

УДК 546.541.12.017

ОДЕРЖАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$ ($x < 1$)

Габорець Н.Й., Переш Є.Ю., Сідей В.І., Цигика В.В., Галаговець І.В.

Ужгородський національний університет

Однією із традицій кафедри неорганічної хімії Ужгородського національного університету є дослідження талійвмісних систем на предмет одержання монокристалів сполук та вивчення їх властивостей. Крім цього видається цікавим одержання ряду монокристалів твердих розчинів на основі сполук, що плавляться конгруентно, та дослідження закономірностей у зміні їх властивостей. Не стали виключенням і системи $Tl_2Se - TlCl(Br, I)$, які досліджені у всьому концентраційному інтервалі [1-3]. Як зазначалося у роботі [4], найбільш характерним для них є утворення сполук типу Tl_5Se_2X ($X = Cl, Br, I$), Tl_6SeI_4 та $Tl_6SI_4(Br_4, Cl_4)$. Чотири з них, а саме: Tl_6SeI_4 , Tl_6SI_4 , $Tl_5Se_2Br(I)$, плавляться конгруентно, причому дослідження фазової діаграми в області існування

Tl_6SeI_4 показало на зміщення температурного максимуму від стехіометрії в бік Tl_2S . Тернарні сполуки талію (Tl_6SI_4 , Tl_6SeI_4) привертають увагу дослідників високими показниками фоточутливості.

Сполуки Tl_6SeI_4 та Tl_6SI_4 є ізоструктурними. Їх кристалічна ґратка базується на структурі одного з вихідних компонентів - TlI (тип $CsCl$), у якій 1/5 частина атомів Талію і Йоду регулярно заміщена молекулами Tl_2S [6,7]. Основним структурним мотивом сполук $Tl_6S(Se)X_4$ є тетрагонально деформовані псевдокубічні координаційні октаедри $[S(Se)Tl_6]$, оточені атомами галогену. (**Рис. 1**).

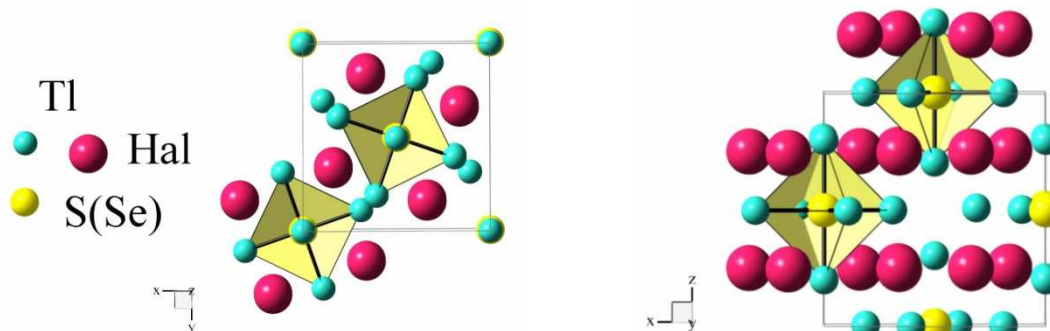


Рис. 1. Розміщення координаційних октаедрів $[S(Se)Tl_6]$ і атомів галогену у структурі $Tl_6S(Se)X_4$

Ідентичність кристалічної структури, близькість параметрів елементарних ґраток, утворення необмеженого ряду твердих розчинів без екстремумів на кривих солідусу і

ліквідусу у системі $Tl_6SI_4 - Tl_6SeI_4$ [8] стимулювало авторів на одержання монокристалів твердих розчинів та вивчення їх властивостей, що і стало метою даної роботи.

Для реалізації цього завдання використовували попередньо синтезовані тернарні сполуки: Tl_6SI_4 та Tl_6SeI_4 . Синтез тернарних сполук проводили прямим однотемпературним методом. Необхідні кількості вихідних компонентів поміщали у кварцові ампули, вакуумували до 0,13 Па і запаювали. Нагрів здійснювали із швидкістю 40-60 К/год. При максимальній температурі (витримка протягом 72 годин) всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися у розплавленому вигляді, що обумовлювало завершення хімічної взаємодії з утворенням необхідних фаз. При температурі 423 К протягом 3-4 днів проводили гомогенізуючий відпал, після чого вміст ампули охолоджували у режимі виключеної печі до кімнатної температури. Вихідні продукти ідентифікували методами ДТА та РФА.

У системі $Tl_6SeI_4 - Tl_6SI_4$ вирощено 3 склади монокристалічних зразків. Склад вихідної шихти відповідав наступним

співвідношенням даних тернарних сполук: 25:75, 50:50; 75:25 мол. % (Таблиця 1).

