

ХІМІЧНІ НАУКИ**Левковець С.І.***аспірант;***Олексеюк І.Д.***доктор хімічних наук, професор,
завідувач кафедри неорганічної та фізичної хімії;***Левковець В.І.***студент фізичного факультету;***Піскач Л.В.***кандидат хімічних наук, доцент;***Піскач М.Ф.***завідувач лабораторій,**Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки***СИСТЕМА TLBR – HgI₂**

Робота з створення напівпровідникових детекторів γ -випромінення, які працюють при кімнатній температурі, проводиться вже впродовж десятиліть. Первинна мета – отримати параметри пропорційних показників – була досягнута ще в 1970-х роках [1, 2]. Після цього успіху були поставлені нові завдання – наблизитися до характеристик детекторів на основі Si [Li] і високочистого Ge, які працюють при охолодженні рідким азотом. Значний прогрес в цьому напрямі був досягнутий при використанні сполук HgI₂, CdTe і CdZnTe [3]. HgI₂ та TlBr також володіють цікавими фізичними властивостями ($E_g=2,13$ eV, $d=6,4$ г/см³, $Z=80$; 53, $\rho=10^{13}$ Ом·см та $E_g=2,68$ eV, $\rho=10^{12}$ Ом·см, $Z=81$; 35 відповідно) [4] і при їх взаємодії утворюються нові тетрарні сполуки.

Метою роботи є вивчення взаємодій в системі TlBr – HgI₂.

Талій (І) бромід утворюється конгруентно за температури 733 К [5]. В залежності від умов отримання TlBr може кристалізуватися в кубічній сингонії, просторова група $Pm\bar{3}m$ [6–8], $Pm3m$ [9], $Z=1$, або $Fm\bar{3}m$, $Z=4$ [10], з параметрами елементарної комірки $a=0,398$ нм [6]; $a=0,398588$ нм [7]; $a=0,39842$ нм [8]; $a=0,384$ нм [9] або $a=0,6594$ нм [10], чи в орторомбічній сингонії, просторова група $Smc2_1$, $Z=4$, ($a=0,439$ (3), $b=1,25$ (1), $c=0,496$ (3) нм) [11].

Сполука HgI₂ утворюється конгруентно в системі Hg – I [12] при температурі 531 К, при 408 К для неї наявне поліморфне перетворення. Меркурій (II) йодид кристалізується в орторомбічній [13] або тетрагональній [14–15] сингонії, просторова група $Smc2_1$, $Z=4$ ($a=0,47336$ (9), $b=0,74083$ (15), $c=1,3943$ (3) нм) [13]; $P4_2/nmc$, $Z=2$ ($a=0,4361$ (5), $c=1,2450$ (7) нм) [14] або ($a=0,4370$ (1), $c=1,2443$ (3) нм) [15].

