

УДК 543.4+541.13

В.Ф. Зінченко, Н.П. Єфрюшина, О.В. Шаповалов, Л.В. Садковська
**Оптичні та електроміграційні властивості
селеносульфідів деяких p -, d - та f - металів**

*Фізико-хімічний інститут ім. О.В. Богатського НАН України
65080, м. Одеса, Люстдорфська дорога, 86
тел. 0482-61-82-25, E-mail: physchem@paco.net*

Наведено дані про короткохвильову (λ_1) та довгохвильову (λ_2) межі області оптичної прозорості декількох складних селеносульфідів шпінельного типу $MM'_2S_2Se_2$ (M -Zn, Eu, M' -Ga, In), а також $Tl_2Ge_2(S, Se)_5$. Величини λ_1 та λ_2 визначені зі спектрів дифузного відбиття та пропускання і становлять $0,50 \pm 0,60$ мкм та 20–25 мкм, відповідно. Зроблено припущення про різний тип координації атомів халькогенів у халькошпінелях цинку та європію. Встановлений напівпровідниковий характер електропровідності деяких селеносульфідів металів у кристалічному та розтопленому станах. За порядком величин енергетичних параметрів електропровідності $ZnIn_2S_2Se_2$ є провідником зі стрибковим механізмом, проте, при топленні відбувається перехід до квазізонного механізму. Композиція $Tl_2Ge_2(S, Se)_5$ в розтопі є іонно-електронним провідником і не виявляє рис окремої сполуки. Здійснено успішну спробу отримати тонкоплівкове покриття шляхом термічного вакуумного випаровування $ZnIn_2S_2Se_2$ визначено значення λ_1 покриття.

Ключові слова: складні селеносульфідні, область прозорості, електропровідність, розтоп, покриття.

Стаття поступила до редакції 17.02.2001; прийнята до друку 10.04.2001

Селеносульфідні металів, на відміну від сульфідів або селенідів, залишаються не досить вивченими сполуками. Так, авторами [1] наведено дані про синтез та властивості селеносульфідів рідкісноземельних металів. Що стосується складних, тобто двокатіонних селеносульфідів, то відомості про них надто обмежені. Зокрема, у роботах [2, 3] повідомляється про одержання складних селеносульфідів типу халькошпінелей, а саме $ZnIn_2S_2Se_2$ та $CdIn_2S_2Se_2$.

У даній роботі проведено синтез та вивчено оптичні і електроміграційні властивості селеносульфідів типу $MM'_2S_2Se_2$, де M – Zn, Eu, M' – Ga, In), а також халькогерманату талію складу $Tl_2Ge_2(S, Se)_5$. Синтез цинк-індієвої

халькошпінелі та селеносульфогерманату талію проводили шляхом сплавлення відповідних сульфідних та селенідних сполук. Сплавлення компонентів сполук: $ZnIn_2S_2Se_2$ та $Tl_2Ge_2(S, Se)_5$ проводили у реакторі з кварцового скла в середовищі гелію при температурах, відповідно, 1050 та 500⁰С. Синтез компонентів проводили у двозонному реакторі за методикою, що описана у роботі [4]. Синтезовані продукти, тобто $ZnIn_2S_2Se_2$ та $Tl_2Ge_2(S, Se)_5$ мали схоже забарвлення (вишнево-червоне). Аналогічним чином проводили синтез європейських халькошпінелей. Умови синтезу наведені у табл. 1. Показано також принципову можливість синтезу сульфо-селеношпінелей (на прикладі $CdIn_2S_2Se_2$) шляхом взаємодії сульфошпінелі ($CdIn_2S_4$)

Таблиця 1.

Умови синтезу складних халькогенідів металів

Халькогенід	Температура, °С		Примітки
	Металів	халькогенів	
$\text{EuGa}_2\text{S}_2\text{Se}_2$	190–900	330–900	Перетоплено при 1150°С
$\text{EuIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$	180–1080	300–1050	
ZnIn_2S_4	Інший метод синтезу		
ZnIn_2Se_4	400–850	440–900	
$\text{ZnIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$	Стоплення при 1050°С ZnIn_2S_4 та ZnIn_2Se_4		
$\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$	270–500	400–700	
$\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$	270–500	500–650	
$\text{Tl}_2\text{Ge}_2(\text{S},\text{Se})_5$	Стоплення при 500°С $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$ та $\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$		

та селеношпінелі (CdIn_2Se_4) у сольовому розтопі (KCl) аналогічно тому, як це було зроблено для халькогенідів простішого складу [5].

