

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ИЗВЕСТИЯ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ
МАТЕРИАЛЫ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

12

МОСКВА · 1986

УДК 546.123.2+548.55

Переш Е. Ю., Лазарев В. Б., Староста В. И.

СВОЙСТВА СОЕДИНЕНИЙ, ОБРАЗУЮЩИХСЯ
В СИСТЕМАХ $Tl_2C^{VI} - B^{IV}C_2^{VI}$

Значительные области прозрачности в видимой и ИК областях спектра, большие показатели преломления, анизотропия свойств, несложные условия получения, способность к поляризации и ряд других свойств обуславливают интенсивное развитие химии и технологии халькогенидных соединений.

Определенный научный и практический интерес представляют сложные халькогениды, образующиеся в системах $Tl_2C^{VI} - B^{IV}C_2^{VI}$ ($B^{IV} - Si, Ge, Sn$; $C^{VI} - S, Se$). В [4-5] имеются сведения о фазовых равновесиях в системах $Tl_2S(Se) - Ge(Sn)S_2(Se_2)$. Однако отсутствовали данные о полу-

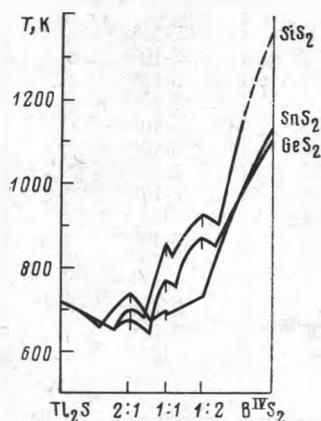


Рис. 1. Сводная диаграмма кривых ликвидуса систем $Tl_2S - B^{IV}S_2$

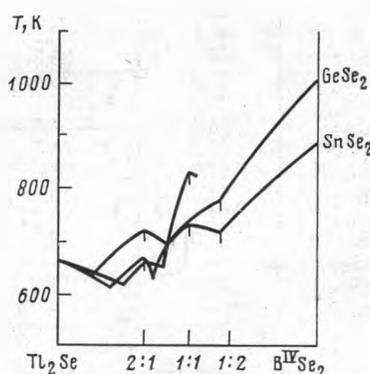


Рис. 2. Сводная диаграмма кривых ликвидуса систем $Tl_2Se - B^{IV}Se_2$

чении и исследовании свойств монокристаллов соединений этих систем, фазовых равновесиях в системах $Tl_2S(Se) - SiS_2(Se_2)$, имели место противоречивые сведения о характере плавления некоторых соединений.

Это стимулировало нашу работу по изучению фазовых равновесий в системах $Tl_2S(Se) - Si(Ge, Sn)S_2(Se_2)$, подбору на их основе технологических режимов выращивания монокристаллов образующихся сложных халькогенидных соединений и исследованию их свойств.

Применяемые методы исследования и изученные нами диаграммы состояния описаны в [6-8]. Как видно из рис. 1 и 2, значительная разница поляризующих потенциалов таллия, с одной стороны, и кремния, германия, олова — с другой, которые входят в соответствующие подрешетки, обуславливает образование в этих системах нескольких сложных халькогенидных соединений. Большинство обнаруженных соединений плавятся конгруэнтно. Исследование областей гомогенности и построение соответствующих диаграмм состояния показали, что максимальная температура плавления в области существования соединений $Tl_4Si(Ge)S_4(Se_4)$, $Tl_2Si(Sn)S_3$ и $Tl_2Si_2S_3$ не соответствует стехиометрическому составу. Для Tl_4SiSe_4 , Tl_4GeSe_4 , Tl_4GeS_4 , Tl_2SiS_3 наблюдается смещение максимальной точки в области гомогенности в сторону более легкоплавкого, а для Tl_4SiS_4 , $Tl_2Si_2S_3$, Tl_2SnS_3 — более тугоплавкого компонента.

