$

А.І. Кашуба*, А.В. Франів, В.А. Франів

Львівський національний університет імені Івана Франка, вул. Кирила і Мефодія, 8, 79005 Львів, Україна

(Одержано 28.09.2017, у відредагованій формі – 23.10.2017, опубліковано online 24.02.2018)

Повідомляємо про результати попередньої термічної характеристики твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ для концентрацій індієвої компоненти $x = 0.5; 0.8$. За кімнатної температури кристали володіють орторомбічною шаруватою структурою групи D_{2h}^{17} (*Cmcm*). Вперше вивчено особливості температурної поведінки твердих розчинів заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ на основі диференціального термічного аналізу. Висловлюються припущення про причини виникнення аномальних ділянок залежності $\Delta U(T)$ в області високих температур. Розглядається можливість нано- та мікро- структурних утворень в твердому розчині заміщення $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$.

Ключові слова: Твердий розчин заміщення, Шарувата структура, Структурні перетворення, Аномальні ділянки, Диференціальний термічний аналіз.

DOI: 10.21272/jnep.10(1).01013

PACS number: 81.70.Pg

1. ВСТУП

Тверді розчини заміщення (ТРЗ) напівпровідникових кристалів привертають інтерес дослідників як перспективні матеріали для напівпровідникової техніки, квантової електроніки, нелінійної оптики, голографії та ін. У них реалізується можливість плавної контрольованої зміни енергетичних параметрів (ширини забороненої зони E_g), механічних, фотоелектричних характеристик, а також спектральної області рекомбінаційного випромінювання. Ці особливості роблять можливим створення на їх основі чутливих у видимій і ближній інфрачервоній (ІЧ) області спектра фотоприймачів, нелінійно-оптичних перетворювачів, сенсорів іонізаційного випромінювання та інших пристроїв [1-6].

Серед синтезованих останнім часом нових змішаних напівпровідників групи $A^{III}B^{VII}$ є трикомпонентна система $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ кристали якої представляють собою неперервний ряд твердих розчинів заміщення [1, 7]. Вони володіють шаруватою структурою і на відміну від типових шаруватих кристалів груп $A^I B^{VII}$ та $A^{III}B^{VI}$ (PbI_2 , CdI_2 , HgI_2 , GaSe , InSe) в яких ван-дер-ваальсівські щільності сформовані аніонами у цих ТРЗ найближчими сусідами в області слабого хімічного зв'язку є катіони індію і талію.

Потрібно також відзначити, що в одній із компонент ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$, а саме бінарному йодиді талію при температурі $T > 442$ К ($p = 10^5$ Па) було встановлено існування фазового переходу з шаруватої орторомбічної D_{2h} структури в кубічну O_h симетрію (структурний тип CsCl) [8]. Натомість про наявність структурних перетворень в бінарному йодиді індію не повідомлялось.

Перспективність досліджуваних сполук обумовлена їхнім практичним застосуванням в якості робочих елементів детекторів іонізаційного випромінювання та оптичних модулаторів CO_2 - лазера. Тобто це матеріали з керованими фізичними параметрами є перспективними для оптоелектроніки та нелінійної оптики.

Нами раніше повідомлялось про синтез ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$, структурні, зонно-енергетичні та оптичні

властивості та механічні властивості [1, 7, 9]. В роботі [1] проводились дослідження температурної поведінки спектрів двоприменезаломлення (ДПЗ). Було встановлено наявність температурного гістерезису, що вказує на можливі структурні перетворення в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$. Дослідження температурної поведінки відносного лінійного розширення підтвердили присутність структурних перетворень в діапазоні температури 430-500 К.

З метою підтвердження та з'ясування причини виникнення структурних перетворень в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ приводяться результати досліджень диференціального термічного аналізу (ДТА). Вперше, за відомістю авторів, проведено дослідження термічної характеристики ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($x = 0.5; 0.8$).

2. МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕННЯ

Синтезували ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($x = 0.5; 0.8$) проводився із бінарних монокристалічних сполук TlI і InI (98,9 %), узятих в еквімолярних співвідношеннях. Сполуки, які попередньою очисткою було доведено до високого ступеня чистоти, поміщали до кварцової ампули з діаметром 12-18 мм і відкачували її за допомогою форвакуумної помпи з пасткою до тисків 10^{-3} мм. рт. ст. Температуру підтримували вищою за температуру плавлення найбільш високотемпературної компоненти ($T \sim 723$ К) протягом однієї доби [7]. Кристали вирощували за методом Бріджмена-Стокбаргера з ампули у вертикальній печі з градієнтом температури $1^\circ\text{C}/\text{мм}$. У процесі росту ампулу опускали крізь зону кристалізації із швидкістю 3 мм/год. Ріст відбувався протягом 48 годин.

X- структурні дослідження здійснювались на спектральному комплексі STOE Transmission Diffractometer System STADI P при кімнатній температурі $T \sim 297$ К [7, 10-13]. Зразками для досліджень були порошки, одержані внаслідок розтирання монокристалів $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($x = 0.5; 0.8$) в агатовій ступці.

Для з'ясування наявності змін у структурі криста-

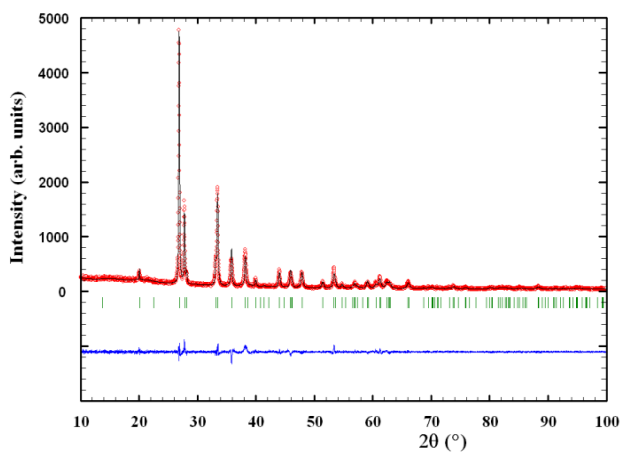
* AndriyKashuba07@gmail.com

лів внаслідок температурних змін виконували калориметричні дослідження за стандартним методом ДТА. Дослідження було проведено на базі апаратного ДТА-комплексу СТАРТ 1600 у міжфакультетській науково-навчальній лабораторії рентгеноструктурного аналізу Львівського національного університету імені Івана Франка. Температурний інтервал вимірювання становив від 300 К до 560 К.

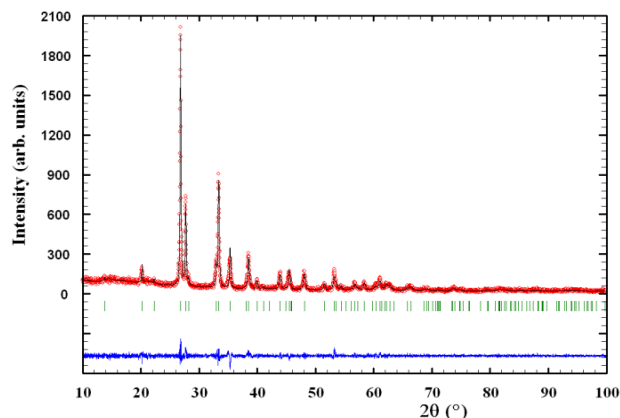
3. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

У роботі [7] було представлено результати структурних досліджень ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$. Вказується, що формування безперервного твердого розчину заміщення між InI і TlI можливе оскільки обидва з'єднання (InI та низькотемпературна модифікація TlI) є ізоструктурними. Заміна атомів In на більші атоми Tl призводить до збільшення параметрів комірки в кристаллографічних b та c напрямках та зменшення в напрямку a , з загальним збільшенням об'єму елементарної комірки. Однак відзначається, що протилежна залежність має місце для діапазону значень $x = 0.4-0.6$ (тобто зразки структурно впорядковуються), тому важливо простежити чи дана особливість матиме прояв на присутність структурних перетворень.

