

УДК 546:541.12

ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ТЕМПЕРАТУРИ ПЛАВЛЕННЯ ТА ШИРИНИ ЗАБОРОНЕНОЇ ЗОНИ СПОЛУК Tl_6XY_4 І Tl_5Se_2Y (X – S, Se, Te; Y- Cl, Br, I) ІЗ СЕРЕДНІМ ЗАРЯДОМ ЯДЕР

Габорець Н.Й., Переш Є.Ю., Сабов М.Ю., Сідей В.І., Кун Г.В.

*Ужгородський національний університет, НДІ фізики і хімії твердого тіла
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46*

Фазові рівноваги у системах $Tl_2S(Se)$ – $TlCl(Br,I)$ та проміжні сполуки, що у них утворюються, були предметом систематичних досліджень науковців впродовж кількох років і описані в роботах [1-6].

Встановлено, що у зазначених системах утворюються сполуки двох типів – Tl_6XY_4 та Tl_5Se_2Y (X – S, Se, Te; Y- Cl, Br, I) [1-4]. Кристалічна структура сполук Tl_6XY_4 базується на основі структури ТІІ (тип $CsCl$), у якій 1/5 частина атомів Талію і галогенів регулярно заміщена молекулами Tl_2S . Для сполук Tl_5Se_2Br і Tl_5Se_2I характерний упорядкований варіант кристалічної структури In_5Bi_3 , ізотипний структурі Cs_5Bi_3 . Така кристалічна структура сформована шарами, до яких входять ланцюги галогеніду талію.

У ряді робіт [8-10] наведені дані про одержання монокристалів сполук Tl_6XY_4 , Tl_5Se_2Y (X – S, Se, Te; Y- Cl, Br, I) та твердих розчинів на їх основі. Досліджено фізико-хімічні, електрохімічні та фізичні властивості отриманих кристалів. Показано, що сполуки Tl_6XY_4 та тверді розчини на їх основі відносяться до високоомних, а Tl_5Se_2Y та тверді розчини за їх участю – до низькоомних напівпровідників. Всі отримані зразки є фоточутливими. Найбільшою фоточутливістю володіють кристали Tl_6SI_4 ($I_{\phi}/I_{\tau}=10^5$), Tl_6SeI_4 ($I_{св}/I_{\tau} = 10^3$) та тверді розчини, що утворюються між ними (Таблиця 1).

Аналіз наведених у літературі фізико-хімічних характеристик показує, що, незважаючи на один і той же тип кристалічної структури, ізоструктурність сполук одного і того ж типу, наприклад, $Tl_6SCl_4(Br_4,I_4)(I)$ або $Tl_5Se_2Cl(Br,I)$ (II), при замінах $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ чітка закономірність у змінах температур плавлення або перитектичного перетворення відсутня. У той час як для переважної більшості відомих однотипних складних сполук при ізовалентних замінах такі закономірності спостерігаються (за виключенням випадків, коли до складу сполук входять хімічні елементи, для яких характерна вторинна періодичність).

Виникає також питання про характер утворення сполук Tl_6SCl_4 та Tl_6SBr_4 , оскільки оптично якісні монокристали зазначених сполук вирощували методом Бріджмена із шихти стехіометричного складу, а за літературними даними вони, при відповідних температурах, перитектично розкладаються.

З огляду на вищесказане у даній роботі зроблена спроба аналізу закономірностей зміни деяких властивостей зазначених вище типів сполук у взаємозв'язку із середніми значеннями зарядів ядер складових елементів та природою хімічного зв'язку в них, що, на нашу думку, дає можливість уточнення (або прогнозування.) деяких параметрів.

Таблиця 1.

Середні значення зарядів ядер ($Z_{\text{сер.}}$), деякі властивості сполук $\text{Tl}_6\text{SCl}_4(\text{Br}_4, \text{I}_4)$, $\text{Tl}_6\text{S}(\text{Se})\text{I}_4$, $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Cl}(\text{Br}, \text{I})$ та твердих розчинів на їх основі.

