

УДК 544.013:(546.683+546.81+546.221+546.23)

¹Погодін А.І., м.н.с.; ²Кохан О.П., к.х.н., доц.; ¹Сабов В.І., н.с.;
¹Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; ¹Філеп М.Й., к.х.н., н.с.;
³Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.; ²Переш Є.Ю., д.х.н., проф.

ОСОБЛИВОСТІ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТАЛІЙ (I) ОРТОТІОАРСЕНАТУ ДЛЯ ВИКОРИСТАННЯ В АКУСТООПТИЧНИХ ПРИСТРОЯХ

¹НДІ Фізики і хімії твердого тіла

²Кафедра неорганічної хімії

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,
вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000, e-mail: frics@mail.ru

³Інститут електронної фізики НАН України,
вул. Університетська 21, м. Ужгород, 88017

Клас тернарних халькогенідів типу $\text{Ti}_3\text{V}^{\text{VI}}\text{S}_4$ привертає все більш пильну увагу у зв'язку з можливістю створення на їх основі високоефективних акустооптичних пристроїв [1]. Відомо, що саме тернарні халькогенідні кристали Ti_3AsS_4 на сьогоднішній день є унікальними сполуками, які застосовуються у якості робочих елементів акустооптичних фільтрів в інфрачервоній області спектру. Монокристали тернарних халькогенідів талію Ti_3AsSe_3 , Ti_3AsS_4 , Ti_3PSe_4 , Ti_3VS_4 , TiGaSe_2 , TiGaS_2 , TiInSe_2 , Ti_3TaS_4 і Ti_3TaSe_4 , не дивлячись на унікальні акустооптичні властивості в інфрачервоному діапазоні спектру, досліджені недостатньо. Окремі з них, наприклад, Ti_3AsS_4 можуть знайти застосування в акустооптичних пристроях, завдяки високому оптичному пропусканню, низьким акустичним втратам при високих частотах, хорошим хімічним і механічним властивостями [1-8].

Дана робота присвячена розробці технологічних умов вирощування монокристалів талій (I) ортотіоарсенату для можливого їх застосування як акустооптичного матеріалу в інфрачервоній області спектру.

Науковою основою для вибору методу вирощування монокристалів є знання діаграми стану відповідної системи, в якій утворюється дана сполука. Вивчення характеру взаємодії у системах за участю халькогенідів талію та відповідні діаграми стану описані у роботах [2, 5-7]. Методами

диференціального термічного (ДТА), рентгенівського фазового (РФА) аналізами та дослідженням мікроструктури вивчено характер взаємодії у системі $\text{Ti}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_5$ в інтервалі концентрацій 0-50 мол.% As_2S_5 . На підставі отриманих даних авторами [5] побудовано діаграму стану в цьому інтервалі, згідно якої сполука Ti_3AsS_4 плавиться конгруентно при 698 К, що добре узгоджується з даними [2]. Перетин гілок кристалізації Ti_2S і Ti_3AsS_4 (евтектична точка) відповідає складу 15 мол.% As_2S_5 і температурі 600 К. Встановлено, що в Ti_3AsS_4 розчиняється до 3 мол.% As_2S_5 при температурі 543 К. Із збільшенням вмісту As_2S_5 взаємодія ускладнюється з переходом у склоподібний стан. Відомо, що талій (I) ортотіоарсенат Ti_3AsS_4 кристалізується у ромбічній сингонії, структурний тип K_3PS_4 , просторова група Pnma , число формульних одиниць на комірку – 4, параметри елементарної комірки: $a=8,894 \text{ \AA}$, $b=10,855 \text{ \AA}$, $c=9,079 \text{ \AA}$ [9].