Всі сполуки ідентифіковано методами хімічного та рентгенофазового аналізу. Підтверджено утворення сполук $\text{ZnIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ та $\text{CdIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$. У випадку сполук складу $\text{EuGa}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ та $\text{EuIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ про їх утворення свідчить відсутність вихідних сульфо- та селеношпінелей; пряме підтвердження їх наявності є неможливим через відсутність будь-яких даних про зазначені сполуки у науковій літературі. Що стосується так званого селеносульфогерманату талію, то, як виявилось, він являє собою твердий розчин вихідних сполук.

Оптичні властивості полікристалічних зразків селеносульфідів досліджені методами електронної спектроскопії дифузного відбиття та коливальної (ІЧ) спектроскопії пропускання. Спектри дифузного відбиття знімали у діапазоні довжин хвиль 0,2÷2,2 мкм на спектрофотометрі "Lambda 9" фірми "Perkin-Elmer" в режимі $F(R_d) = f(\lambda)$, де $F(R_d)$ функція Кубелки-Мунка, що виражається співвідношенням [6]:

$$F(R_d) = \frac{(1 - R_d)^2}{2R_d}, \quad (1)$$

де R_d – дифузне відбиття відносно

стандарту MgO .

Коливальні спектри пропускання в ІЧ діапазоні знімали як для полікристалічних порошків, запресованих у матрицю броміду калію, так і у вигляді диспергованих у вазеліні суспензій, що було вміщено між скельцями з матеріалу KRS. Вимірювання проводили за допомогою спектрофотометрів "Specord" та "Perkin-Elmer 573" у діапазоні хвильових чисел 2000–200 cm^{-1} . Методом термічного випаровування у вакуумній установці ВУП-2 зі швидкістю біля 2 nm/s в умовах залишкового вакууму 10^{-3} Па нанесено тонкоплівкове покриття $\text{ZnIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$. Спектр пропускання отриманого покриття знято за допомогою спектрофотометра "Hitachi".

Визначення температурних залежностей електропровідності матеріалів проводили як в полікристалічному вигляді, так і в розтопленому стані. Електропровідність полікристалічних матеріалів вимірювали на пресованих пігулках, затиснутих між графітовими електродами зі спеціальними затискувачами. Вимірювання електропровідності розтопів проводили в U-подібній комірці з кварцового скла, у яку вводилися графітові електроди. Комірка попередньо калібрувалася за розтопленням хлоридом калію. Електропровідність вимірювали за допомогою місткової схеми із використанням змінного (частота – 1000 Гц) струму. Питому електро-

провідність (σ) розраховували за формулою:

$$\sigma = G \frac{1}{s}, \quad (2)$$

де G – провідність схеми, $1/s$ – геометричні параметри пігулки (константа комірки у випадку розтопу).

Спектральні залежності дифузного відбиття селеносульфідів (рис.1) мають

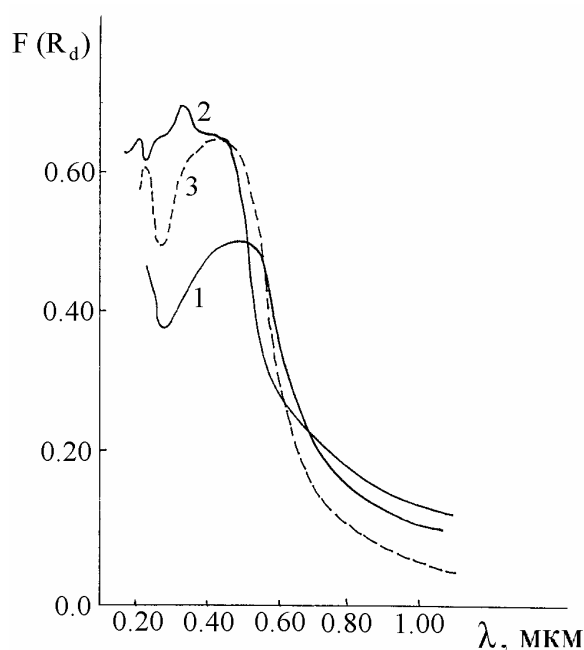


Рис. 1. Спектри дифузного відбиття полікристалічних селеносульфідів металів:
1 – $ZnIn_2S_2Se_2$; 2 – $EuGa_2S_2Se_2$;
3 – $Tl_2Ge_2(S,Se)_5$.

