

## Badania nad syntezą i właściwościami $TlW_2Se_4$

Wiele znanych obecnie selenków posiada właściwości półprzewodnikowe. Jest to powodem prowadzenia przez wiele ośrodków naukowych intensywnych badań w tym zakresie. Badania prowadzone przez H. Hahna [ 1 ] , J.A.A. Ketelaora [ 2 ] , i K. Burkhardta [ 3 ] wykazały, że w związku chemicznym  $Tl_2Se_2$  będącym półprzewodnikiem tal występuje na dwu różnych stopniach utlenienia : +1 i +3, tak więc wzór ten można przedstawić w postaci  $Tl^{+1}Tl^{+3}Se_2$ . Związek ten krystalizuje w układzie tetragonalnym. Zsyntezowano i opisano również wiele selenków trójskładnikowych typu  $TlM^{+3}Se_2$  [ 4 ] .

Celem niniejszej pracy była synteza i krystalizacja nowego trójskładnikowego selenku  $TlW_2Se_4$  oraz określenie wstępnych danych krystalograficznych i elektrycznych.

### 1. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Do przeprowadzenia syntezy użyto pierwiastków o następującej czystości:  
tal - spektralnie czysty firmy Johnson Matthey Chemicals Limited London,  
wolfram - czysty w postaci drobnokrystalicznego proszku firmy Riedel - de Haen,  
selen - spektralnie czysty firmy Johnson Matthey Chemicals Limited London.

#### 1.1. Synteza

Sporządzono 30 nadważek 2-gramowych zawierających różny, wybrany na podstawie trójkąta Gibbsa, skład pierwiastków. Nadważki umieszczono w kwarcowych próbkach o średnicy wewnętrznej 10 mm. Po odpompowaniu powietrza i uzyskaniu próżni  $10^{-4}$  Tr próbki zatopiono palnikiem wodorowo-tlenowym. Tak uzyskane ampuły o długości około 70 mm wprowadzono do pieca mufłowego i ogrzewano podwyższając temperaturę stopniowo. W 400-500°C w większości ampuł zaszła gwałtowna reakcja z objawami świecenia. Po tak zaobserwowanej reakcji podniesiono powoli temperaturę do 1050°C i w tych warunkach utrzymywano próbki 5 dni. Po tym czasie piec wyłączono i obniżono powoli temperaturę próbek do temperatury otoczenia, z szybkością około 30°C na godzinę. Po rozbiciu ampułek, w czterech próbkach zaobserwowano wyraźne kryształy, których skład jakościowy i ilościowy ustalony na podstawie ich analizy chemicznej był następujący /średni z czterech próbek/:

TI = 22,95% wagowych  
W = 41,44% wagowych  
Se = 35,58% wagowych  
co daje wzór stechiometryczny  $\text{TIW}_2\text{Se}_4$ .

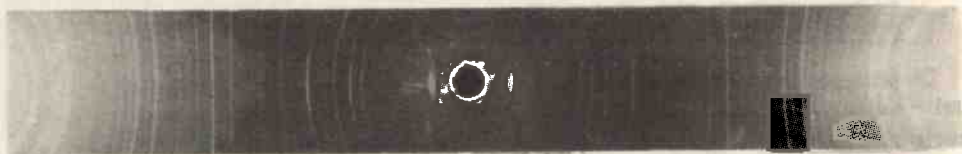
W następnej kolejności sporządzono mieszaninę pierwiastków o składzie procentowym odpowiadającym składowi stechiometrycznemu  $\text{TIW}_2\text{Se}_4$ , zatopiono w kwarcowej ampule stosując próżnię  $10^{-4}$  Tr i ogrzano stopniowo do temperatury  $450^\circ\text{C}$  utrzymując w tej temperaturze do wystąpienia objawów reakcji. Następnie podnoszono stopniowo temperaturę do  $1050^\circ\text{C}$  i utrzymywano próbkę w tej temperaturze 10 dni. Po tym czasie obniżono temperaturę do  $700^\circ\text{C}$  z szybkością  $70^\circ\text{C}$  na godzinę, a w dalszym ciągu powoli do temperatury otoczenia w czasie 10 godzin [5].

Uzyskano kryształy  $\text{TIW}_2\text{Se}_4$  o powierzchni około  $1\text{ cm}^2$  i grubości około  $0,1\text{ mm}$ . Pomiar gęstości  $\text{TIW}_2\text{Se}_4$  wykonano metodą piknometryczną stosując jako ciecz porównawczą toluen. Gęstość ta równa jest  $9,1152\text{ g/cm}^3$ .