Враховуючи характер та температуру плавлення тернарної сполуки, вирощування монокристалів здійснювали методом спрямованої кристалізації із розплаву (метод Бріджмена-Стокбаргера) [10]. Ростова піч складається з двох незалежних зон – верхньої «гарячої» та нижньої «холодної», що дозволяло змінювати аксіальний температурний градієнт у необхідних межах та проводити відпал у найбільш сприятливих температурних умовах (рис.1). Контроль та

регулювання температури здійснювали за допомогою програмованого регулятора температури РИФ-101 з точністю до $\pm 0,5$ К. Вибір градієнту температури у зоні росту здійснювали зміною конфігурації намотки термоелемента та регулюванням зазору між зонами. Для переміщення фронту кристалізації використовується спеціальний механізм, який дає можливість варіювати швидкість переміщення у широкому інтервалі. При цьому використовується варіант переміщення ростового контейнера відносно нерухомої печі. Використання двозонної печі та механічного переміщення границі розділу кристал-розплав через ростову зону (зону температурного градієнта) забезпечує направлену кристалізацію розплаву. Наявність зони відпалу при певній температурі дозволяє зняти термічні і механічні напруги у монокристалі, викликані температурним градієнтом та механічною взаємодією кристала з стінками ростового контейнера.

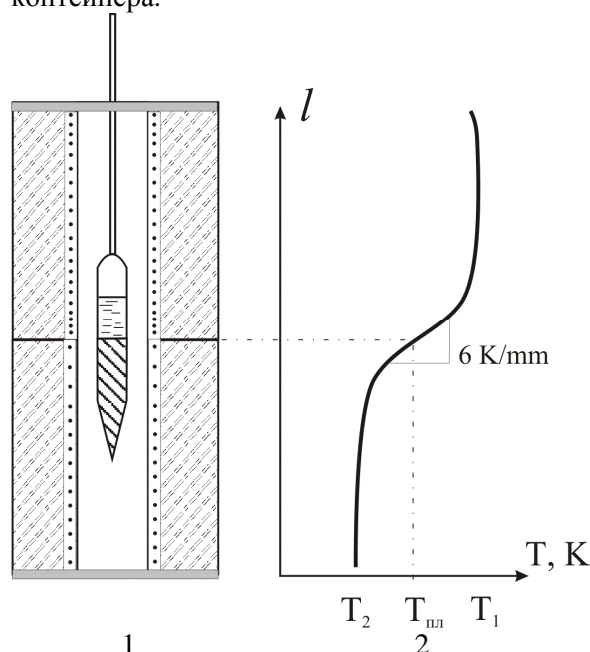


Рис. 1. Схема ростової установки (1 – двозонна піч з ампулою, 2 – розподіл температури у печі).

Специфікою модифікованої методики вирощування монокристалів талій (I) ортогіоарсенату методом спрямованої кристалізації із розплаву є те, що синтез Tl_3AsS_4 здійснювали однотемпературним методом у підготовлених ростових кварцових ампулах спеціальної конфігурації, використовуючи при цьому вібраційне

перемішування, щоб уникнути забруднення шихти при її подрібненні та переважанні у ростову ампулу. У якості вихідних речовин використовували прості речовини з вмістом не менше 99.999 % основного компонента: талій марки ТІ-000, арсен ОСЧ 21-5, сірку ОСЧ 16-4. Арсен та сірку додатково очищали шляхом неодноразової вакуумної дистиляції. Оксидну плівку з талію знімали механічним шляхом.

Підбір технологічних режимів синтезу здійснювали на основі фізико-хімічних властивостей елементарних, бінарних та тернарного компонентів. На першій стадії синтезу проходить максимальне зв'язування сірки (температура 703 ± 5 К, швидкість нагрівання 40–50 К/год, витримка 24 год). Подальше нагрівання до 773 ± 5 К проводили з швидкістю ~ 50 К/год. При максимальній температурі (773 ± 5 К) зразки витримували 48 год. На цій стадії відбувається утворення тернарного талій (I) ортогіоарсенату. Пониження температури до кімнатної здійснювали з швидкістю 100 К/год.