характерний вигляд S-подібних кривих з максимумом, а також точкою перегину. Положення останньої у спектральному діапазоні може слугувати за величину короткохвильової межі області оптичної прозорості (λ_1). Спостерігається характерна зміна оптичних властивостей (забарвлення та значення λ_1) селеносульфідів порівняно з відповідними складними сульфідами та селенідами (табл. 2). Значення λ_1 для селеносульфідів займають проміжні значення по відношенню до аналогічних параметрів сульфідних та селенідних сполук. При цьому, за значенням λ_1 сполука $ZnIn_2S_2Se_2$ є дещо ближчим до сульфідної шпінелі, ніж для селенідної, у той час, як значення λ_1 для $Tl_2Ge_2(S,Se)_5$ та $Tl_2Ge_2Se_5$ майже збігаються. Натомість, селеносульфід – на шпінель $Eu(II)$ практично не відрізняється за величиною λ_1

від вихідних сполук.

Характерні спектри пропускання селеносульфідів у ІЧ діапазоні представлені на рис. 2, які свідчать, що сполуки є цілком

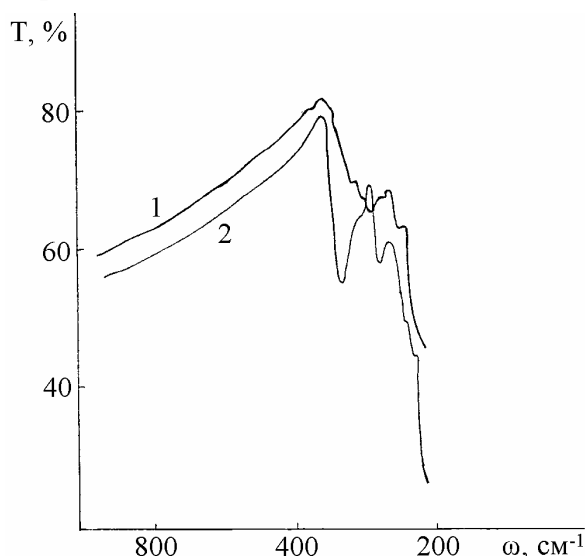


Рис. 2. Спектри пропускання полікристалічних селеносульфідів металів в ІЧ діапазоні:
1 – $ZnIn_2S_2Se_2$; 2 – $EuIn_2S_2Se_2$.

прозорими до $370-365 \text{ cm}^{-1}$. Межа області прозорості у довгохвильовому діапазоні (λ_2) є обмеженою смугою поглинання, виникнення якої обумовлене валентними коливаннями найжорсткішого із зв'язків метал-халькоген. У випадку $ZnIn_2S_2Se_2$ перший головний пік (ω_{A_1}) знаходиться в області біля 300 cm^{-1} , у той час як для $EuIn_2S_2Se_2$ величина ω_{A_1} становить 335 cm^{-1} . Слід зазначити, що у спектрі першої із вказаних сполук у діапазоні $355-300 \text{ cm}^{-1}$ спостерігається значна кількість неподілених піків, а у спектрі другої – плече при 305 cm^{-1} . Така суттєва різниця у спектральних характеристиках двох близьких за формульним складом речовин, скоріш за все, пов'язана з відмінністю їх структур, а отже, систем зв'язків. Оскільки положення піка поглинання у $ZnIn_2S_2Se_2$ та ZnS є досить близькими, зазначений пік можна віднести на рахунок валентних коливань зв'язків $Zn-S$. Натомість, для сполуки $EuIn_2S_2Se_2$ через значно більшу іонність, довжину і приведену масу зв'язків європій (II) – халькоген положення першого головного піка, скоріш за усе, відповідає валентним коливанням зв'язків $In-S$.

Таблиця 2.