Таблица 1

Значения межатомных расстояний (в нм) $B^{IV}-C^{VI}$ и $Tl-C^{VI}$ ($B^{IV}-Si, Ge, Sn, C^{VI}-S, Se$) для ряда соединений

Соединение	$(B^{IV}-C^{VI})_{ков}$	$(B^{IV}-C^{VI})_{эксц}$	$(Tl-C^{VI})_{ион}$	$(Tl-C^{VI})_{эксц}$	γ
Tl_2SiS_3 [11]	0,221	0,2131	0,324	0,3371	0,0079
Tl_2SiSe_3 [11]	0,234	0,2273	0,342	0,3458	0,0067
Tl_4GeS_4 [12]	0,226	0,2216	0,324	0,3309	0,0044
Tl_2GeS_3 [13]	0,226	0,2219	0,324	0,3378	0,0041
$Tl_2Ge_2S_5$ [14]	0,226	0,2210	0,324	0,3441	0,0050
Tl_2GeSe_3 [11]	0,239	0,2357	0,342	0,3461	0,0033
$Tl_2Ge_2Se_5$ [15]	0,239	0,2357	0,342	0,3538	0,0033
$Tl_2Sn_2S_5$ [16]	0,244	0,2497	0,324	0,3435	-0,0057
Tl_2SnSe_3 [17]	0,257	0,2553	0,342	-	0,0017

Таблица 2

Некоторые свойства соединений, образующихся в системах $Tl_2S(Se)-Si(Ge, Sn)S_2(Se_2)$

Соединение	$\Delta H_{пл},$ кДж/моль	$\Delta S_{пл},$ Дж/(моль·К)	$T_{пл}, K$	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{м} (293 K)$	$\Delta E_0, \text{эВ}$
Tl_4SiS_4	26,0	36,8	700	$5 \cdot 10^8$	2,2
Tl_4GeS_4	15,9	23,5	677	$3 \cdot 10^7$	2,1
Tl_4SnS_4	46,1	62,2	741	$5 \cdot 10^6$	2,0
Tl_2SiS_3	30,3	35,5	853	$3 \cdot 10^{10}$	2,6
Tl_2GeS_3	25,5	33,4	763	$5 \cdot 10^9$	2,3
Tl_2SnS_3	43,2	61,5	699	$5 \cdot 10^5$	1,8
$Tl_2Si_2S_5$	51,6	55,6	925	$2 \cdot 10^{12}$	-
$Tl_2Ge_2S_5$	53,2	61,3	868	$7 \cdot 10^{11}$	2,6
Tl_4SiSe_4	17,6	26,7	657	10^4	1,7
Tl_4GeSe_4	11,0	16,6	661	$3 \cdot 10^3$	1,6
Tl_4SnSe_4	27,1	37,6	718	10^6	1,5
Tl_2SiSe_3	28,0	33,6	839	10^8	2,1
Tl_2GeSe_3	-	-	-	$2 \cdot 10^7$	1,7
Tl_2SnSe_3	23,4	31,8	735	$3 \cdot 10^4$	1,3
$Tl_2Ge_2Se_5$	-	-	-	10^9	2,0

На основе построенных диаграмм состояния исследованных квази-бинарных разрезов в области существования соединений осуществляли подбор оптимального состава исходной шихты и технологических условий выращивания монокристаллов. Монокристаллы соединений Tl_4SiS_4 , Tl_2SiS_3 , $Tl_2Si_2S_5$, Tl_4GeS_4 , Tl_2GeS_3 , $Tl_2Ge_2S_5$, Tl_4SnS_4 , Tl_2SnS_3 , Tl_4SiSe_4 , Tl_2SiSe_3 , Tl_4GeSe_4 , Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 выращивали кристаллизацией расплава, а Tl_2GeSe_3 и $Tl_2Ge_2Se_5$ — из раствора в расплаве. Химический анализ проб, взятых из нижней, верхней и промежуточной частей монокристаллических буль, показал, что найденные количества составных элементарных компонентов согласуются с теоретическими.