Сполука або твердий розчин	$T_{\text{пл}}$, К або $T_{\text{перит.}}$, К	$Z_{\text{сер.}}$	ΔE , eВ ($\pm 10\%$)	$I_{\text{св.}}/I_{\text{т.}}$	ρ , Ом·см (298 К)
Tl_6SCl_4	683(пер.)	127	2,30	10^2	$2 \cdot 10^{12}$
Tl_6SBr_4	700(пер.)**; 696**	143	2,18	10^2	$4 \cdot 10^{14}$
Tl_6SI_4	715[1]; 707	160	2,0	10^5	$1 \cdot 10^{11}$
Tl_6SI_4	715[1]; 707	160	2,0	10^5	$1 \cdot 10^{11}$
Tl_6SeI_4	695[2]	165	1,70	10^3	$7 \cdot 10^{11}$
Tl_6TeI_4	693**	169	1,67**	-	-
$\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Cl}^*$	725[3]; 766**	152	-	-	-
$\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}$	745[3]	157	-	-	$1,3 \cdot 10^4$
$\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{I}$	720[3]	163	-	-	$4,6 \cdot 10^4$
$\text{Tl}_5\text{Te}_2\text{I}$ (синтект.)	790[4]; 685-688**	175	-	-	-
$\text{Tl}_6\text{S}_{0,91}\text{Se}_{0,09}\text{I}_4^{***}$	710	114	1,91	$3,6 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^{13}$
$\text{Tl}_6\text{S}_{0,80}\text{Se}_{0,20}\text{I}_4^{***}$	707	115	1,87	$3,2 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^{13}$
$\text{Tl}_6\text{S}_{0,62}\text{Se}_{0,38}\text{I}_4^{***}$	704	116	1,82	$2,5 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^{13}$
$\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}_{0,87}\text{I}_{0,13}^{***}$	740	140	-	-	$0,9 \cdot 10^3$
$\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}_{0,70}\text{I}_{0,30}^{***}$	732	141	-	-	$1,8 \cdot 10^3$
$\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Br}_{0,48}\text{I}_{0,52}^{***}$	727	142	-	-	$2,0 \cdot 10^3$

* - гіпотетична сполука, яка ще не одержана;

** - прогнозовані показники;

*** - склад вихідної шихти, із якої вирощували монокристали твердих розчинів.

Фізико-хімічні, фізичні та інші параметри твердотільних речовин визначають їх найважливіші властивості. До таких характеристик можна віднести температуру плавлення (або перитектичного утворення), ентальпію та ентропію плавлення, наявність або відсутність поліморфних перетворень, електропровідність, ширину забороненої зони і ряд інших. Всі вони, у свою чергу, залежать від природи хімічного зв'язку. Достовірні відомості, наприклад, про температуру плавлення (або перитектичного утворення) сполук, температуру поліморфного перетворення, дають можливість із наукової точки зору підійти до вибору методів та встановлення технологічних умов вирощування їх монокристалів, що є важливим для комплексного дослідження властивостей отриманих зразків. Дані про ширину забороненої зони (ΔE) напівпровідникових

сполук мають значний теоретичний та практичний інтерес, як для фізики, так і для хімії твердого тіла, оскільки дозволяють охарактеризувати найважливіші властивості напівпровідника.

Відомо, що у складних твердотільних напівпровідникових сполуках співіснують три складові хімічного зв'язку: ковалентна, іонна та металічна. Їх співвідношення визначає властивості напівпровідникових матеріалів. Із збільшенням, наприклад, іонної компоненти хімічного зв'язку збільшується ступінь асиметрії електронної густини, зміщення її до аніоноутворювача, що супроводжується збільшенням різниці між максимумом і мінімумом періодичного потенціалу у полі кристалу. Ширина забороненої зони прямо пропорційна цій різниці, внаслідок чого із збільшенням частки іонного зв'язку ΔE збільшується. Збільшення металічної компоненти хімічного зв'язку завжди супроводжується зменшенням ΔE .

Разом з тим, характер хімічного зв'язку залежить від середнього заряду ядер атомів ($Z_{\text{сер.}}$), із яких утворюється дана сполука. Є відповідна залежність між типом хімічного зв'язку і температурою плавлення сполук. Виходячи з цього, слід очікувати певної кореляції між ΔE , значеннями температури плавлення ($T_{\text{пл.}}$) і середнім зарядом ядер ($Z_{\text{сер.}}$) хімічних сполук.

Така кореляція була встановлена для елементарних напівпровідників IV-ої групи, а також сполук типу $A^{\text{III}}B^{\text{V}}$ і $A^{\text{II}}B^{\text{VI}}$ [11,12], $A^{\text{III}}B^{\text{VII}}$ і $A_2^{\text{III}}B_3^{\text{VI}}$ [13]. Взаємозв'язок між фізико-хімічними параметрами напівпровідників описаний також і в роботі [14].