На рисунку 1 представлено дифрактограми ново-



а



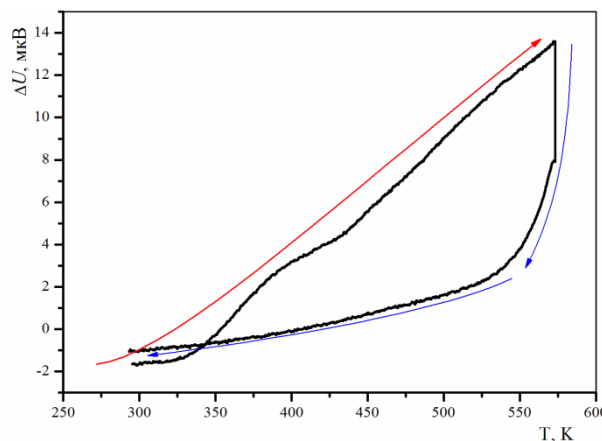
б

Рис. 1 - Експериментально одержані дифрактограми для зразків ТРЗ $In_{0.8}Tl_{0.2}I$ (а) та $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ (б)

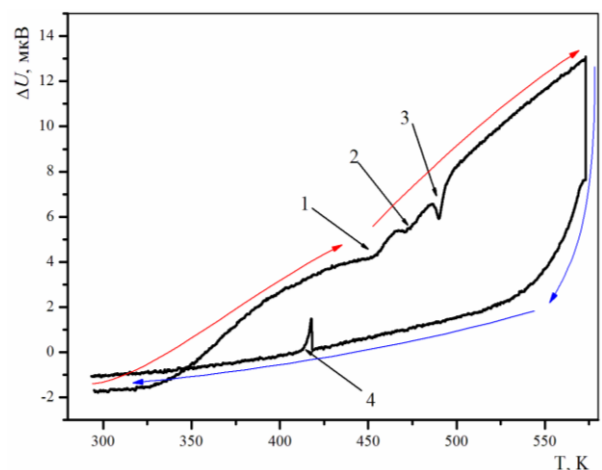
синтезованих зразків ТРЗ $In_{0.8}Tl_{0.2}I$ (а) та $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ (б). Деякі структурні дані та параметри для ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ ($0.3 \leq x \leq 1$ з кроком зміни $x = 0.1$) представлено в роботі [7].

Для підтвердження припущення про присутність структурних перетворень в ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ було проведено калориметричні дослідження. Даний експеримент повинен дати якісні та кількісні свідчення про температурні зміни термодинамічних функцій речовини, а тому обґрунтувати або спростувати факт наявності фазових трансформацій у досліджуваних зразках.

Термічні дослідження зразків кристалів ТРЗ $In_xTl_{1-x}I$ ($x = 0.5; 0.8$) було здійснено за допомогою методики ДТА. Діапазон досліджень простягався від кімнатної температури (~ 300 К) до температури 560 К, з кроком зміни $dT/dt \approx 5$ К/хв. На рисунку 2 наведено температурні залежності відносного сигналу ДТА $\Delta U(T)$ для кристалів $In_{0.8}Tl_{0.2}I$ (а) та $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ (б).



а



б

Рис. 2 – Температурні залежності відносного сигналу ДТА $\Delta U(T)$ для ТРЗ $In_{0.8}Tl_{0.2}I$ (а) та $In_{0.5}Tl_{0.5}I$ (б) в області високих температур: стрілки вказують на режими нагрівання та охолодження

Для кристалів $In_{0.8}Tl_{0.2}I$ процеси вбирання або поглинання теплоти фактично відсутні в діапазоні температур вищих за кімнатну. Проте, на кривій нагрі-

вання $\Delta U(T)$ для $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$ маємо чотири виразних аномальних ділянок, одна з яких спостерігається при охолодженні.