Для оценки типа химической связи приведены суммы ковалентных $(B^{IV}-C^{VI})_{ков}$ и ионных радиусов $(Tl-C^{VI})_{ион}$ [9] (табл. 1). Средние межатомные расстояния $(B^{IV}-C^{VI})_{эксц}$ соответствуют сумме тетраэдрических радиусов, поэтому связь $B^{IV}-C^{VI}$ имеет преимущественно ковалентный характер. Поскольку средние межатомные расстояния $(Tl-C^{VI})_{эксц}$ близки к сумме ионных радиусов, то очевидно некоторая часть ионной составляющей связи $Tl-C^{VI}$. Рассмотрим изменение характера химической связи в направлении $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ и $S \rightarrow Se$ с учетом того, что увеличение разницы $(B^{IV}-C^{VI})_{ков} - (B^{IV}-C^{VI})_{эксц}$ (обозначим ее через γ) увеличивает, а уменьшение — понижает ковалентную составляющую химической связи [10]. Для соединений-аналогов состава $Tl_2Si(Ge)S_3$, $Tl_2Si(Ge, Sn)Se_3$, $Tl_2Ge_2(Sn_2)S_5$ значение γ в ряду $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ уменьшается, равно как и при переходе $S \rightarrow Se$ для соединений $Tl_2SiS_3 \rightarrow Tl_2SiSe_3$, $Tl_2GeS_3 \rightarrow Tl_2GeSe_3$, $Tl_2Ge_2S_5 \rightarrow Tl_2Ge_2Se_5$. Таким образом, в рассматриваемом направлении с увеличением главного квантового числа уменьшается ковалентная и уве-

личивается металлическая составляющая химической связи. Это проявляется и в образовании кристаллических структур исследованных соединений. Так, для кремниевых и германиевых соединений типа $Tl_2B^{IV}C_3^{VI}$ и $Tl_2B_2^{IV}C_5^{VI}$ характерно наличие в структуре сложных анионов $[Si_2S_6]^{4-}$, $[Si_2Se_6]^{4-}$, $[Ge_2S_6]^{4-}$, $[Ge_2Se_6]^{4-}$, $[Ge_4S_{10}]^{4-}$, $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$ [11, 13–15].

Энтальпии и энтропии плавления (табл. 2) для большинства соединений систем $Tl_2C^{VI}-B^{IV}C_2^{VI}$ в направлении $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ изменяются аналогично температурам плавления: от кремниевых соединений к германие-

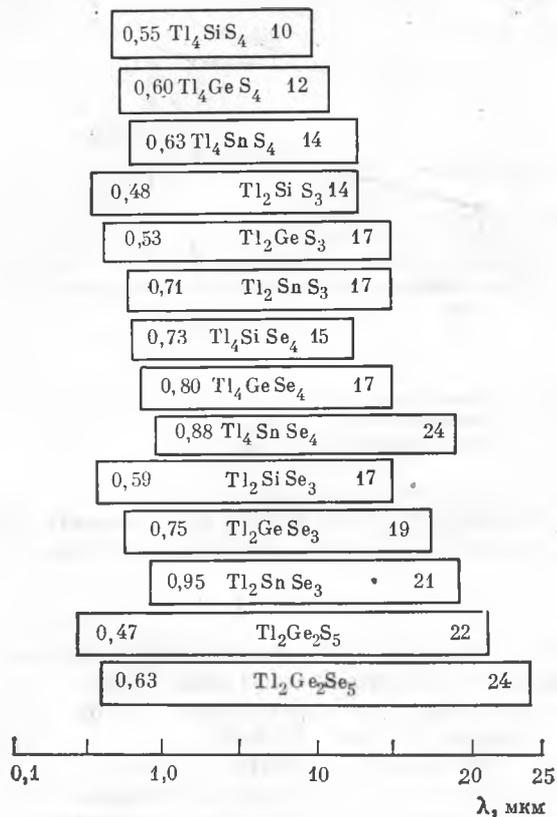


Рис. 3. Области прозрачности полученных монокристаллов

вым их значения уменьшаются, а затем возрастают у оловянных. Такие специфические изменения связаны с явлением вторичной периодичности, которое характерно для элементов этой подгруппы. Уменьшение энтальпий и энтропий плавления наблюдается при переходе от сложных сульфидов к селенидам.