Оптичні властивості селеносульфідів металів у видимому діапазоні порівняно з сульфідами та селенідами у полікристалічному вигляді

Складний халькогенід	Колір	λ_1 , мкм
$\text{EuGa}_2\text{S}_2\text{Se}_2$	Жовтий	0,52
EuGa_2S_4	світло-жовтий	0,50
EuGa_2Se_4	Жовтий	0,50
$\text{EuIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$	Оранжевий	0,53
EuIn_2S_4	Жовтий	0,52
EuIn_2Se_4	темно-оранжевий	0,54
$\text{ZnIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$	оранжево-червоний	0,56
ZnIn_2S_4	лимонно-жовтий	0,48
ZnIn_2Se_4	чорний (з червоним відтінком)	0,73
$\text{Tl}_2\text{Ge}_2(\text{S},\text{Se})_5$	Червоний	0,58
$\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{S}_5$	Жовтий	0,47
$\text{Tl}_2\text{Ge}_2\text{Se}_5$	Червоний	0,60

Спектральна характеристика тонкоплівкового покриття селеносульфиду має вигляд кривої з характерними інтерференційними екстремумами (рис. 3), що само по собі свідчить про достатньо

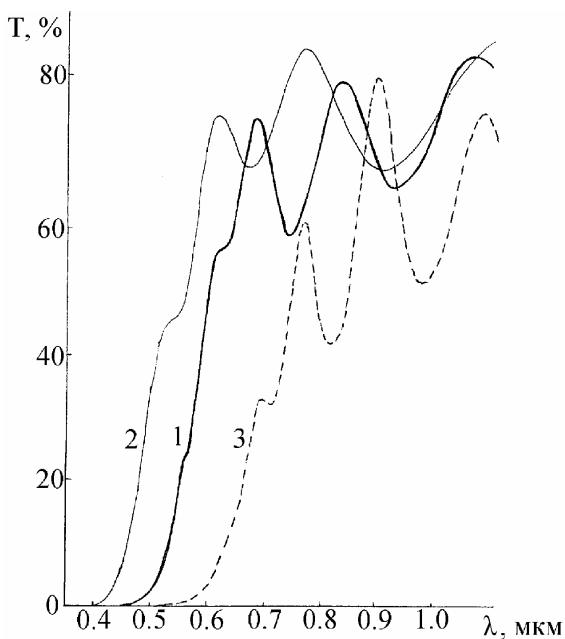


Рис. 3. Спектри пропускання тонкоплівкових покриттів, отриманих випаровуванням складних халькогенідів:

1 – $\text{ZnIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$; 2 – ZnIn_2S_4 ; 3 – ZnIn_2Se_4 .

велику товщину плівки ($d > \frac{\lambda}{2}$), а отже, задовільну адгезію до підкладки. Значення λ_1 сульфоселеношпінелі $\text{ZnIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ становить 0,57 мкм, тобто приймає проміжне значення між аналогічними параметрами покриттів, отриманих з ZnIn_2S_4 (0,48 мкм) та ZnIn_2Se_4 (0,67 мкм); воно є близьким вакуумного випаровування сполуки.

Таким чином, сульфоселеношпінель складу $\text{ZnIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ може розглядатися як вельми перспективний плівкоутворюючий матеріал для оптики видимого та ІЧ діапазонів.

Температурні залежності електропровідності у напівлогарифмічних координатах для полікристалічного та розтопленого зразків $\text{ZnIn}_2\text{S}_2\text{Se}_2$ представлені на рис. 4, 5 (у співставленні з даними для ZnIn_2S_4 та ZnIn_2Se_4). Величина σ сульфоселеношпінелі у високо-температурній (понад 700 °C) області становить проміжне значення між аналогічними параметрами для сульфоспінелі та селеношпінелі.