Перша аномальна ділянка для ТРЗ $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$, яка припадає на діапазон температур 442.5 – 461.7 К (таблиця 1), відповідає ендотермічному процесові з "ентальпією" - 3.44 мкВ*с/мг, розрахованою нами як площа над "від'ємним піком" кривої $\Delta U(T)$. Наступна аномальна ділянка спостерігається в діапазоні температур 472.4 – 480.9 К з $\Delta H = -1.01$ мкВ*с/мг. Нарешті, третя аномальна ділянка, яка відповідає процесу нагрівання, спостерігається за температури 489 – 494.3 К з $\Delta H = -1.43$ мкВ*с/мг. Наявність трьох аномальних ділянок свідчить про можливість структурного перетворення першого роду в ТРЗ $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$ та вказує на той факт, що в зразках існують проміжні структурні перетворення. Результат даного дослідження, за температурним діапазоном, підтверджує, доповнює та уточнює результати дослідження представлені в роботі [1].

Аномальні ділянки можуть бути пов'язаним із частковим розупорядкуванням структури високотемпературної фази, що означатиме наявність ендотермічного процесу при нагріванні. Натомість, при охолодженні ТРЗ $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$ спостерігається одна аномальна ділянка за температури 422.8 – 420 К та $\Delta H = 1.09$ мкВ*с/мг.

Таблиця 1 – Параметри аномальних ділянок на кривій нагрівання $\Delta U(T)$ для ТРЗ $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$.

| № | T_{onset} , К | $T_{\text{off-set}}$, К | t_{onset} , хв. | t_{offset} , хв. | ΔU_{max} , мкВ | ΔH , мкВ*с/мг |
|---|------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|-------------------------------|-----------------------|
| 1 | 442.5 | 461.7 | 28 | 32 | 4.288 | - 3.44 |
| 2 | 472.4 | 480.9 | 35 | 37 | 5.460 | - 1.01 |
| 3 | 489 | 494.3 | 39 | 40 | 5.935 | - 1.43 |
| 4 | 422.8 | 420 | 97 | 97 | 1.493 | 1.09 |

Тепловые свойства твердотельных растворов замещения $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$

А.И. Кашуба, А.В. Франив, В.А. Франив

Львовский национальный университет имени Ивана Франко, ул. Кирилла и Мефодия, 8, 79005 Львов, Украина

Сообщаем о результатах предварительной термической характеристики твердых растворов замещения $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ для концентраций индиевой компоненты $x = 0.5; 0.8$. При комнатной температуре кристаллы обладают орторомбической слоистой структурой группы D_{2h}^{17} (C_{mc}). Впервые изучены особенности влияния температуры на твердые растворы замещения $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ на основе дифференциального термического анализа. Высказываются предположения о причинах возникновения аномальных участков зависимости $\Delta U(T)$ в области высоких температур. Рассматривается возможность нано- и микро- структурных образований в твердом растворе замещения $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$.

Ключевые слова: Твердый раствор замещения, Слоистая структура, Структурные преобразования, Аномальные участки, Дифференциальный термический анализ.

Thermal Properties of $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ Solid State Solutions

A.I. Kashuba, A.V. Franiv, V.A. Franiv

Franko National University of Lviv, 8, Kyrylo and Mephody St., 79005 Lviv, Ukraine

The results of the previous thermal characterization of $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ solid state solutions for the concentrations of the indium component $x = 0.5; 0.8$ are present. The crystals have an orthorhombic layer structure of the group D_{2h}^{17} (C_{mc}) at room temperature. The temperature behavior of $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ solid state solutions

Порівнюючи результати дослідження ДТА та відносного лінійного розширення для ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ спостерігаємо добре узгодження результатів експериментальних досліджень, що підтверджує присутність структурних перетворень першого роду в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ для концентрації талієвої компоненти в межах $x = 0.4$ до 0.6 включно, однак при малій концентрації талієвої компоненти структурних перетворень не спостерігається. Можна припустити, що наявність структурних перетворень в ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($x = 0.4 - 0.6$) обумовлена структурним упорядкуванням кристалічної решітки [7].