Розглянемо закономірності зміни деяких властивостей сполук типу (I) і (II) при ізовалентних замінах $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ та $\text{S} \rightarrow \text{Se}$.

Насамперед спробуємо дати оцінку природи хімічного зв'язку в сполуках I і II шляхом співставлення розрахункових міжатомних відстаней (за сумами іонних та ковалентних радіусів складових компонентів зв'язку, наприклад, для зв'язків $\text{Tl-S}(\text{Se})$, $\text{Tl-Cl}(\text{Br,I})$, які формують відповідні тернарні сполуки), та експериментально одержаними результатами кристалохімічних досліджень (Таблиця 2). Аналіз таблиці показує, що для сполук типу (I) міжатомні відстані $\text{Tl-Cl}(\text{Br,I})$ і $\text{Tl-S}(\text{Se,Te})$ ближчі до суми іонних радіусів відповідних елементів, тобто їх можна віднести до сполук з переважно іонним типом хімічного зв'язку (металічно-ковалентно-іонні).

Таблиця 2.

Значення міжатомних відстаней (Å) та суми іонних або ковалентних радіусів відповідних елементів

Tl₆SnCl₄	Tl - Cl (розрахункові)		Tl - S (розрахункові)	
	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.
	2,47	3,17	2,5	3,18
	Tl - Cl (експер.):3,19-3,31		Tl - S (експер.):2,79-2,92	
Tl₆SBr₄	Tl - Br (розрахункові)		Tl - S (розрахункові)	
	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.
	2,65	3,32	2,5	3,18
	Tl - Br (експер.):3,30-3,32		Tl - S (експер.):2,84-2,96	
Tl₆SnI₄	Tl - I (розрахункові)		Tl - S (розрахункові)	
	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.
	2,84	3,56	2,5	3,18
	Tl - I (експер.):3,46-3,47		Tl - S (експер.):2,87-3,01	
Tl₅Se₂Cl	Tl - Cl (розрахункові)		Tl - Se (розрахункові)	
	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.
	2,47	3,17	2,65	3,29
	Tl - Cl(експер.):3,30-3,32		Tl - Se (експер.):3,00-3,25	
Tl₅Se₂Br	Tl - Br (розрахункові)		Tl - Se (розрахункові)	
	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.
	2,65	3,32	2,65	3,29
	Tl - Br(експер.):3,30-3,32		Tl - Se (експер.):3,01-3,23	
Tl₅Se₂I	Tl - I (розрахункові)		Tl - Se (розрахункові)	
	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.	Σ ков.рад.	Σ іон.рад.
	2,84	3,56	2,65	3,29
	Tl - I(експер.):3,37-3,64		Tl - Se (експер.):3,04-3,25	

Міжатомні відстані сполук (II), зокрема, $\text{Tl-Cl}(\text{Br,I})$ і $\text{Tl-S}(\text{Se,Te})$ теж ближчі до суми іонних радіусів, але для останніх у меншій мірі. Вочевидь, що зв'язки Tl-

$\text{S}(\text{Se,Te})$ містять більшу компоненту ковалентної складової зв'язку, ніж аналогічні зв'язки у сполуках типу (I).

Відмітимо також, що при замінах $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ іонна складова хімічного зв'язку для сполук (I) повинна збільшуватися, оскільки зменшується різниця у значеннях експериментально одержаних значень міжатомних відстаней $\text{Tl-S}(\text{Se}, \text{Te})$ та сумами відповідних іонних радіусів. Водночас, виходячи із цих же міркувань, у вказаному напрямку для сполук (II) повинна збільшуватися ковалентна складова, оскільки зазначена вище різниця при замінах $\text{Cl} \rightarrow \text{Br} \rightarrow \text{I}$ зростає.

Беручи до уваги взаємозв'язок між температурою плавлення (або перитектичного розкладу), шириною забороненої зони та деяких інших параметрів із середнім значенням заряду ядер складових компонентів хімічних сполук, нами побудовано відповідні графічні залежності для сполук типу (I) і (II), які наведено на **Рис.1,2**.