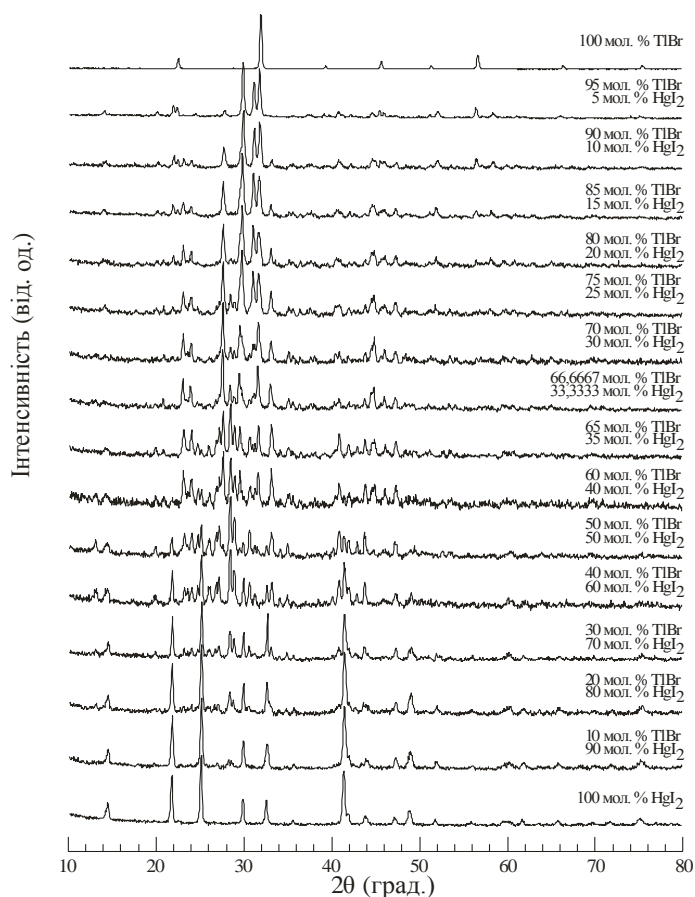


Рис. 1. Дифрактограми синтезованих зразків системи TlBr – HgI₂ при 300 К

Для дослідження системи TlBr – HgI₂ синтезували 14 зразків в повному концентраційному інтервалі. Вихідними матеріалами для приготування сплавів служили попередньо отримані та очищені зонною перекристалізацією бінарні броміди та йодиди, взяті для компоновки в необхідному співвідношенні з точністю до 0,0001 г. Зразки синтезували безпосереднім сплавленням у відкачаних до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па і запаяних кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 873 К. Після 6 год витримки, температуру поступово знижували (~ 20 К/год) до кімнатної температури.

Отримані сплави досліджували рентгенофазовим методом аналізу. РФА проводився методом порошку на дифрактометрі ДРОН4–13 (CuK_α– випромінювання, зйомка по точках, $10^\circ \leq 2\Theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, час відліку в точці – 5с) (рис. 1).

Сполуки HgI₂ кристалізується в тетрагональній сингонії, просторова група $P4_2/nmc$ з параметрами елементарної комірки $a=0,4361$, $c=1,24156$ нм (рис. 2).

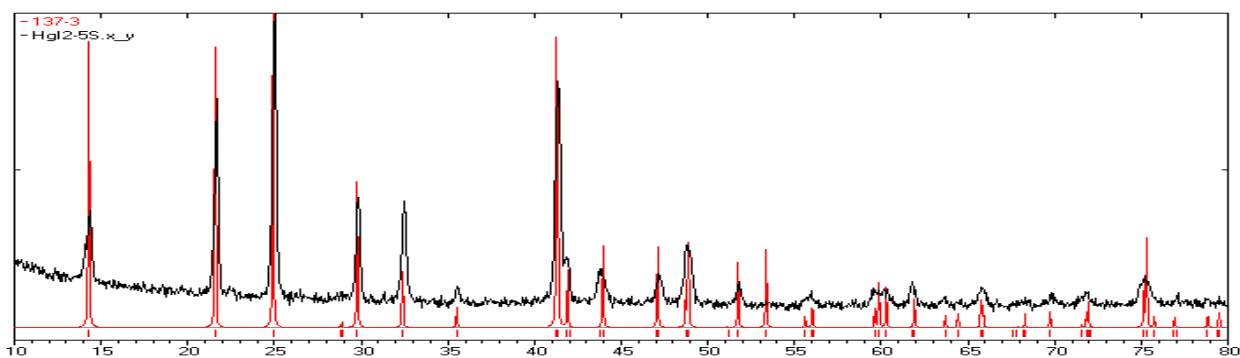


Рис. 2. Експериментальна та теоретична дифрактограма сполуки HgI₂

TlBr проіндексовано в кубічній сингонії, просторова група $Pm-3m$ з параметрами елементарної комірки $a=0,3986$ нм (рис. 3).

