

УДК: 546.541.12.017.548.55

ЕЛЕКТРО- ТА ФОТОПРОВІДНІСТЬ МОНОКРИСТАЛІВ СПОЛУК $\text{Me}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$, де Me - K, Rb, Cs, Tl(I)

Зубака О.В., Переш Є.Ю., Черешня В.М., Галаговець І.В., Сідей В.І.,
Цигика В.В.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул Підгірна, 46

Електропровідність твердотільних матеріалів є структурно-чутливою властивістю, тому дослідженню її температурної залежності поряд із фоточутливістю та іншими фізичними властивостями кристалів приділяється суттєва увага. Важливість цих характеристик полягає і в тому, що вони необхідні для достовірної паспортизації нових матеріалів, які маючи ряд специфічних властивостей, можуть бути перспективними і у практичному відношенні.

Мета даної роботи полягала в одержанні якісних монокристалічних зрізів сполук $\text{Me}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$, де Me - K, Rb, Cs, Tl(I) і дослідженні їх електро- та фотопровідності.

Для синтезу тернарних сполук використовували бінарні броміди та йодиди калію, рубідію, цезію, талію (I) та телуру (IV), методики одержання та очистка яких описані в роботах [1-3]. Ідентифікацію тернарних сполук здійснювали диференційно-термічним та рентгенівським фазовим методами аналізу. Вирощування монокристалів вищезгаданих сполук проводили методом спрямованої кристалізації розплаву за Бріджменом. Характеристика одержаних монокристалів та їх фізико-хімічні властивості описані нами раніше [1-3].

Дослідження електрофізичних властивостей здійснювали за стандартними методиками [4] на спеціально підготовлених зразках у вакуумованому до 0,133 Па кріостаті. Для цього із монокристалічних буль виготовляли зразки у вигляді паралелепіпедів розмірами $1,5 \times 3 \times 5 \text{ мм}^3$. Попередньо зрізці шліфували, полірували, знежирювали кип'ятінням у чотирихлористому вуглеці і просушували. Струми вимірювали електрометром ИТН - 6 з похибкою 5-10 % і записували на двокоординатному самописці ПДС-021М.

Електродами слугували акводагові контакти або паста на основі евтектики в системі In-Ga. Температурну залежність електропровідності досліджували в інтервалі температур 180-373 К. Контроль температури здійснювали за допомогою мідь-константанової термопари. За результатами температурної зміни електропровідності будували графік у напівлогарифмічному масштабі. Значення енергії активації домішок обраховували за нахилом графічної залежності $\lg \sigma = f(1/T)$.

Питомий опір переважної більшості кристалів вимірювали при кімнатній температурі (293 К). Виняток складала монокристали сполук Cs_2TeBr_6 та Rb_2TeBr_6 поміри питомого опору яких здійснювали при температурі 303 К. Встановлено, що абсолютні значення питомого опору досліджених кристалів знаходяться у межах 10^9 - 10^{15} Ом·см. Загалом тернарні гексабромотелурати мають значення питомого опору нижчі у порівнянні з аналогічними гексайодотелуратами (Таблиця 1)

Таблиця 1. Значення енергії активації та питомого опору досліджених кристалів.

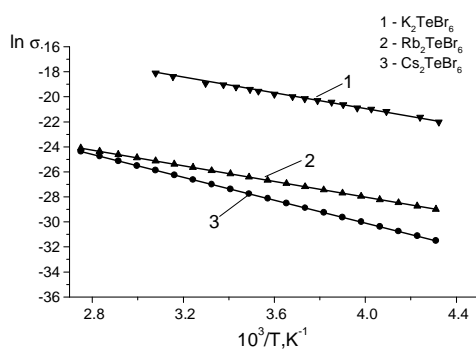
Сполука	ΔE_a , eV	ρ , Ом·см (293 К)
K_2TeBr_6	0,26	$8 \cdot 10^9$
Rb_2TeBr_6	0,27	$5 \cdot 10^{14}$
Cs_2TeBr_6	0,39	$7 \cdot 10^{15}$ (303 К)
Tl_2TeBr_6	0,92	$9 \cdot 10^9$
K_2TeI_6	0,51	$5 \cdot 10^{11}$
Rb_2TeI_6	0,57	$1 \cdot 10^{15}$ (303 К)
Cs_2TeI_6	0,80	$6 \cdot 10^{13}$
Tl_2TeI_6	0,71	$3 \cdot 10^{11}$