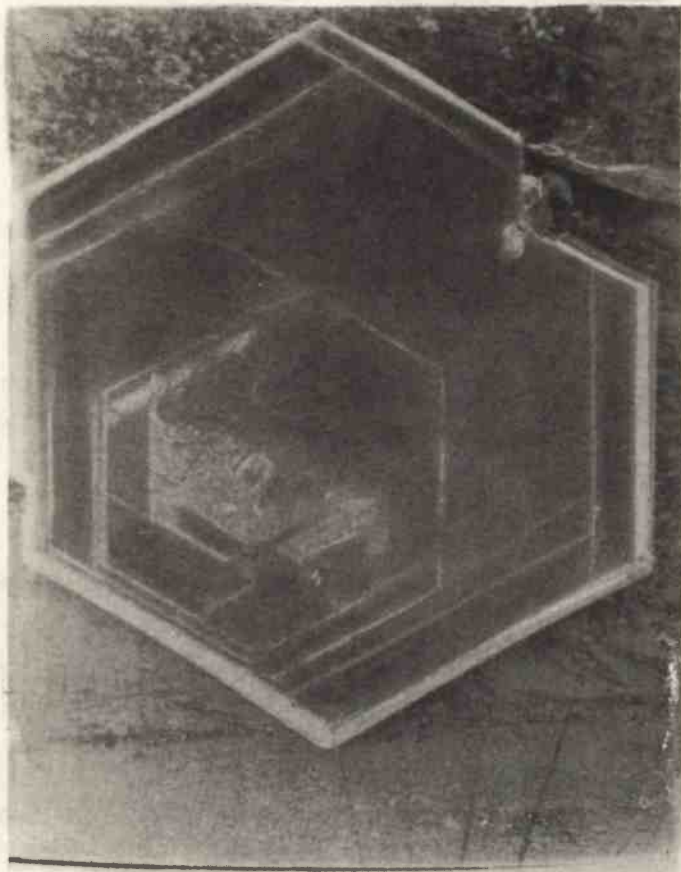
### 1.2. Badanie stałych krystalograficznych

Wykonano analizę rentgenowską otrzymanych kryształów metodą proszkową Debye'a - Scherrera za pomocą aparatu Mars-1, stosując promieniowanie  $K\alpha$  Cu, kamerę o średnicy  $57,3\text{ mm}$  i kapilary szklane średnicy  $0,3\text{ mm}$ . Uzyskany rentgenogram /rys. 1/ wykorzystano do określenia układu krystalograficznego, ilorazu  $c/a = 3,95$  oraz stałych sieciowych, które wynoszą  $a = 3,26$ ,  $c = 12,89$ .

W celu dokładniejszego poznania powierzchni otrzymanych kryształów wykonano zdjęcia na mikroskopie elektronowym typu scanning JSM-S1, co potwierdziło jego budowę heksagonalną /rys. 2/.



Rys. 1. Dyfraktogram proszkowy  $\text{TIW}_2\text{Se}_4$

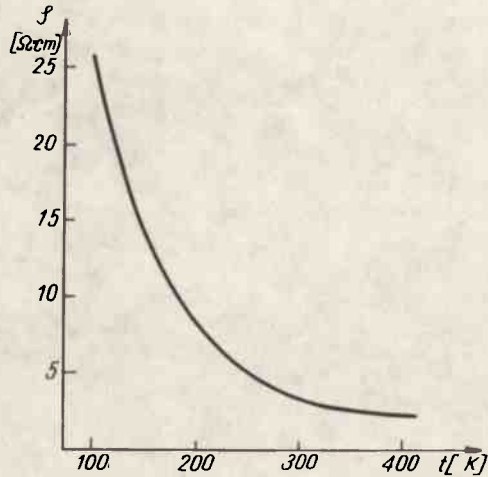


Rys. 2. Kryształ  $\text{TIW}_2\text{Se}_4$  obserwowany na mikroskopie elektronowym

### 1.3. Bodońia elektryczne

Dokonano pomiaru oporności właściwej w zoleżności od temperatury. Do pomiaru użyto sprasowanego /pod naciskiem 10 ton/ związku chemicznego w postaci tabletki o porowatości około 1%. Dwie powierzchnie tabletki naporowano srebrem za pomocą naporowywarki firmy Jeol typ JEE-4B, a następnie za pomocą samoschnącej pasty srebrowej firmy Degusa przylutowano do nich przewody miedziane. Pomiar wykonano w zakresie temperatur od  $-170$  do  $+150^\circ\text{C}$  / $103-423$  K/ stosując prąd 20 mA. Wyniki przedstawione na wykresie /rys. 3/ wskazują na spadek oporności właściwej ze wzrostem temperatury.

Pomiar określający typ przewodnictwa jako "p" wykonano według znaku termo -  
- SEM [7] .



Rys. 3. Zależność oporności właściwej od temperatury dla polikrystalicznego materiału uzyskanego przez sprasowanie  $\text{TiW}_2\text{Se}_4$

#### WNIOSKI

1.  $\text{TiW}_2\text{Se}_4$  można uzyskać drogą bezpośredniej syntezy z pierwiastków.
2.  $\text{TiW}_2\text{Se}_4$  krystalizuje w układzie heksagonalnym.
3. Przeprowadzone badania właściwości elektrycznych wskazują, że uzyskany materiał ze sprasowanego polikrystalicznego  $\text{TiW}_2\text{Se}_4$  jest półprzewodnikiem typu "p".

#### Literatura

1. Hahn H., Klingler W.: Z. anorg. Chem. 260, 1949, 110
2. Ketelaar J.A.A., Hart W.H., Moerel M., Poider D.: Z. Krist. 101 A 1939, 396
3. Burkhardt K., Schubert K., Less J.: Common Metals 18, 1969, 426
4. Poltmann F.E.: Versuche zur Darstellung und Strukturaufklärung ternärer Thalliumchalkogenide, Dissertation
5. Cybulski Z., Sienicki W.: Sposób otrzymywania krystalicznego selenku wolframowo talowego, Zgłoszenie patentowe nr P 195448, 1977
6. Cullity B.D.: Podstawy dyfrakcji promieni rentgenowskich. PWN Warszawa 1964
7. Kowtoniuk N.F., Koncejow J.A.: Pomiar parametrów materiałów półprzewodnikowych. PWN Warszawa 1973