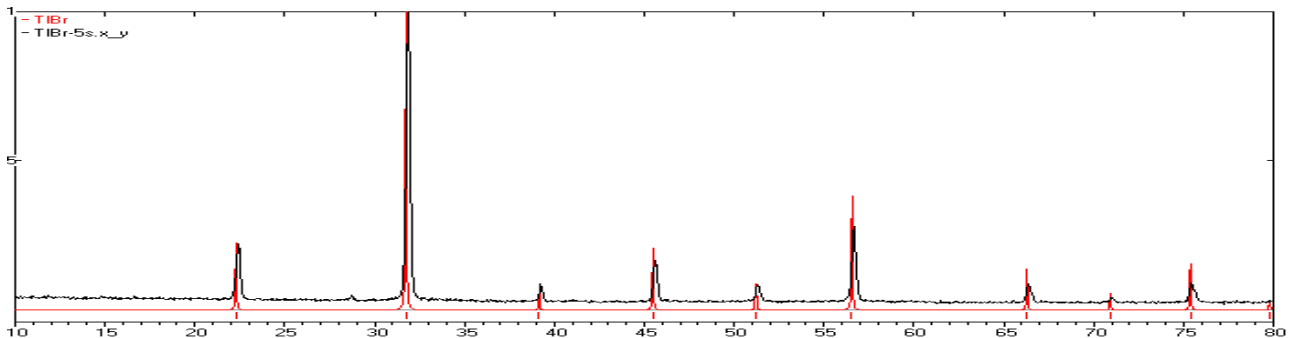


Рис. 3. Експериментальна та теоретична дифрактограма сполуки TlBr

За даними рентгенофазового аналізу, в системі TlBr – HgI₂ виявлено нову тетраарну сполуку Tl₅Hg₂Br₅I₄, при складі 71,43 мол.% TlBr. Досліджено її кристалічну структуру: тетрагональна сингонія, просторова група $I4/mcm$, $Z=4$, параметри елементарної комірки $a=0,85611$ (6), $c=3,0227$ (2) нм.

Список використаних джерел:

1. Swerkowski S. Recent advances with HgI₂, X-ray detectors / S. Swerkowski, G. Armatrout, R. Wichner // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1974. – V. 21. – № 1. – P. 302–304.
2. Slappa M. Capabilities of mercuric iodide as a room temperature X-ray detector / [M. Slappa, G. Huth, W. Seibt et al.] // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 1976. – V. 23. – № 1. – P. 102–116.
3. Comparison of HgI₂, CdTe and Si (p-i-n) X-ray detectors / [J. S. Iwaczyk, R. E. Patt, Y. J. Wang, A. Kh. Khusainov] // Nucl. Instr. and Meth. A. – 1996. – V. 380. – P. 186–192.
4. Абызов А. С. Выбор полупроводникового материала для детекторов гамма-излучения / [А. С. Абызов, В. М. Ажажа, Л. И. Давыдов и др.] // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2004. – № 3. – С. 3–6.
5. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин – Л.: «Химия», 1978. – 392 с.
6. Arkel A. E. About the constitution of mixed crystals / A. E. Arkel // Norsk Geologisk Tidsskrift. – 1925. – V. 8. – P. 217.
7. Smakula A. Precision determination of lattice constants with a Geiger-counter / A. Smakula, J. Kalnajs // Physical Review. – 1955. – V. 99. – P. 1737–1743.
8. Popova M. A. Changes of the lattice constant and hardness in the system TlBr – TlCl / M. A. Popova, T. J. Darvojd, M. A. Gurevich // Zhurnal Neorganicheskoi Khimii. – 1966. – V. 11. – P. 1236–1238.
9. Seiichi K. Self-diffusion coefficients of Tl and Br in TlBr single crystal / K. Seiichi, F. Kazuo, M. Takashi // Chemistry Letters. – 1972. – V. 1. – № 9. – P. 831–834.
10. Blackman M. The polymorphism of thallium and other halides at low temperatures / M. Blackman, I. H. Khan // Proceedings of the Physical Society, London. – 1961. – V. 77. – P. 471–475.
11. Ungelenk J. Zur Polymorphie der Thalliumhalogenide in Aufdampfschichten / J. Ungelenk // Zeitschrift fuer Kristallographie. – 2004. – V. 219. – P. 348–358.
12. Guminski C. The Hg–I (Mercury–Iodine) System / C. Guminski // Journal of Phase Equilibria. – 1997. – V. 18. – № 2. – P. 206–215.
13. Hostettler M. The yellow polymorphs of mercuric iodide HgI₂ / M. Hostettler, H. Birkedal, D. Schwarzenbach // Helvetica Chimica Acta. – 2003. – V. 86. – P. 1410–1422.
14. Jeffrey G. A. On the crystal structures of the red, yellow, and orange forms of mercuric iodide / G. A. Jeffrey, M. Vlasse // Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw. – 2002. – V. 1. – P. 1–123.
15. Delgado J. M. Anharmonic refinement of the crystal structure of HgI₂ with single crystal neutron diffraction data / J. M. Delgado, R. K. McMullan, B. J. Wuensch // Golden Book of Phase Transitions, Wroclaw. – 2002. – V. 1. – P. 1–123.