Заміщення лужного металу у напрямку $\text{K} \rightarrow \text{Rb} \rightarrow \text{Cs}$ для сполук Me_2TeBr_6 , (Me - K, Rb, Cs) супроводжується збільшенням

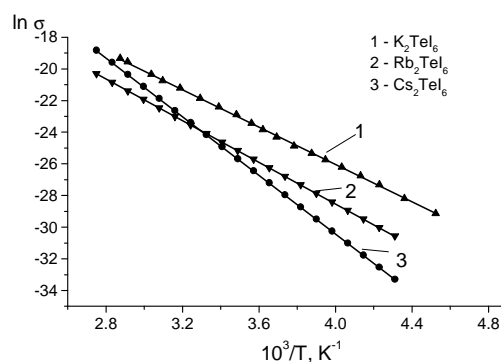
питомого опору від $8 \cdot 10^9$ Ом·см (K_2TeBr_6) до $7 \cdot 10^{15}$ Ом·см (Cs_2TeBr_6). Слід, однак, зауважити, що поміри питомого опору кристалів K_2TeBr_6 і Rb_2TeBr_6 здійснювали при температурі 293 К, а Cs_2TeBr_6 - при 303 К. Аналогічна закономірність спостерігається для талійвмісних сполук при заміні броду на йод: Tl_2TeBr_6 ($9 \cdot 10^9$ Ом·см) і Tl_2TeI_6 ($3 \cdot 10^{11}$ Ом·см). Тобто із збільшенням іонних радіусів лужного металу для гексабромтелуратів ($K^+ \rightarrow Rb^+ \rightarrow Cs^+$) та галогенід-іону для обидвох талійвмісних сполук при переході $Br^- \rightarrow I^-$, збільшуються значення питомого опору. Винятком із такої закономірності при розгляді йодотелуратів лужних металів є Rb_2TeI_6 . Можливо це пов'язано із тим, що, на відміну від K_2TeI_6 і Cs_2TeI_6 , поміри питомого опору кристалів Rb_2TeI_6 проводилися не при кімнатній температурі 293 К, а при 303 К. Не виключено також і те, що така аномалія є наслідком специфічної зміни кристалічної структури розглядуваних тернарних йодидів, які, не дивлячись на один і той же формульний склад, кристалізуються у різних сингоніях: K_2TeI_6 (моноклінна) Rb_2TeI_6 (тетрагональна) і Cs_2TeI_6 (кубічна) [4-6].

Для всіх без винятків кристалів електропровідність із підвищенням температури лінійно збільшується, що засвідчує їх напівпровідниковий характер (Рис. 1 а, б, в).

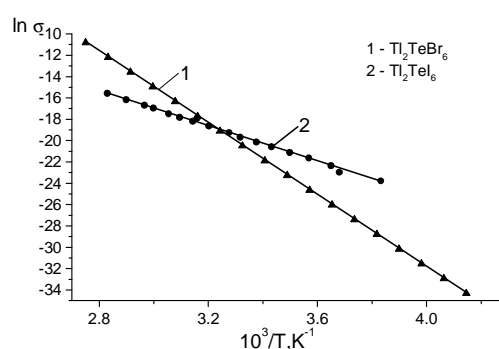
Водночас є очевидним той факт, що власної провідності у дослідженому інтервалі температур не досягнуто. Енергія активації, розрахована по куту нахилу залежності $\lg \sigma = f(10^3/T)$, наведена у таблиці 1.



а)



б)



в)

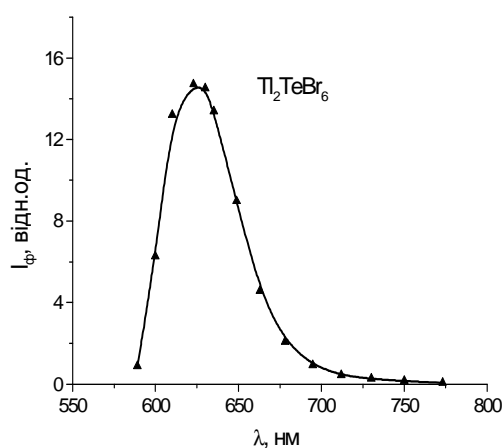
Рис.1. Температурна залежність електропровідності сполук K_2TeBr_6 , Rb_2TeBr_6 , Cs_2TeBr_6 (а), K_2TeI_6 , Rb_2TeI_6 , Cs_2TeI_6 (б), Tl_2TeBr_6 , Tl_2TeI_6 (в).