Оскільки при температурі порядку 442 К в ТП спостерігається фазовий перехід з D_{2h} симетрії в O_h [8], то природно припустити, що причину виникнення структурних перетворень в ТРЗ $\text{In}_{0.5}\text{Tl}_{0.5}\text{I}$ є утворення нано- і мікрокристалів ТП в матриці InI . А наявність трьох аномальних ділянок може бути обумовлена проміжними перетвореннями симетрії в талієвій компоненті. Остаточо стверджувати, які саме розміри кристалів ТП (нано чи мікро) утворюються, є проблематично.

Отже, при високих температурах ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($x = 0.4 - 0.6$) можна розглядати, як матрицю низької (C_{mc}) симетрії із включеннями нано-, мікро- кристалічних ділянок високої симетрії (O_h).

4. ВИСНОВКИ

Проведено синтез ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($x = 0.5; 0.8$) методом Бріджмена-Стокбаргера та встановлено, що вони володіють шаруватою структурою та кристалізуються в просторовій групі симетрії C_{mc} .

На основі диференціального термічного аналізу встановлено, що ТРЗ $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ ($x > 0.7$) з малою концентрацією ТП компоненти було встановлено відсутність структурних перетворень.

were studied on the basis of differential thermal analysis. Assumptions are made about the causes of the occurrence of abnormal dependence regions $\Delta U(T)$ in the region of high temperatures. The possibility of nano- and micro- structures formations in of $\text{In}_x\text{Tl}_{1-x}\text{I}$ solid state solutions is considered.

Keywords: Solid state solutions, Layered structure, Structural transformations, Anomalous regions, Differential thermal analysis.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРЫ

1. A.V. Franiv, V.Y. Stadnyk, A.I. Kashuba, R.S. Brezvin, O.V. Bovgira, A.V. Futei, *Opt. Spectroscopy* **123** No 1, 177 (2017).
2. Zhao-Peng Xu, Yong-Zhen Wang, Wei Zhang, Qian Wang, and Guo-Qing Wu, *Acta Phys. Sin.* **63**, 147102 (2014).
3. M. Yoshida, N. Ohno, M. Fuita, Y. Nakai, K.J. Nakamura, *Soc. Jpn.* **52**, 1108 (1983).
4. K.S. Shah, J.C. Lund, F. Olschner, J. Zhang, L.P. Moy, M.R. Squillante, W.W. Moses, S.E. Derenzo, *IEEE T. Nuc. Sci.* **41**, 2715 (1994).
5. A.V. Churilov, G. Ciampi, H. Kima, W.M. Higgins, L.J. Cirignano, F. Olschner, V. Biteman, M. Minchello, K.S. Shah, *J. Cryst. Growth* **312**, 1221 (2010).
6. Zhang Wei, Xu Zhao-Peng, Wang Hai-Yan, Chen Fei-Hong, He Chang, *Acta Phys. Sin.* **62**, 243101 (2013).
7. A.I. Kashuba, S.V. Apunevych, *J. Nano.- Electron. Phys.* **8** No 1, 01010 (2016).
8. R.P. Lowndes, C.H. Perry, *J. Chem. Phys.* **58**, 271 (1973).
9. A.I. Kashuba, A.V. Franiv, O.V. Bovgyra, R.S. Brezvin, *Funct. Mater.* **24** No 1, 26 (2017).
10. STOE & Cie GmbH, WinXPOW 3.03, *Powder Diffraction Software Package* (Darmstadt: Germany: 2010).
11. SRM 640b: *Silicon Powder 2 θ /d-Spacing Standard for X-ray Diffraction* (National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD: 1987).
12. SRM 676: *Alumina Internal Standard for Quantitative Analysis by X-ray Powder Diffraction* (National Institute of Standards and Technology, U.S. Department of Commerce: Gaithersburg, MD: 2005).
13. I. Semkiv, H. Ilchuk, M. Pawlowski, V. Kusnezh, *Opto-Electron. Rev.* **25** No 1, 37 (2017).