Розраховані за високотемпературною

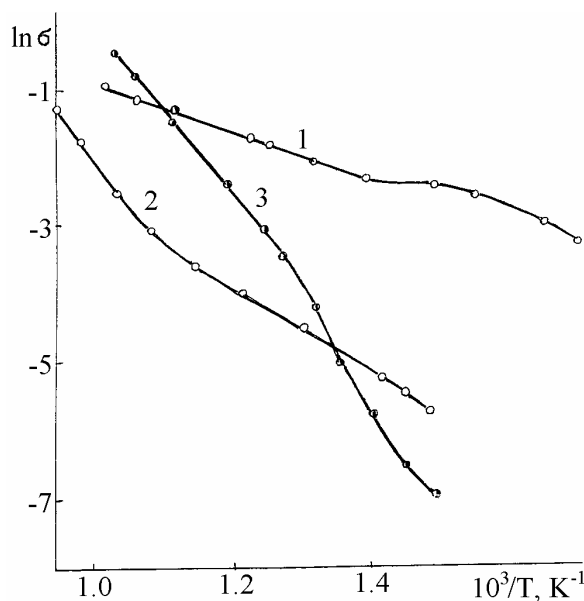


Рис. 4. Температурні залежності електро-
провідності полікристалічних складних
халькогенідів:
1 – $ZnIn_2S_2Se_2$; 2 – $ZnIn_2S_4$; 3 – $ZnIn_2Se_4$.

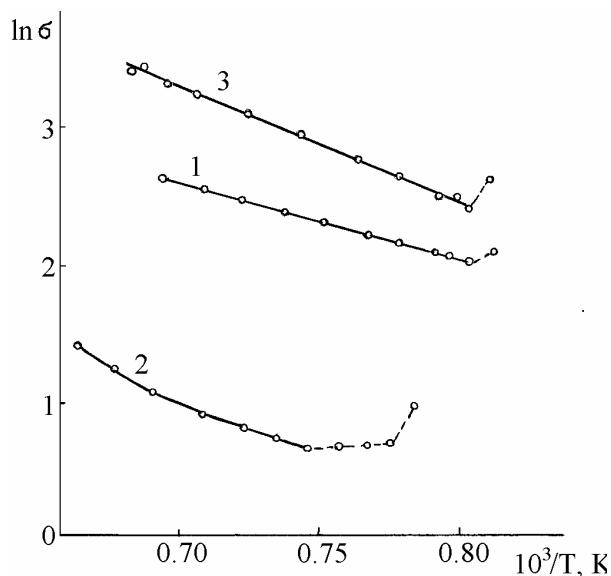


Рис. 5. Температурні залежності електро-
провідності розтоплених складних
халькогенідів:
1 – $ZnIn_2S_2Se_2$; 2 – $ZnIn_2S_4$; 3 – $ZnIn_2Se_4$.

ділянкою залежності $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ значення енергії активації (ΔE_σ) та перед-експоненціального множника (σ^0) становлять відповідно 25 кДж/моль (0,26 eV) та 10 Ом/см. Порядок значень параметрів електронної провідності свідчить

про сильну розпорядкованість сполуки у твердому стані. Що стосується $ZnIn_2S_2Se_2$ у розтопленому стані, зазначені параметри становлять 41,5 кДж/моль та 200 См/см, відповідно, це є свідченням на користь перехідного (від стрибкового до квазізонного) механізму електронного транспорту у $ZnIn_2S_2Se_2$. При кристалізації розтопу спостерігається злам температурної залежності електропровідності, чим сульфоселеношпінель суттєво відрізняється від $ZnIn_2S_4$ та $ZnIn_2Se_4$, що є непрямим підтвердженням індивідуальності сполуки навіть у розтопленому стані.

Селеносульфід складу $Tl_2Ge_2(S,Se)_5$ у розтопленому стані має вельми низькі значення електропровідності (10^{-2} – 10^{-1} Ом/см), яка зменшується при зниженні температури і змінює характер температурної залежності у точці кристалізації. Розраховані за температурною залежністю σ значення її іонної та електронної складових наведені (у порівнянні з аналогічними параметрами для сульфідної та селенідної сполук) у табл.3. Як випливає з наведених даних, при низьких температурах розтоп $Tl_2Ge_2(S,Se)_5$ має переважно іонний характер провідності, проте, з підвищенням температури електронна складова стає переважуючою.

Судячи з параметрів $\Delta E_{\sigma_{el}}$ та σ_{el}^0 , механізм електронного транспорту зарядів є квазізонним, як і для $Tl_2Ge_2Se_5$. Значення y_1 та σ_{el} є близькими до адитивних значень, розраховані за співвідношеннями:

$$\sigma_{el,ад} = \sqrt{\sigma_{el,1} \cdot \sigma_{el,2}}, \quad (3)$$

де $\sigma_{el,1(2)}$ – значення електронної провідності складного сульфїду та складного селенїду, і

$$\sigma_{i,ад} = \frac{1}{2}(\sigma_{i,1} + \sigma_{i,2}), \quad (4)$$

$\sigma_{i,1(2)}$ – значення іонної провідності тих же сполук.