Ідентифікацію Tl_3AsS_4 здійснювали методами ДТА та РФА. На термограмі спостерігали один чітко виражений ендотермічний ефект при температурі 700 ± 5 К, що добре узгоджується з літературними даними [2]. Співставлення експериментальної та літературної дифрактограм показало їх ідентичність.

Вирощуванню оптично якісних значних за розмірами монокристалів талій (I) ортогіоарсенату з мінімальними термічними напругами та дефектами, передувало експериментальне встановлення оптимального аксіального градієнту температури та необхідної швидкості переміщення фронту кристалізації, підбір форми ростового контейнера (рис. 2), часу відпалу та швидкості охолодження до кімнатної температури.

Встановлено, що для одержання оптично якісних монокристалів сполуки Tl_3AsS_4 з мінімальними термічними напругами та дефектами, оптимальний температурний градієнт в зоні кристалізації складає 6 К/мм (рис.1). Краще зародження і ріст монокристалів проходив при використанні кварцових ампул конусної конфігурації з наявністю капілярної частини (рис. 2).

Для вирощування монокристалів за методом Бріджмена кварцову ампулу спеціальної конфігурації з вихідною шихтою поміщали у верхню «гарячу» зону ростової печі, де шихту розплавляли і гомогенізували протягом 2-3 діб. Потім здійснювали переміщення ампули таким чином, щоб закристалізувати 2-4 мм розплаву в конусній або грушовидній частині ростової ампули з наступним рекристалізаційним відпалом протягом 3-5 діб (з метою одержання монокристалічного зародка) і починали процес нарощування монокристалу шляхом переміщення фронту кристалізації. З метою зняття термічних напружень в зоні кристалізації проводили відпал протягом 72-96 годин. Далі здійснювали повільне охолодження до кімнатної температури з швидкістю 3-5 К/год.



Рис. 2. Ампула для вирощування монокристалів Tl_3AsS_4 .

Задовільні результати одержані при переміщенні фронту кристалізації із швидкістю 0,09-0,36 мм/год, стабілізації температури $\pm 0,5$ К і градієнті температури в зоні кристалізації 5-6 К/мм. Збільшення швидкості вирощування призводить до утворення блочних кристалів.

Таким чином, одержано монокристали Tl_3AsS_4 діаметром 25-30 мм і довжиною 40-70 мм, світло-червоного кольору без тріщин та інших неоднорідностей (рис. 3).



Рис. 3. Загальний вигляд монокристалу Tl_3AsS_4 .

Всі отримані монокристали Tl_3AsS_4 володіють доброю спайністю і порівняно легко сколюються вздовж природної грані 010 (рис. 4).



Рис. 4. Монокристал Tl_3AsS_4 (на зламі).

Монокристалічність зразків встановлювали методом Лауе та візуальним спостереженням (раковистий злом) (рис 4). Рентгенографічним методом встановлено належність Tl_3AsS_4 до ромбічної сингонії з періодом ґратки: $a=8.85$, $b=10.86$ і $c=9.18$ Å, просторова група $R\bar{3}m$, густина (рент.) = 6.18 г/см³, що добре узгоджується з літературними даними [9].

З орієнтованих рентгенівським методом монокристалів виготовляли зразки для подальших акустооптичних досліджень. Для цього з орієнтованої булі вирізали заготовки з відповідною орієнтацією. Проводили їх шліфовку (мікропорошки М40, М28, М20) а потім полірували на алмазній пасті АСМ (різної зернистості). Загальний вигляд отриманих зразків зображено на рис. 5.

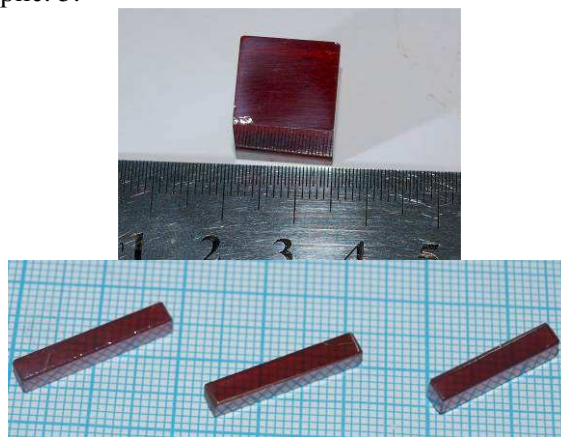


Рис. 5. Зовнішній вигляд окремих елементів для акустооптичних досліджень.

Таким чином, проведена оптимізація технологічних умов вирощування кристалів

талій (I) ортоіоарсенату. На основі отриманих результатів вирощені монокристали Tl_3AsS_4 стехіометричного складу, світло-червоного кольору без тріщин та інших неоднорідностей, з яких виготовлено орієнтовані зразки для акустооптичних досліджень.

Список використаних джерел

1. Martynyuk-Lototska I., Kushnirevych M., Zapeka B., Krupych O., Kokhan O., Pogodin A., Peresh E., Mys O., and Vlokh R. Acoustic anisotropy of acoustooptic Tl_3AsS_4 crystals. *Applied Optics*. 2015, 54(6), 1302-1308.
2. Roland G.W., Gottlieb M., Feichtner I.D. Optoacoustic properties of thallium arsenic, Tl_3AsS_4 . *Appl. Phys. Lett.* 1972, 21(2), 52-54.
3. Головей М.И., Роман И.Ю., Некрасова И.М., Ворошилов Ю.В. Синтез и выращивание монокристаллов Tl_3AsS_4 . В сб.: Химия и физика халькогенидов. Киев: *Наукова думка*, 1977. С. 40-41.
4. Gottlieb M., Isaacs T.J., Feichtner I.D., Roland G. W. Acousto-optic properties of some chalcogenide crystals. *J. Appl. Phys.* 1974, 45(12), 5145-5151.

5. Olexeyuk I.D., Babidorich P.I., Rez I.S., Voroshilov Yu.V. Preparation and some properties of thallium orthoioarsenate single crystals. *Kristall und Technik*. 1978, В.13(4), 409-412.
6. Роман И.Ю., Головей М.И., Некрасова И.М и др. Диаграмма состояния системы $Tl_2S-As_2S_5$ и некоторые свойства Tl_3AsS_4 . В сб.: Химия и технология фосфидов и фосфорсодержащих сплавов. Киев: *Наукова думка*, 1979. С. 146-152.
7. Роман И.Ю. Синтез и выращивание монокристаллов соединений типа $Tl_3B^V S_4^{VI}$ – новых материалов для оптоэлектроники. В сб.: Монокристаллы, их получение и свойства. Харьков, 1982. С. 107-110.
8. Стефанович В.А., Герасименко В.С., Ворошилов Ю.В. и др. Оптические фононы в кристаллах Tl_3AsS_4 . ФТТ. 1979, 21(3), 843-846.
9. Wilson J.R., Sen Gupta P.K., Robinson P.D., Criddle A.J. Fangite, Tl_3AsS_4 , a new thallium arsenic sulfosalt from the Mercur Au deposit, Utah, and revised optical data for gillulyite. *Amer. Mineralogist*. 1993, 78, 1096-1103.
10. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. Л.: *Недра*, 1977. С. 600.

Стаття надійшла до редакції: 11.09.2015.

THE SPECIFICS OF THALLIUM (I) ORTOTIOARSENAT CRYSTAL GROWTH FOR USE IN ACOUSTO-OPTIC DEVICES

**Pogodin A.I., Kokhan A.P., Sabov V.I.,
Malakhovska T.O., Filep M.J., Solomon A.M., Peresh E.Yu.**

Optimization of crystal growth conditions by directed crystallization from the melt of thallium (I) orthoioarsenat has been carried out. Based on the results Tl_3AsS_4 light red without cracks and other irregularities single crystals of stoichiometric composition were grown. The samples for further acousto-optic research with different orientation were manufactured from X-ray oriented single crystals Tl_3AsS_4 .