

УДК 546.683.681.22:54-484:543.7

<sup>1</sup>Риган М.Ю., к.х.н., с.н.с.; <sup>1</sup>Рубіш В.М., д.ф.-м.н., проф.;  
<sup>2</sup>Шпирко Г.М., к.х.н., с.н.с.; <sup>3</sup>Роман І.Ю., к.х.н., с.н.с.

## ОДЕРЖАННЯ, ОЧИСТКА І ДЕЯКІ ВЛАСТИВОСТІ ВИСОКОЧИСТОГО ТІОГАЛАТУ ТАЛІЮ

<sup>1</sup>Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації  
Інституту проблем реєстрації інформації НАН України,  
88000, Ужгород, Замкові сходи, 4а

<sup>2</sup>Ужгородський торговельно-економічний інститут Київського національного  
торговельно-економічного університету  
88000, Ужгород, Коритнянська, 4

<sup>3</sup>Інститут електронної фізики НАН України  
88017, Ужгород, Університетська, 21

Тіогалат талію (TlGaS<sub>2</sub>) є представником сполук типу A<sup>III</sup>B<sup>III</sup>C<sub>2</sub><sup>VI</sup>. Утворюється він в потрійній системі Tl-Ga-S по розрізу Tl<sub>2</sub>S-Ga<sub>2</sub>S<sub>3</sub>. Завдяки цікавим для практики і науки властивостям його досліджують і в теперішній час.

В багатьох випадках фізичні та хімічні властивості TlGaS<sub>2</sub> пов'язані з існуванням широкої області гомогенності та впливом гідростатичного тиску при низьких температурах [1-4]. В літературі не виявлено відомостей про вплив чистоти компонентів на склад та властивості сполуки TlGaS<sub>2</sub>.

В даній роботі наведені результати досліджень шихти та кристалів TlGaS<sub>2</sub> в залежності від чистоти талію, галію та сірки.

Попередніми дослідженнями встановлено, що вихідні елементи заводського виробництва, які використовуються для одержання тіогалату талію TlGaS<sub>2</sub>, потребують додаткової очистки від домішок. Це пов'язано з недосконалістю вирощених кристалів та відхилення їх від заданого складу.

### Експериментальна частина

Талій марки В4 очищували кислотним травленням, високотемпературною обробкою і зонною плавкою. Сумарна кількість домішок в очищеному талії становила  $3,8 \cdot 10^{-5}$  мас. %.

Галій марки В3, згідно з паспортними даними, містить Al, In, Cu, Sn кожного елемента в концентрації  $1-4 \times 10^{-4}$  мас.%. Нашими експериментальними дослідженнями виявлені в ньому Mg, Zn, Pb, Fe, Cd –  $1-7 \times 10^{-4}$ ; Ni, Si, Hg –  $1-6 \times 10^{-5}$  мас.%. Сумарна кількість домішок галію після високотемпературної обробки і напрямленої кристалізації становила  $3,6 \times 10^{-5}$  мас.%.

Сірку марки ОСЧ 16-5 очищували вакуумною дистиляцією, високотемпературною обробкою, зонною плавкою та сублімацією. Сумарна концентрація домішок в очищеній сірці становила  $3 \times 10^{-6}$  мас.%.

Експериментальні дослідження по синтезу шихти TlGaS<sub>2</sub> показали, що одержання їх в двозонних печах відбувається протягом тривалого часу, який залежить від кількості речовини. Крім того, значні за розмірами кварцові контейнери сприяють відхиленню складу від заданого. В зв'язку з цим нами розроблений пришвидшений метод синтезу шихти, в якому застосовується інтенсивне перемішування продуктів синтезу і постійне введення ампули з шихтою елементів. Так, при синтезі шихти тіогалату талію в кількості 0,01 кг в двозонній печі витрачається 36 годин, а по розробленій методиці – 18 годин. Гомогенізуючий відпал TlGaS<sub>2</sub> проводився протягом 16-18 годин при температурі  $1150 \pm 5$  К.

Синтезовану і гомогенізовану шихту тіогалату талію піддавали хімічному аналізу. Вміст талію, галію та сірки визначали за методиками, описаними відповідно в [5-7].

Результати хімічного аналізу полікристалічної шихти і монокристалів  $TlGaS_2$  наведені в табл. 1.

**Таблиця 1.** Результати хімічного аналізу по вмісту талію, галію та сірки в полікристалічній шихті і монокристалах тіогалату талію в залежності від чистоти вихідних елементів

Об'єкти дослідження	Склад компонентів, мас. %		
	Tl	Ga	S
Шихта полікристалічна з неочищених елементів	60,63	21,16	17,12
Монокристал, вирощений з неочищених елементів	60,52	20,79	18,17
Шихта полікристалічна з очищених елементів	60,28	20,71	18,63
Монокристал, вирощений з очищених елементів	60,39	20,55	18,82

З даних табл. 1 випливає, що використання неочищених елементів для синтезу шихти тіогалату талію призводить до відхилення від заданого складу. Використання даної шихти для вирощування кристалів не дає можливості одержувати кристали заданого складу, хоча при рості і відбувається деяке наближення до стехіометрії. Необхідно також відмітити, що найбільше відхилення від складу мають кристали  $TlGaS_2$  у верхній частині злитку, в якій концентруються домішки. Крайня верхня частина кристалу виходить багатоблочною і наближується до полікристалічної. Найбільш якісна шихта і кристали одержані при використанні очищених талію, галію та сірки.