Для вирощування монокристалів, придатних для фізико-хімічних досліджень проводили вибір оптимальних умов росту. У процесі досліджень встановлено, що найбільш вдалі процеси зародження монокристалічної затравки можна здійснювати в ампулах з капілярним закінченням. Близькими до оптимальних являються наступні технологічні умови: градієнт температури у зоні кристалізації - 3-6 К/мм, а швидкість переміщення фронту кристалізації ~1-2 мм/добу. Досліджували також вплив температури відпалу та швидкості охолодження ростових ампул до кімнатної температури на розміри та якість вирощуваних кристалів. Показано, що для одержання кристалів без тріщин та інших неоднорідностей швидкість охолодження у зоні кристалізації не повинна перевищувати 30-50 К за годину.

Таблиця 1

Розрахункові значення параметрів кристалічної ґратки монокристалів твердих розчинів у системі $Tl_6SI_4 - Tl_6SeI_4$

Склад вихідної шихти для вирощування монокристалів	Склад монокристалу, визначеного за конодою, згідно діаграми стану [8]	Прост. група	Параметри кристалічної ґратки, нм	c/a
Tl_6SI_4	Tl_6SI_4	P4/mnc	a=0,9168(2) c=0,9600(2)	1,04
$Tl_6S_{0,75}Se_{0,25}I_4$	$Tl_6S_{0,91}Se_{0,09}I_4$	P4/mnc	a=0,9169(1) c=0,9604(2)	1,05
$Tl_6S_{0,5}Se_{0,5}I_4$	$Tl_6S_{0,80}Se_{0,20}I_4$	P4/mnc	a=0,9171(1) c=0,9616(1)	1,05
$Tl_6S_{0,25}Se_{0,75}I_4$	$Tl_6S_{0,62}Se_{0,38}I_4$	P4/mnc	a=0,9172(2) c=0,9648(1)	1,05
Tl_6SeI_4	Tl_6SeI_4	P4/mnc	a=0,9181(2) c=0,9675(3)	1,05

Методом рентгенографії (ДРОН-3, CuK α випромінювання) порошкової (ДРОН-3, CuK α випромінювання) визначено кристалографічні параметри ґратки одержаних кристалів, а методом гідростатичного зважування їх густину (Табл. 1, 2).

Значна фоточутливість монокристалів Tl_6SeI_4 та Tl_6SI_4 (відношення світлової провідності до темної становить 3 і 5 порядків відповідно) відкриває перспективу створення на їх основі фотодатчиків та перетворювачів сонячної енергії. У зв'язку з цим у спектральному діапазоні

300-900 нм (298 К) проведено дослідження фотопровідності 3-х монокристалічних зразків твердих розчинів системи $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$ ($x < 1$). Фотопровідність одержаних монокристалів досліджували на спеціально підготовлених зразках, користуючись стандартною методикою [9]. Зразки поміщали у спеціальний кріостат, у якому створювали високий вакуум, що давало можливість проводити вимірювання при низьких температурах. Температурну залежність електропровідності досліджували на цій же установці за допомогою самописця ПДС-021. Приготовлений зразок спочатку охолоджували до 180 К, після чого повільно нагрівали. Для вимірювання використовували омичні контакти (аквадаг або галій-індієву пасту).

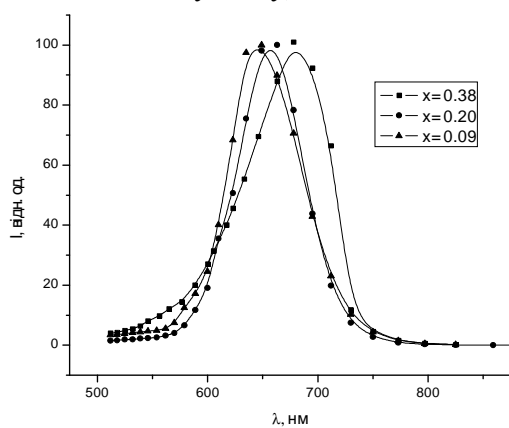


Рис. 2. Спектральна залежність фотопровідності монокристалів твердих розчинів $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$

Дослідження фотопровідності монокристалічних зразків твердих розчинів $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$ показало, що вони характеризуються чітко вираженим максимумом фотопровідності, який при збільшенні значення x зміщується у більш довгохвильову область оптичного спектру (Рис. 2): для $Tl_6S_{0,91}Se_{0,09}I_4$ $\lambda_{max}=649$ нм, для $Tl_6S_{0,80}Se_{0,20}I_4$ $\lambda_{max}=663$ нм і для $Tl_6S_{0,62}Se_{0,38}I_4$ $\lambda_{max}=678$ нм. На основі оптичних досліджень розраховано ширину забороненої зони, значення якої рівномірно зменшується із зростанням x у твердих розчинах (Табл. 2).