Аналіз цих даних показує, що як для гексабромо- так і для гексайодотелуратів калію, рубідію та цезію із збільшенням значень радіусу лужного металу енергія активації збільшується. Аналогічно спостерігається збільшення енергії іонізації талійвмісних кристалів при збільшенні іонного радіусу галогенід-іону у напрямку $Br^- \rightarrow I^-$.

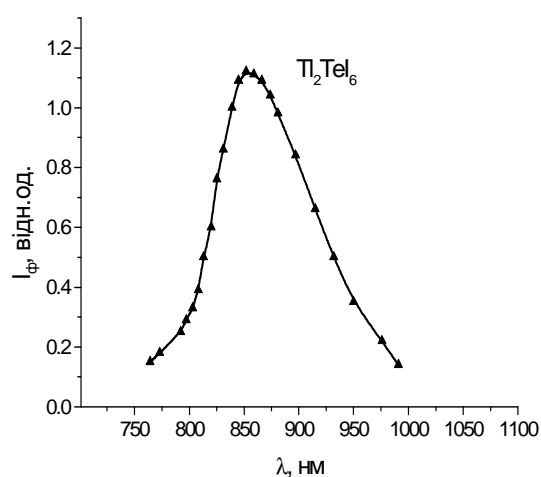
Фотопровідність одержаних монокристалів досліджували на спеціально підготовлених взірцях за методикою [7]. Джерелом збудження зразків слугувало світло, яке виділялося з спектру лампи розжарювання СИ8-200 монохроматором SPM-1. Живлення лампи розжарювання здійснювали від джерела живлення, а при

електричних вимірюваннях використовували батарею живлення. Температуру контролювали за допомогою мідь-константанової термопари та мілівольметра М-95, а вихідний сигнал фіксували підсилювачем ИТН-6.

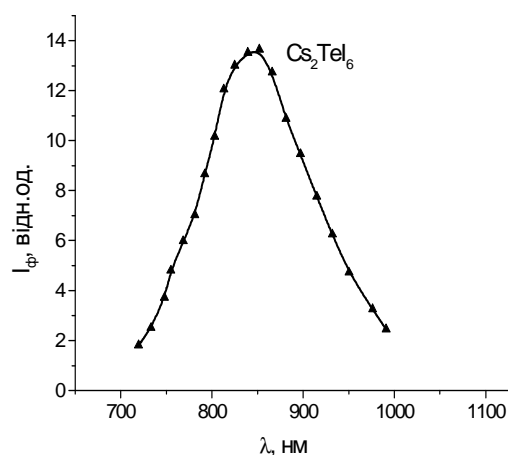
Із 8 досліджуваних монокристалічних зразків сполук складу $\text{Me}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$ чутливими до освітлення виявилися тільки три: Tl_2TeBr_6 , Tl_2TeI_6 та Cs_2TeI_6 . Їх спектри фотопровідності наведено на Рис. 2 а, б, в.



а)



б)



в)

Рис.2. Спектральний розподіл фотопровідності монокристалів сполук Tl_2TeBr_6 (а), Tl_2TeI_6 (б) та Cs_2TeI_6 (в).

Як бачимо із Рис.2, всі фоточутливі зразки мають чітко виражений максимум, який для талійвмісних зразків при заміщенні атомів бромів на йод зміщується у більш довгохвильову область оптичного спектру: для Tl_2TeBr_6 $\lambda_{\text{max}}=623$ нм і для Tl_2TeI_6 $\lambda_{\text{max}}=852$ нм. Максимум фотопровідності для кристалів Cs_2TeI_6 і Tl_2TeI_6 майже співпадають: $\lambda=850$ нм (для Cs_2TeI_6) і $\lambda=852$ нм (для Tl_2TeI_6).