Цей факт свідчить про відсутність помітної хімічної взаємодії у сульфоселенїді. Отже, $Tl_2Ge_2(S,Se)_5$ не є індивідуальною сполукою, а скоріш за усе являє собою твердий розчин суміш із статистично розподіленими фрагментами –

Ge₂S₅ та – Ge₂Se₅.

Таблиця 3

Параметри іонно–електронної провідності розтопів халькогерманатів талію при 600° С

Сполука	Провідність, См/см			v _i , %	ΔE _{σ_{ел}} , кДж/моль	lg σ _{ел} ⁰
	γ	σ _i	σ _{ел}			
Tl ₂ Ge ₂ (S,Se) ₅	0,225	0,099	0,126	44	65	3,6
Tl ₂ Ge ₂ S ₅	0,190	0,136	0,054	72	53	2,9
Tl ₂ Ge ₂ Se ₅	0,350	0,064	0,286	18	75	4,2

- [1] П.Г. Рустамов, О.М. Алиев, А.В. Эйнуллаев, М.П. Алиев. *Хальколантанаты редких элементов*, Москва: Наука (1989).
- [2] Hauseler, M. Himmrich. Zur Kenntnis des quasitären systems Zn-In-S-Se. Der Schnitt ZnIn₂S₄-In₂S₃-In₂Se₃. // *Ztschr. anorg. allg. Chem.*, **535**, pp. 13-14 (1986).
- [3] C. Paracchini, A. Parisini, L. Tarricone. Cadmium indium sulfide–selenide (CdIn₂S₂Se₂): a new semiconducting compound // *Journ. Solid State Chem.*, **65(1)**, pp. 40-44 (1986).
- [4] V.F. Zinchenko. Complex chalcogenides as prospective materials for optical coatings // *Functional mater.*, **7(2)**, pp. 353-355 (2000).
- [5] В.Ф. Зинченко, О.Г. Ерёмин, Г.А. Тетерин, Е.И. Шелихина, В.П. Антонович, И.П. Ковалевская. Исследование растворимости и взаимодействия халькогенидов в расплавленном хлориде калия // *Расплавы*, **5**, сс. 44-47 (1995)
- [6] Г. Кортюм, В. Браун, Г. Герцог. Принципы и методика измерения в спектроскопии диффузного отражения // *Усп. физ. наук.*, **85(2)**, сс. 365–380 (1965).

V.F. Zinchenko, N.P. Efryushina, O.V. Shapovalov, L.V. Sadkovs'ka

Optical and Elettromigrational Properties of Some p–, d– and f–metals Selenosulphides

O.V. Bogatskiy Physics-Chemical Institute, Lyustdorfska Str., 86, 65080, Odessa,
Tel. 0482–61–82–25, E-mail: physchem@paco.net

Data for short–wavelength (λ_1) and long–wavelength (λ_2) limits of the optical transparency intervals of some complex selenosulphides of spinel type MM'₂S₂Se₂ (M – Zn, Eu, M' – Ga, In) as well as Tl₂Ge₂(S,Se)₅ have been given. Values of λ_1 and λ_2 were determined from the diffusion reflectance spectra and transparency spectra and they lie within limits 0,50÷0,60 μm and 20–25 μm , respectively. Conclusion about the different type of chalcogen atoms coordination in the zinc and europium chalcospinels was made. Semiconductor character of conductivity of the some metal selenosulphides in the crystal and molten states was established. Due to the energetic parameters of conductivity ZnIn₂S₂Se₂ was stated as the conductor with jumping mechanism, while at melting its substitution for quasizonic one is occurred. The composition Tl₂Ge₂(S,Se)₅ in the molten state behaves itself as ionic–electronic conductor and does not appear as individual compound. The successful attempt to obtain thin–film coating by thermal vacuum evaporation of ZnIn₂S₂Se₂ was realised and the value of λ_1 of coating has been determined.