Ширина забороненої зони монокристалічних зразків, визначена по краю оптичного поглинання (Рис. 3), добре корелює з даними, одержаними на основі максимуму фотопровідності (Табл. 2). Встановлено, що усім твердим розчинам $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$ властиві високі значення питомого опору (10^{13} , Ом·см), значення якого із збільшенням іонних радіусів при переході $S \rightarrow Se$ збільшуються.

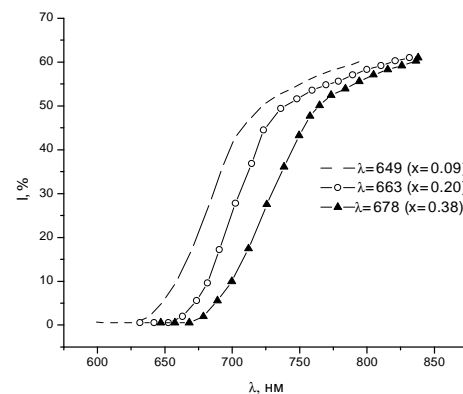


Рис. 3. Край оптичного поглинання монокристалів твердих розчинів $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$

Для монокристалів твердих розчинів $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$ за вище описаною методикою досліджено також температурну залежність електропровідності (Рис. 4).

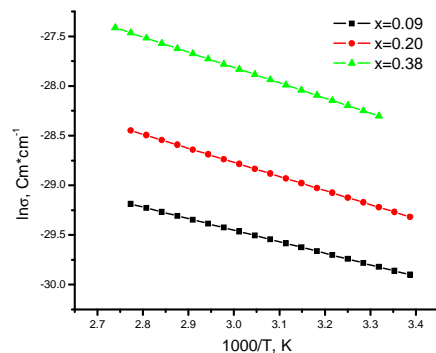


Рис. 4. Температурна залежність електропровідності монокристалів твердих розчинів $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$

Енергія активації, розрахована за кутом нахилу залежності $\ln \sigma = f(10^3/T)$, наведена у Табл. 2. Аналіз цих даних показує, що у дослідженому інтервалі для них характерна домішкова провідність.

Результати фізико-хімічних властивостей для монокристалів твердих

розчинів $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$ (при $x < 1$) узагальнено у **Табл. 2**.

Таблиця 2

Властивості монокристалічних зразків твердих розчинів $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$ ($x < 1$)

Кількісний склад	D_e , г/см ³	ΔE , еВ	I_f/I_T	λ_{max} , нм	E_a , еВ	σ , См·см ⁻¹	Характер провідності
$Tl_6S_{0,91}Se_{0,09}I_4$	7,25	1.91	$3,6 \cdot 10^2$	649	0,10	$1,1 \cdot 10^{-13}$	н/п
$Tl_6S_{0,80}Se_{0,20}I_4$	7,21	1.87	$3,2 \cdot 10^2$	663	0,12	$2 \cdot 10^{-13}$	н/п
$Tl_6S_{0,62}Se_{0,38}I_4$	7,18	1.82	$2,5 \cdot 10^2$	678	0,13	$5 \cdot 10^{-13}$	н/п

Аналізуючи зміну параметрів досліджуваних кристалів, слід зауважити, що спостерігається кореляція залежності

властивостей монокристалів твердих розчинів від величини x .

Література

1. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Корнийчук О.И. и др. 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.
2. Габорець Н.Й., Барчий 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.
3. Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Барчий І.Є., Цигика В.В., Сабов М.Ю. О диссоциации соединений $Tl_6S(Se)I_4$, $Tl_5Se_2Br(I)$ в расплаве и фазовые равновесия в системах с их участием // Изв.РАН. Неорган. материалы. - 1997. - Т.33, №4. - С.428-430.
4. 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.
5. 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.
6. Blachnik R, Dreisbach A, Engelen B. Das Zustandsdiagramm Thallium(I)iodid-Thallium(I)selenid und die Kristallstruktur der Verbindungsklasse Tl_6X_4Y // Zeitschrift fuer Naturforschung. - B38. - 1983. - P.139-142.
7. 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.
8. Сабов М.Ю., Переш Е.Ю., Барчий 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.
9. Спектрофотометр СФ-46. Техническое описание и инструкция по эксплуатации Ю-34.11.629 ТО. - ЛОМО, 1991. - 32 с.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS

OF SOLID SOLUTION $Tl_6S_{1-x}Se_xI_4$ ($x < 1$)

Haborets N.J., Peresh E.Yu., Sidej V.I, Tzigika V.V., Halahovets I.V.

The $Tl_6SeI_4 - Tl_6SI_4$ system is characterized by unlimited solid solution formation. Using the method of directed crystallization of melt the 3 single crystals of corresponding solid solutions of $Tl_6SeI_4 - Tl_6SI_4$ system were grown. The investigations of physicochemical parameters revealed their dependencies from composition.