Все рассматриваемые кристаллы являются полупроводниками. Значения удельного сопротивления находятся в пределах $3 \cdot 10^3$ (Tl_4GeSe_4) — $2 \cdot 10^{12}$ Ом·м ($Tl_2Si_2S_3$). В направлении $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ для соединений $Tl_4Si(Ge, Sn)S_4$, $Tl_2Si(Ge, Sn)S_3$, $Tl_2Si(Ge, Sn)Se_3$ и в направлении $Si \rightarrow Ge$ для $Tl_2Si_2(Ge_2)S_5$ имеет место уменьшение удельного сопротивления. Аналогичное изменение наблюдаем для всех типов рассматриваемых соединений при переходе $S \rightarrow Se$.

Отмеченные на рис. 3 границы соответствуют 40–70%-ной прозрачности образцов толщиной несколько миллиметров. Как видим, для однотипных соединений наблюдается смещение коротковолнового края области пропускания в более длинноволновую область спектра, что влечет за собой аналогичные уменьшения значений ширины запрещенной зоны (табл. 2). Характер изменения ширины запрещенной зоны в направлении $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ в зависимости от величин обратных орбитальных радиу-

сов этих элементов [18] для группы соединений $Tl_4Si(Ge, Sn)S_4(Se_4)$, $Tl_2Si(Ge, Sn)S_3(Se_3)$ весьма идентичен (рис. 4).

Ацентричность пр. гр. соединения Tl_4GeS_4 [12] обуславливает возможность его применения в устройствах нелинейной оптики. Анизотропия свойств кристаллов Tl_2SnS_3 позволяет использовать их, например, в технике обработки анизотропных сигналов. Монокристаллы соединений

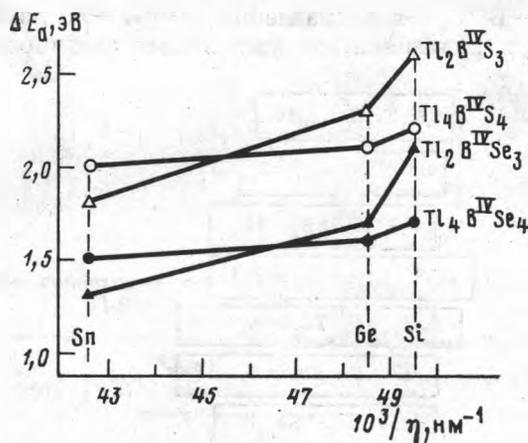


Рис. 4. Изменение ширины запрещенной зоны изученных соединений в зависимости от обратных величин орбитальных радиусов Si, Ge и Sn

Tl_2GeS_3 , Tl_2SnS_3 , Tl_4SnS_4 , Tl_2SnSe_3 можно использовать в качестве фоточувствительных элементов полупроводниковых приборов.

ВЫВОДЫ

На основе исследования фазовых равновесий в системах $Tl_2C^{VI}-B^{IV}C_2^{VI}$ определены условия и выращены методом Бриджмена — Стокбаргера кристаллизацией расплава монокристаллы Tl_4SiS_4 , Tl_2SiS_3 , $Tl_2Si_2S_5$, Tl_4GeS_4 , Tl_2GeS_3 , $Tl_2Ge_2S_5$, Tl_4SnS_4 , Tl_2SnS_3 , Tl_4SiSe_4 , Tl_2SiSe_3 , Tl_4GeSe_4 , Tl_4SnSe_4 , Tl_2SnSe_3 , а раствора в расплаве — Tl_2GeSe_2 , $Tl_2Ge_2Se_3$.

Показано, что химическая связь в рассматриваемых соединениях имеет ковалентно-ионный характер с преобладанием ковалентной составляющей. С увеличением главного квантового числа при переходе $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ увеличивается металлическая и уменьшается ковалентная составляющие химической связи.

Рассмотрены закономерности изменения температуры плавления, энтальпий и энтропий плавления, удельного сопротивления, ширины запрещенной зоны для различных типов исследованных соединений в направлении $Si \rightarrow Ge \rightarrow Sn$ и $S \rightarrow Se$.