Синтезовану шихту тіогалату талію піддавали очистці від домішок методом зонної плавки і Бріджмена-Стокбаргера. Встановлено, що метод зонної плавки малоефективний із-за часткового розкладу вихідного матеріалу з утворенням бінарних сполук  $Tl_2S$  і  $Ga_2S_3$ .

Крім того встановлено, що більшість домішок мігрує через газову фазу і тому відбувається вирівнювання їх по довжині злитку.

Кращі результати одержані при очистці шихти тіогалату талію методом Бріджмена-Стокбаргера при швидкості росту 1-2 мм/год. Проведення цих процесів при швидкості кристалізації 4-7 мм/год призводить до утворення блочних кристалів. Тіогалат талію

одержаний у вигляді прозорих зразків жовтого кольору. Кристали  $TlGaS_2$  сколюються по площині спайності. Виявлено, що сколювання по площині спайності може в деякій мірі служити ознакою визначення якості кристалу. Так, кристалічні злитки в нижній та середній частинах кристалу найбільш якісні, легко сколювались, а у верхній частині сколювання супроводжувалось уже частим руйнуванням злитку на дрібні частинки. В цій частині злитку виявлені домішки, які на 1-3 порядок перевищували аналогічні в середній частині.

Хіміко-спектральним методом із застосуванням концентрування домішок встановлено, що в процесі росту кристалів тіогалату талію концентрація Cu, Zn, Cd, Se зменшилась від  $10^{-5}$  до  $10^{-7}$  мас. %. В межах одного порядку від  $10^{-4}$  до  $10^{-5}$  мас. % відбувалась зміна вмісту Mg, As, In, Sn, Sb, Al, Se, Fe. Нижче межі виявлення знаходяться в тіогалаті талію срібло і молібден. В незначній мірі змінився вміст телуру, свинцю і бісмуту. Очевидно, останні утворюють з талієм в тіогалаті талію тверді розчини заміщення. Результати досліджень  $TlGaS_2$  по відношенню до деяких реагентів наведені в табл. 2.

Густина тіогалату талію, виміряна пікнометричним методом в толуолі, становить  $5,69 \cdot 10^3$  кг/м<sup>3</sup>. За результатами диференціально-термічного аналізу тіогалат талію плавиться при температурі  $1160 \pm 5$  К.

**Таблиця 2.** Стійкість кристалів  $\text{TlGaS}_2$  в різних хімічних реагентах (час обробки – 1 год, температура –  $40^\circ\text{C}$ )

Реагент	Нерозчинний залишок, %	Склад нерозчинного залишку, мас. %			Характер взаємодії
		Tl	Ga	S	
$\text{HNO}_3$ (конц. і розв.)	-	-	-	-	Взаємодіє
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)	80	48,33	16,48	15,16	Частково взаємодіє
$\text{H}_2\text{SO}_4$ (1:1)	56	33,83	11,54	10,61	Також
$\text{HCl}$ (конц.)	С	18,12	6,18	5,68	Також
$\text{HCl}$ (1:1)	10	6,04	2,06	1,89	Також
$\text{H}_2\text{O}$	100	60,42	20,61	18,36	Не взаємодіє
$\text{NaOH}$ (20 %)	8	4,83	1,64	1,51	Частково взаємодіє

### Висновки

Хіміко-спектральним і хімічним методами аналізу встановлено, що використання талію, галію та сірки заводського виробництва призводить до відхилення шихти і кристалів тіогалату талію від заданого складу.

Використання додатково очищених вихідних елементів дає змогу одержувати шихту і кристали  $\text{TlGaS}_2$  близько до стехіометричного складу.

Вихід якісних монокристалів, вирощених методом Бріджмена-Стокбаргера, збільшується від 30-50 до 70-90 %.

### Список використаних джерел

1. Fedorov A.K., Tarasik M.I., Mammadov T.G. Electrical properties of the layered singles crystals

$\text{TlGaSe}_2$ . *Przeglad Elektrotehniczny*. 2012, 88(7a), 301-304.

2. El-Nahass M.M., Sallam M.M. *Egypt. J. Solids*. 2008, 31(1), 31-44.

3. Gomonnai O.V., Guranich P.P., Rigan M.Yu., Roman I.Yu., Slivka O.G. *High Pressure Research*. 2008, 28(4), 615-619.

4. Гомоннай О.В., Гуранич П.П., Риган М.Ю., Роман І.Ю., Сливка О.Г. *Науковий вісник Ужгородського університету. Серія «Фізика»*. 2008, 22, 31-35.

5. Коренман И.М. Аналитическая химия таллия. М.: Изд-во АН СССР, 1960. С. 172.

6. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов. М.: Химия, 1978. С. 132.

7. Бусев А.И., Симонова Л.Н. Аналитическая химия серы. М.: Наука, 1975. С. 272.

Стаття надійшла до редакції: 02.06.2015.

## OBTAINING, CLEANING AND SOME PROPERTIES OF HIGH-PURITY THALLIUM TIOGALLATE

**Rigan M.Yu., Rubish V.M., Shpirko H.M., Roman I.Yu.**

It was experimentally established that high-purity Thallium Tiogallate ( $\text{TlGaS}_2$ ) is obtained only from high-purity elements Tl, Ga and S. It was experimentally established that the quality of the obtained crystals  $\text{TlGaS}_2$  depends on the purity of the original elements Tl, Ga and S.