Відношення світлової провідності до темної для кристалів: Tl_2TeBr_6 , Tl_2TeI_6 і Cs_2TeI_6 складає відповідно 1,77; 1,57 та 12,9 відповідно. Ширина забороненої зони фоточутливих зразків, визначена за максимумом фотопровідності, має значення: 2,0 еВ: (Tl_2TeBr_6), 1,45 еВ (Tl_2TeI_6) та 1,46 еВ (Cs_2TeI_6), що добре узгоджується з даними, розрахованими по краю оптичного поглинання.

Висновки

1. За стандартними методиками досліджено електро- та фотопровідність монокристалів сполук $\text{Me}_2\text{TeBr}_6(\text{I}_6)$, де Me - K, Rb, Cs, Tl(I).

Встановлено, що у досліджуваному інтервалі температур власної провідності

для взірців не досягнуто. За нахилом прямолінійної графічної залежності $\lg\sigma=f(10^3/T)$ розраховано енергію активації, яка коливається в межах 0,34-0,71 еВ для гексабромотелуратів та 0,45-0,98 еВ для гексайодотелуратів.

- Показано, що із 8 досліджуваних кристалів чутливими до освітлення являються взірці Tl_2TeBr_6 , Tl_2TeI_6 і Cs_2TeI_6 , для яких побудовано спектральний розподіл фотопровідності.

На основі максимуму фотопровідності розраховано ширину забороненої зони фоточутливих кристалів: 2,0 еВ (Tl_2TeBr_6), 1,45 еВ (Tl_2TeI_6) і 1,46 еВ (Cs_2TeI_6), що добре узгоджується з раніше розрахованими значеннями по краю оптичного поглинання.

Література

- Переш Е.Ю., Зубака О.В., Кун С.В., Галаговец И.В., Барчий И.Е., Сабов М.Ю. Области гомогенности и свойства Tl_2TeBr_6 , Cs_2TeBr_6 и Rb_2TeBr_6 // Неорганические материалы. 2001. Т.37. №8.С.1000-1004.
- Переш Е.Ю., Зубака О.В., Сидей В.И., Барчий И.Е., Кун С.В., Кун А.В. Получение, области гомогенности и свойства монокристаллов соединений M_2TeI_6 , (M-Rb, Cs, Tl) // Неорганические материалы. 2002. Т.38. №8.С.1020-1024.
- Зубака О.В., Переш С.Ю., Галаговец И.В., Крафчик С.С., Барчий И.С. Одержання та властивості монокристалів сполук K_2TeBr_6 , K_2TeI_6 . // Наук. вісник Ужгор. у-ту Серія "Хімія". 2002. В.7. С.27-31.
- Syojama S., Osaki K., Kusanagi S. X-Ray Study of the Crystal Structure of K_2TeI_6 and the Symmetry of the Compounds of this Series // Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, 8 (1972) 181-184
- Abriel W. Crystal Structure and Phase Transition of Rb_2TeI_6 //Materials Research Bulletin 17 (1982) 1341-1346
- Manojlovic L.M. The crystal structure of cesium hexaiodotellurite // Bulletin of the Institute of Nuclear Sciences 'Boris Kidrich' 6 (1956) 149-152
- Сушинский М.М. Спектры комбинационного рассеяния молекул и кристаллов. - М.: Наука, 1969. - С.87-116

ELECTRO- AND PHOTO-CONDUCTIVITY OF THE MONOCRYSTALS OF THE COMPOUNDS $Me_2TeBr_6(I_6)$, WHERE Me – K, Rb, Cs, Tl(I)

Zubaka O.V., Peresh E.Yu., Chereshnya V.M., Galagovets I.V., Sidey V.I., Tsygyka V.V.

Electro- and photo-conductivity of the monocrystals of the compounds $Me_2TeBr_6(I_6)$, where Me – K, Rb, Cs, Tl(I), have been investigated. It was established that in the studied temperature range the intrinsic conductance has not been achieved. From the slope of the plots $\lg\sigma=f(10^3/T)$, the values of activation energy of the compounds have been estimated.

It was found that only three of the eight title compounds (Tl_2TeBr_6 , Tl_2TeI_6 and Cs_2TeI_6) are sensitive to lighting, and spectral distribution of photo-conductivity has been determined for them. Band gaps of Tl_2TeBr_6 , Tl_2TeI_6 and Cs_2TeI_6 have been determined from the maxima of their photo-conductivity plots, and the obtained E_g values (2.0, 1.45 and 1.46 eV, respectively) are close to those determined from the edges of optical absorption.