Литература

1. Hoenou P., Eholie R. Etude du système $SnSe_2 - Tl_2Se$. — С. г. Acad. sci., Paris, Sér. C, 1976, t. 283, № 16, p. 731.
2. Готук А. А. Исследование фазовых равновесий и термодинамических свойств систем, образованных халькогенидами таллия и олова (свинца): Автореф. дис. на соиск. уч. ст. канд. хим. наук. Баку: Азерб. гос. ун-т, 1979.
3. Туркина Е. Ю., Кожина И. И., Орлова Г. М., Образцов А. А. Взаимодействие компонентов в тройной системе $Tl - Ge - Se$ по разрезам $Tl_2Se - GeSe_2$ и $TlSe - Ge$. — Журн. неорганической химии, 1978, т. 23, № 2, с. 497.
4. Кулиева Н. А., Бабанлы М. Б. Фазовые равновесия в системе $Tl_2S - GeS_2$ и теплоты плавления соединений Tl_4GeS_4 и Tl_2GeS_3 . — Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1981, т. 17, № 3, с. 421.
5. Бабанлы М. Б., Кулиева Н. А. Системы $Tl_2Se - GeSe_2$ и $TlSe - GeSe(GeSe_2)$. — Журн. неорганической химии, 1983, т. 28, № 6, с. 1557.
6. Лазарев В. Б., Переш Е. Ю., Староста В. И. Фазовые равновесия в системах $Tl_2S(Se) - SiS_2(Se_2)$. — Журн. неорганической химии, 1983, т. 28, № 8, с. 2097.

7. Лазарев В. Б., Староста В. И., Переш Е. Ю. Области гомогенности соединений Tl_4SiS_4 , Tl_2SiS_3 и $Tl_2Si_2S_5$.— Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, № 6, с. 1571.
8. Староста В. И., Лазарев В. Б., Переш Е. Ю., Мудрый В. В. Фазовые равновесия и свойства соединений системы $Tl_2S - GeS_2$.— Журн. неорган. химии, 1984, т. 29, № 12, с. 3131.
9. Дей К., Селбин Д. Теоретическая неорганическая химия. М.: Химия, 1976.
10. Olivier-Fourcade J., Jumas J., Ribes M., Philippot E., Maurin M. Evolution structurale et nature des liaisons dans la série des composés soufres du silicium, du germanium, et du l'étain.— J. Solid State Chem., 1978, v. 23, № 1-2, p. 155.
11. Eulenberger G. Ternäre Thalliumchalkogenide mit $Tl_4Ge_2S_8$ -Struktur.— Monatsh. Chem., 1982, B. 113, № 8-9, S. 859.
12. Eulenberger G. Die Kristallstruktur des Thallium (I) thiogermanats Tl_4GeS_4 .— Z. Kristallogr., 1977, B. 145, № 5-6, S. 427.
13. Eulenberger G. Tetrathallium(I)-di- μ -thio-germanat.— Acta crystallogr. B, 1978, v. 34, № 8, p. 2614.
14. Eulenberger G. Die Kristallstruktur des Thallium(I) thiogermanats $Tl_4Ge_4S_{10}$.— Acta crystallogr., 1976, v. 32, № 11, p. 3059.
15. Eulenberger G. $Tl_4Ge_4Se_{10}$, ein Thallium(I) selenogermanat mit adamantanologem anion $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$.— Z. Naturforsch., 1981, B. 36b, № 4, S. 521.
16. Eulenberger G. $Tl_2Sn_2S_5$ ein Thallium(I) thiostannat (IV) mit fünffach koordiniertem Zinn.— Z. Naturforsch., 1981, B. 36b, № 6, S. 687.
17. Jaulmes S., Houenou P. Structure cristalline du seleniure d'étain IV et de thallium I: Tl_2SnSe_3 .— Mater. Res. Bull., 1980, v. 15, № 7, p. 911.
18. Годовиков А. А. Химические основы систематики минералов. М.: Недра, 1979.

Ужгородский государственный
университет

Поступила в редакцию
29.III.1985

Институт общей и неорганической
химии им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР