

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

ЖУРНАЛ
НЕОРГАНИЧЕСКОЙ
ХИМИИ

(ОТДЕЛЬНЫЙ ОТТИСК)

2

МОСКВА · 1982

УДК 541.123.2+546.548.55+546,33'86'22

ПЕРЕШ Е. Ю., ШИБРЕО Л. С., ТКАЧЕНКО В. И.,
 СТАРОСТА В. И., БИКИНЕСИ А. А., БАТОРИ К. А.,
 ДЬОРДЯЙ В. С.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА МОНОКРИСТАЛЛОВ СОЕДИНЕНИЙ Tl_4GeS_4 И Tl_4GeSe_4

Методом количественной термографии изучены сплавы в окрестностях соединений Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4 , построены соответствующие участки диаграмм плавкости. Установлено, что область гомогенности соединения Tl_4GeS_4 по разрезу Tl_2S-GeS_2 находится в интервале концентраций 29,30–34,80 мол. % GeS_2 , а соединения Tl_4GeSe_4 по разрезу $Tl_2Se-GeSe_2$ ограничивается составами 31,85–34,70 мол. % $GeSe_2$. Для обоих соединений максимум на диаграммах плавкости не соответствует стехиометрическому составу и несколько смещен в сторону более легкоплавкого компонента. Определены энтальпии плавления и рассчитаны энтропии плавления соединений Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4 .

С учетом полученных диаграмм плавкости методом Бриджмена выращены монокристаллы соединений Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4 с одинаковым соотношением компонентов по всей длине монокристалла. Измерены плотность, микротвердость, электропроводность, спектральное распределение фотопроводимости, сняты спектры пропускания и комбинационного рассеяния света, определена ширина запрещенной зоны исследуемых монокристаллов.

В работе [1] изучена кристаллическая структура соединений Tl_4GeS_4 (I), Tl_2GeS_3 (II), $Tl_2Ge_2S_5$ (III). Показано, что I и III кристаллизуются в моноклинной сингонии (пр. группа Cs или $C 2/c$), периоды решетки: $a=12,44$; $b=11,23$; $c=7,59$ Å; $\beta=111,0^\circ$; $Z=4$ для I и $a=15,00$; $b=14,94$; $c=8,80$ Å; $\alpha=107,0^\circ$; $Z=8$ для III. Соединение II кристаллизуется в триклинной сингонии с периодами решетки: $a=6,82$; $b=6,84$; $c=8,55$; $\alpha=89,1^\circ$; $\beta=112,1^\circ$; $\gamma=113,2^\circ$; $Z=2$. Авторы [2], исследуя фазовые равновесия в тройной системе $Tl-Ge-Se$, отметили образование на разрезе $Tl_2Se-GeSe_2$ трех соединений: Tl_4GeSe_4 (с температурой плавления 655 К), Tl_2GeSe_3 и $Tl_2Ge_2Se_5$ с температурами перитектических превращений 714 и 775 К соответственно.

Область гомогенности и соединений Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4 не изучена. В то же время такие сведения необходимы для уточнения режимов выращивания монокристаллов, расчета возможных изменений состава по всей длине кристалла [3, 4] и, в конечном итоге, для разработки условий получения монокристаллов с воспроизводимыми свойствами.

Цель настоящей работы заключалась в определении области гомогенности, выращивании и исследовании некоторых физико-химических, электрофизических и оптических свойств монокристаллов соединений Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4 .

Исследуемые сплавы систем $(Tl_2S)_x(GeS_2)_{1-x}$ и $(Tl_2Se)_x(GeSe_2)_{1-x}$ синтезировали прямым методом сплавления из элементарных компонентов, содержащих не менее 99,9999% основного вещества. Синтез проводили в специальных кварцевых ампулах, откачанных до $267 \cdot 10^{-4}$ Па. Затем образцы отжигали в течение 800 ч при температурах, выбранных на основе предварительных данных дифференциального термического анализа. В области соединения Tl_4GeS_4 по разрезу Tl_2S-GeS_2 синтезировали и исследовали 24 сплава в интервале от 27 до 39 мол. % GeS_2 , а для соединения Tl_4GeSe_4 20 сплавов в интервале концентраций 28–38 мол. % $GeSe_2$. Синтезированные сплавы исследовали методом количественной термографии, методика которой описана в [5]. Для каждого сплава проводили 5–7 опы-

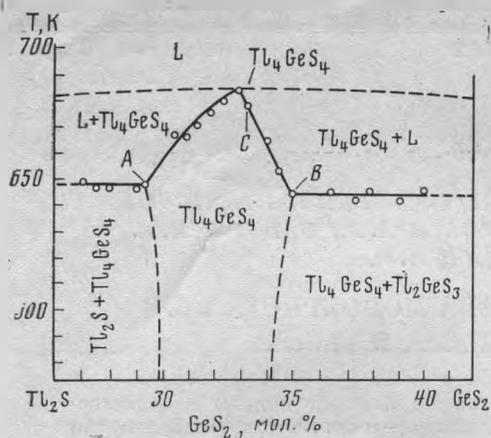


Рис. 1

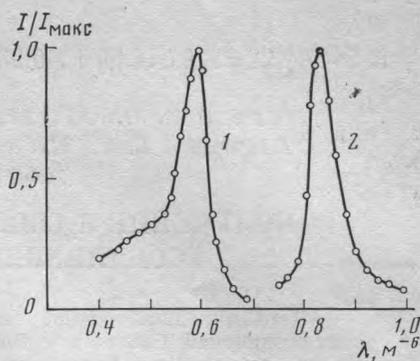


Рис. 3

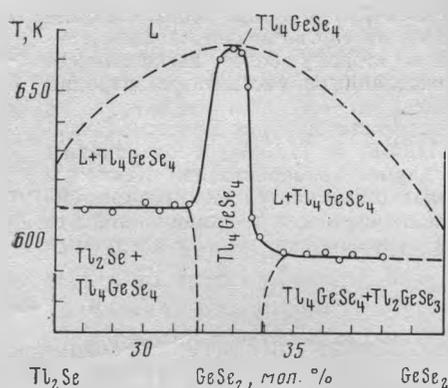


Рис. 2

Рис. 1. Область гомогенности соединения Tl_4GeS_4

Рис. 2. Область гомогенности соединения Tl_4GeSe_4

Рис. 3. Спектры фотопроводимости Tl_4GeS_4 (1) и Tl_4GeSe_4 (2)

тов. В некоторых случаях для уточнения результатов применяли микро-структурный и рентгеновский фазовый методы анализа.

На основе полученных данных построен участок диаграммы плавкости в области соединения Tl_4GeS_4 , представленный на рис. 1. Как видим, максимальная точка на диаграмме плавкости в области гомогенности соединения Tl_4GeS_4 не соответствует стехиометрическому составу и смещена в сторону более легкоплавкого компонента на 0,30 мол.%. Температура плавления сплава, отвечающего этой точке, равна 685К. Сплав стехиометрического состава Tl_4GeS_4 (точка C) начинает плавиться при 677К. Эвтектическая линия, примыкающая к области гомогенности со стороны Tl_2S , находится при 648К. Аналогичная линия со стороны GeS_2 наблюдается при 644К. Соотношение взаимодействующих компонентов в точке A отвечает составу: $(Tl_2S)_{0,707}(GeS_2)_{0,293}$, а в точке B — $(Tl_2S)_{0,652}(GeS_2)_{0,348}$. Растворимость Tl_2S в Tl_4GeS_4 при 648К составляет 4,00 мол.%, а GeS_2 при 644К — 1,51 мол.%

Максимальное переохлаждение при скорости охлаждения $0,083K \cdot c^{-1}$ наблюдается у сплава стехиометрического состава Tl_4GeS_4 и составляет 48К. Для остальных исследуемых сплавов наблюдали определенную закономерность: по мере удаления от стехиометрического состава к точкам A и B значения температур переохлаждения уменьшаются и при достижении эвтектических горизонталей практически не изменяются.

На рис. 2 приведен участок диаграммы плавкости системы $Tl_2Se - GeSe_2$ в области соединения Tl_4GeSe_4 . Из полученных данных следует, что максимум на диаграмме плавкости соответствует составу $(Tl_2Se)_{0,671} \cdot (GeSe_2)_{0,329}$, т. е. смещен от состава Tl_4GeSe_4 на 0,40 мол.% в сторону более легкоплавкого компонента. Температуры плавления сплавов, отвечающие максимуму и стехиометрическому составу, равны 664 и 661К со-

ответственно. Область гомогенности соединения Tl_4GeSe_4 по разрезу $Tl_2Se - GeSe_2$ находится в интервале концентраций 31,85–34,70 мол. % $GeSe_2$. Очевидно, тетраселеногерманат таллия не является типичным дальтони́дом, так как две ветви солидуса в области пересечения с ликвидусом образуют не острый, а слегка «пологий» максимум. Кроме того, как уже было отмечено выше, максимум на диаграмме плавкости не соответствует стехиометрическому составу Tl_4GeSe_4 .

Методом количественного термического анализа [5] определены энтальпии плавления соединений Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4 (15,9 и 11,0 кДж·моль⁻¹) и рассчитаны энтропии плавления (23,5 и 16,6 Дж·моль⁻¹·град⁻¹).

Свойства монокристаллов Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4

Состав	d , кг/м ³	H , в/м ²	σ , ом ⁻¹ ·м ⁻¹ (293К)	Область прозрачности, М·10 ⁻⁶	E_g , Дж·10 ⁻¹⁹
Tl_4GeS_4	6800	906·10 ⁶	4·10 ⁻⁸	0,6÷12,0	3,31
Tl_4GeSe_4	7600	1248·10 ⁶	3·10 ⁻⁴	0,8÷17,0	2,48

Монокристаллы соединений Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4 выращивали методом Бриджмена с учетом описанных выше диаграмм плавкости. Для этого синтез шихты проводили в специальных эвакуированных до $267 \cdot 10^{-4}$ Па кварцевых ампулах с оттянутым носиком, которые впоследствии служили в качестве ростовых ампул. Учитывая значительное переохлаждение расплавов исследуемых соединений на стадии зародышеобразования проводили длительный отжиг, что в значительной мере исключало возможность спонтанной кристаллизации в капиллярной части ростовой ампулы. Скорость передвижения фронта кристаллизации изменяли от $2,5 \cdot 10^{-8}$ до $8,5 \cdot 10^{-8}$ м/с, при градиенте температуры в зоне кристаллизации $275 \cdot 10^3 - 279 \cdot 10^5$ К/м. Таким образом были получены монокристаллические булы соединения Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4 длиной 0,025 и 0,020 м, диаметром 0,018 и 0,015 м соответственно. Контроль состава выращенных монокристаллов осуществляли химическим количественным анализом проб, взятых с верхней, средней и нижней части монокристаллической булы. Результаты анализа показали, что для выращивания монокристаллов Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4 с одинаковым соотношением компонентов по всей длине монокристалла целесообразно использовать шихту состава, отвечающего максимальной точке на представленных диаграммах плавкости (рис. 1, 2). Монокристаллы Tl_4GeS_4 темно-красного, в толстых слоях (более 0,005 м) непрозрачные, а Tl_4GeSe_4 серого цвета, на воздухе при обычных условиях устойчивы.

На выращенных монокристаллах исследованы некоторые физико-химические, электрофизические и оптические свойства. Плотность измеряли методом гидростатического взвешивания при 293К, а микротвердость на твердометре ПМТ-3 при нагрузке 0,147 н/м². Электрофизические и фотоэлектрические свойства исследовали на специально подготовленных образцах в вакуумном криостате, откачанном до $133 \cdot 10^{-4}$ Па. Для измерений использовали алюминиевые или аквадаговые контакты. Токи фиксировали электрометрическим усилителем и записывали на двухкоординатном самописце ПДС-0 21М. Спектральные зависимости фотопроводимости снимали на монохроматоре УМ-2. Измерение оптических спектров пропускания проводили на спектрометрах ИКС-14 и СФ-4А, а комбинационное рассеяние света на спектрометре ДФС-24. Для возбуждения использовали He — Ne лазер ЛГ-38 ($\lambda = 6328 \cdot 10^{-10}$ м).

Некоторые свойства исследуемых монокристаллов представлены в таблице.

Монокристаллы Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4 фоточувствительны в видимой области спектра, отношение σ_f , σ_r (где σ_r , σ_f — удельные проводимости в темноте и при освещении лампочки накаливания) равны ≈ 10 для Tl_4GeS_4 и 2 для Tl_4GeSe_4 . Спектральное распределение фоточувствительности исследованных монокристаллов при комнатной температуре приведено на рис. 3. Оценивая в первом приближении ширину запрещенной зоны этих кри-

сталлов по положению основного максимума фотопроводимости, имеем значения $3,36 \cdot 10^{-19}$ Дж и $2,4 \cdot 10^{-19}$ Дж соответственно для Tl_4GeS_4 и Tl_4GeSe_4 при 293К. Эти данные согласуются со значениями оптической ширины запрещенной зоны, которые определяли по спектрам поглощения (см. таблицу).

Для выяснения молекулярной природы соединения Tl_4GeS_4 проведены измерения спектра комбинационного рассеяния света (КРС), который представлен на рис. 4. С учетом того, что структура данного кристалла рассматривается как соединение тетраэдрических GeS_4^{4-} -ионов, связанных ионами Tl^+ по всем трем пространственным направлениям преимущественно электростатическими силами [1], нам удалось частично расшифровать спектр КР Tl_4GeS_4 . Из представленного рисунка видно, что колебательный спектр Tl_4GeS_4 содержит решеточные колебания ионов (область $10 \div$

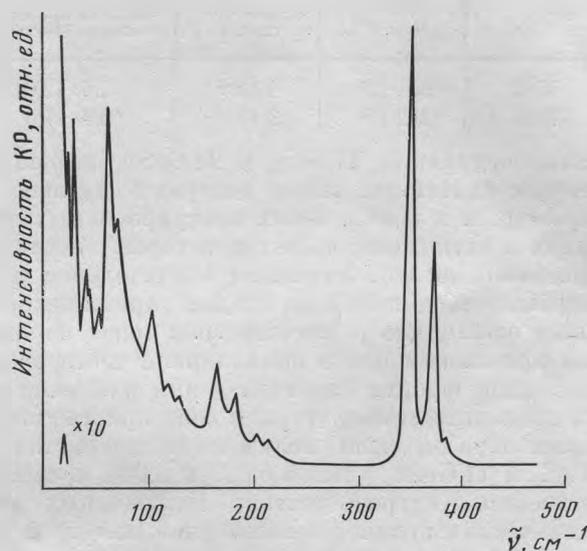


Рис. 4. Спектр комбинационного рассеяния света соединения Tl_4GeS_4

$\div 80 \text{ см}^{-1}$) и внутренние колебания тетраэдрических ионов GeS_4^{4-} ($100 \div 400 \text{ см}^{-1}$). Для этого иона в водном растворе методом КР и ИК спектроскопии определены значения $\nu_1=343$; $\nu_2=114$; $\nu_3=367$; $\nu_4=147 \text{ см}^{-1}$ [6].

Сравнение колебательных частот ионов GeS_4^{4-} в свободном состоянии с колебательными модами Tl_4GeS_4 показывает, что при кристаллизации рассматриваемого соединения поляризующее действие ионов Tl^+ приводит к деформации тетраэдров GeS_4^{4-} , а также к небольшому смещению частот внутренних колебаний.

Из-за отсутствия сведений о кристаллической структуре Tl_4GeSe_4 расшифровать спектр КР данного соединения не представляется возможным.

Принимая во внимание связь нелинейных оптических свойств кристаллов с точечной и пространственной симметриями, которая рассматривается в [7], можно ожидать проявления в кристаллах Tl_4GeS_4 нелинейных оптических свойств.

Литература

1. Eulenberger G., Müller D. Z. Naturforsch., 1974, 29 b, Н. 1-2, S. 118.
2. Туркина Е. Ю., Кожина И. И., Орлова Г. М., Образцов А. А. Ж. неорганической химии, 1978, т. 23, вып. 2, с. 497.
3. Соединения переменного состава / Под ред. Ормонта Б. Ф. Л.: Химия, 1969, с. 50.
4. Вигдорович В. Н., Вольпян А. Е., Курдюмов Г. М. Направленная кристаллизация и физико-химический анализ. М.: Химия, 1976, с. 127.
5. Ворошилов Ю. В., Киш З. З., Семрад Е. Е., Ткаченко В. И. Ж. неорганической химии, 1980, т. 25, вып. 10, с. 2611.
6. Lucovsky G., de Neville J. P., Galeena F. L. Phys. Rev., 1974, v. B. 9, p. 1591.
7. Сонин А. С. Автореф. дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Днепропетровск: Днепропетровский университет, 1971.

Ужгородский государственный университет

Поступила в редакцию
20.IV.1981