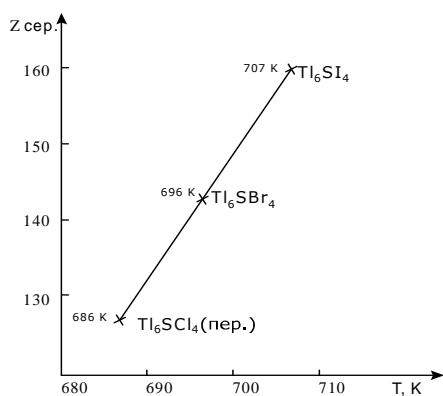


Рис.1. Залежність середнього заряду ядер від температури плавлення (або перитектичного розкладу) для сполук $\text{Tl}_6\text{SCl}_4(\text{Br}_4, \text{I}_4)$.

Для цього використано як одержані нами, так і літературні дані про температуру плавлення (або перитектичного розкладу) та значення ширини забороненої зони сполук, які розглядаються. Слід, однак, зауважити, що якщо використовувати літературні показники температури плавлення (або перитектичного розкладу), то залежність їх зміни для сполук $\text{Tl}_6\text{SCl}_4(\text{Br}_4, \text{I}_4)$ в координатах температура плавлення (або перитектичного розкладу) – середнє значення суми заряду ядер елементів ($Z_{\text{сер.}}$) не є прямолінійною, оскільки $Z_{\text{сер.}}$ для сполук $\text{Tl}_6\text{SCl}_4(\text{Br}_4, \text{I}_4)$ змінюється закономірно

(127,143, 160 відповідно), а температури плавлення (Tl_6SI_4) та перитектичного утворення (Tl_6SBr_4) майже однакові (за різними даними – 712 і 715K (Tl_6SBr_4) та 707 і 715K(Tl_6SI_4)). Виходячи із цього, нами для побудови графічної залежності $T, \text{K} - Z_{\text{сер.}}$ сполук (I) використано найбільш достовірні, на нашу думку, літературні значення температури перитектичного розкладу Tl_6SCl_4 (683K) та температури плавлення Tl_6SI_4 (за різними джерелами 707 і 715K), а температуру перитектичного розкладу сполуки Tl_6SBr_4 визначено шляхом відповідної екстраполяції (**Рис.1**). Так, за цими даними одержано значення температури перитектичного розкладу (або плавлення) для сполуки Tl_6SBr_4 , що складає $\sim 696\text{K}$.

Із графічної залежності $Z_{\text{сер.}}$ – температура плавлення сполук(I) шляхом екстраполяції визначено також температуру плавлення (або перитектики) сполуки $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Cl}$ (**Рис.2**), яка за нашою оцінкою складає $\sim 766\text{K}$ (за літературними даними [3] температура перитектики 725 K).

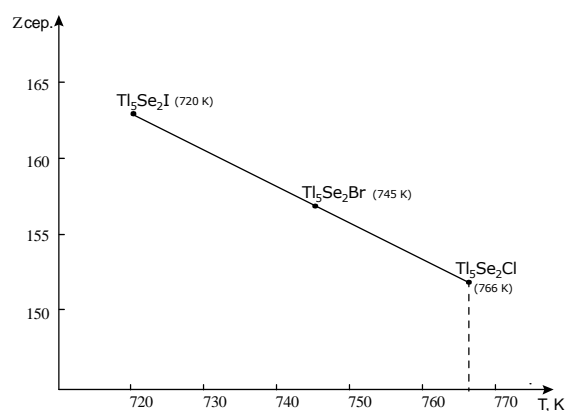


Рис.2. Залежність середнього заряду ядер від температури плавлення (або перитектичного розкладу) для сполук $\text{Tl}_5\text{Se}_2\text{Cl}(\text{Br}, \text{I})$.

Аналогічно прогнозується температура плавлення (або перитектики) для ще не одержаної сполуки Tl_6TeI_4 ($\sim 685\text{-}688\text{K}$) (**Рис.3**).

У свою чергу, враховуючи залежність температури плавлення (або перитектики) і ширини забороненої зони (ΔE), побудовані відповідні графічні залежності для сполук $\text{Tl}_6\text{S}(\text{Se})\text{I}_4$ і $\text{Tl}_6\text{SCl}_4(\text{Br}_4, \text{I}_4)$, які наведені на (**Рис.3,4**).

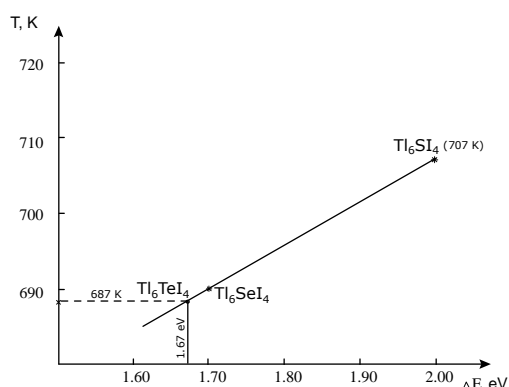


Рис.3. Графічна залежність температури плавлення (або перитектики) із шириною забороненої зони (ΔE) для сполук Tl₆S(Se,Te)I₄.

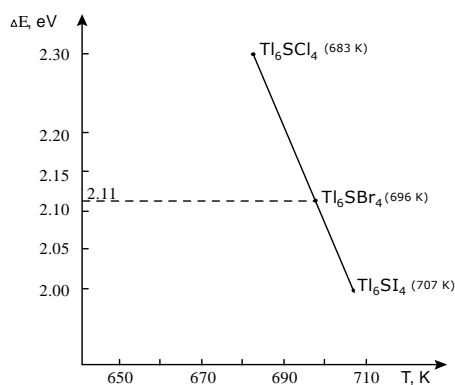


Рис.4. Графічна залежність температури плавлення (або перитектики) із шириною забороненої зони (ΔE) для сполук Tl₆SBr₄(Br₄,I₄).

Із цих рисунків випливає, що за відповідною екстраполяцією ширина забороненої зони сполуки Tl₆SBr₄ знаходиться у межах 2,11-2,15 eV (Рис.4). Прогнозується також значення ΔE для Tl₆TeI₄ ~ 1,67eV (Рис.3).

Прямолінійні залежності температури плавлення від середнього значення суми ядер складових елементів спостерігається і для твердих розчинів у системах Tl₆SI₄ - Tl₆SeI₄ та Tl₅Se₂Br - Tl₅Se₂I (Рис.5,6). Склад вихідної шихти, із якої одержували монокристали твердих розчинів, наведено у Таблиці 1.

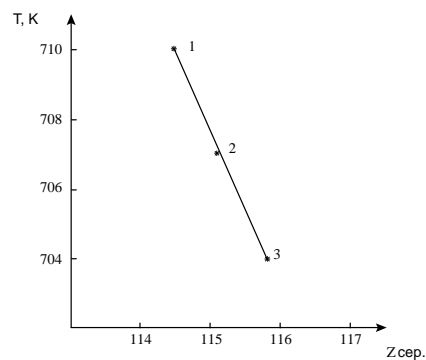


Рис.5. Залежність температури плавлення від середнього значення суми ядер для твердих розчинів у системах Tl₆SI₄ - Tl₆SeI₄.

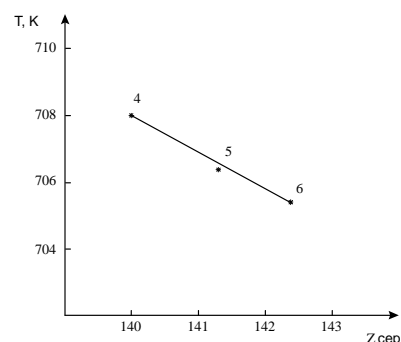


Рис.6. Залежність температури плавлення від середнього значення суми ядер для твердих розчинів у системах Tl₅Se₂Br - Tl₅Se₂I.

Отже, наведені графічні залежності та їх аналіз показали на певну закономірність у змінах температури плавлення (або перитектики) та ширини забороненої зони тернарних сполук при ізовалентних замінах Cl→Br→I або S→Se→Te. Для сполук Tl₆SBr₄(Br₄,I₄) температура плавлення (або перитектики) у зазначеному напрямку зростає, що є, на нашу думку, наслідком зростання від хлор - до йодвмісних сполук типу (I) іонної складової хімічного зв'язку (що відмічалось вище). У цьому ж напрямку для цих сполук зростають і значення ширини забороненої зони.

Водночас, для сполук типу (II) при зазначених переходах температура плавлення (або перитектика) зменшується, що, мабуть, слід пов'язувати із специфікою кристалічної структури цих сполук та зростанням при замінах Cl→Br→I металічної складової хімічного зв'язку.

Література

1. Blachnik R., Dreisbach H.A. Tl_6X_4S - ein neuer Chalkogenhalogenid typ in Thalliumsulfid-Thalliumhalogenid-Systemen // Z. Naturforsch.- 1981.- B.36. - S.1500-1503.
2. Blachnik R., Dreisbach H.A., J.Relzl. The Thallous Chalcogenides Tl_6X_4Y ($X = Cl, Br, I$; $Y = S, Se$) // Mat.Res.Bull. - 1984. - Vol.19, №5. - P.599-605.
3. Blachnik R., Dreisbach H.A. Phase Relations in the $TlX - Tl_2Se$ Systems ($X=Cl,Br,I$) and the Crystal Structure of Tl_5Se_2I // J. of Solid State Chemistry. - 1984.- Vol.52. - P.53-60.
4. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Корнийчук О.И., Цигика В.В., Петрушова О.В., Киш З.З., Семрад Е.Е. Фазовые равновесия у системах $Tl_2S(Se,Te) - TlI$ и $TlSe - TlCl(Br,I)$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1993. - Т.29, № 3. - С.406-409.
5. Габорець Н.Й., Барчій І.Є., Цигика В.В. Фізико-хімічна взаємодія у квазібінарних системах $TlCl(Br)-Tl_2S$ // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія. - 2002. - Вип.8. - С.47-51.
6. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Цигика В.В., Корнийчук О.И., Янцо Е.А. Области гомогенности и свойства монокристаллов соединений Tl_6SI_4 , $Tl_5Se_2Br(I)$ // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. - 1991. - Т.27, №10. - С.2079-2083.
7. Сабов М.Ю., Переш Е.Ю., Барчій І.Є. Фазові рівноваги в системах $Tl_5Se_2Br - Tl_5Se_2I$ та $Tl_6SI_4 - Tl_6SeI_4$ // Науковий вісник УжДУ. Серія хімія. - 1997. - Вип.2. - С.26-27.
8. Сабов М.Ю., Трачук Л.Г., Переш Е.Ю., Пуга П.П., Черешня В.М., Цигика В.В. Одержання та властивості монокристалів галогенхалькогенідів типу Tl_6XI_4 ($X=S, Se$). // Науковий вісник УжДУ. Серія хімія. - 1998. - Вип.3. - С.15-17.
9. Габорець Н.Й., Переш Є.Ю., Стасюк Ю.М., Барчій І.Є., Цигика В.В., Галаговець І.В., Сідей В.І. Одержання та властивості монокристалів твердих розчинів $Tl_5Se_2Br_{1-x}I_x$ ($x<1$). // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія хімія - 2001р. – Вип.9. - С.70-73.
10. Габорець Н.Й., Переш Є.Ю., Сідей В.І., Цигика В.В., Галаговець І.В. Одержання та властивості монокристалів твердих розчинів $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$ ($x<1$). // Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Хімія. 2009р. – Вип.22. - С.83-86.
11. Сирота Н.Н. Фізико-хімічна природа фаз перемінного состава. Минск: Наука и техника. - 1970. - 272 с.
12. Регаль А.Р., Глазов В.М. Физические свойства электронных расплавов. М: Наука, 1980. - 295 с.
13. Кязым-заде А.Н., Джахангирова С.А., Гасанова Л.Г., Салманов В.М.// Неорганические материалы. - 19923. - т.29. -№ 4. - с.578-579.
14. Ормонт Б.Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. - М: Высшая школа. - 1982. – 528 с.

CORRELATION OF MELTING POINT AND BANDGAP OF Tl_6XY_4 AND Tl_5Se_2Y ($X - S, Se, Te$; $Y- Cl, Br, I$) COMPOUNDS FROM THE MEAN VALUE OF SUM OF NUCLEAR CHARGES

Haborets N.J., Peresh E.Yu., Sabov M.Yu., Sidey V.I., Kun A.V.

This study presents some regularity in changes of melting (or perytekyty) and bandgap of Tl_6XY_4 and Tl_5Se_2Y ternary compounds from $Cl \rightarrow Br \rightarrow I$ or $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ isovalent substitutions. The linear dependence of the melting temperature from the mean value of sum of nuclear charges of components of solid solutions in $Tl_6SI_4 - Tl_6SeI_4$ and $Tl_5Se_2Br - Tl_5Se_2I$ systems was observed.