

УДК 546.683+546.57+546.86+546.87+546.18+546.23+548.55

Сабов В.І., н.с.; Погодін А.І., к.х.н., н.с.; Поторій М.В., д.х.н., проф.;
Сабов М.Ю., к.х.н., доц.

ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ СПОЛУК $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ ТА $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,
вул. Підгірна, 46, м. Ужгород, 88000, e-mail: vitasabov@gmail.com

Складні фосфорвмісні халькогеніди є напівпровідниками з шириною забороненої зони, що змінюється в широких межах, та з широким спектром фізичних властивостей. До цих перспективних функціональних матеріалів відносяться тернарні та кватернарні гексахалькодіфосфати із загальними формулами: $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$, $\text{Me}_4^{\text{I}}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$, $\text{Me}_4^{\text{III}}(\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6))_3$ та $\text{Me}^{\text{I}}\text{Me}^{\text{III}}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$, де Me^{I} - Li, Na, K, Cu, Ag, Tl; Me^{II} - Sn, Pb, Hg, Zn, Fe, Ni, Me^{III} - Al, In, Cr, V, Sb, Bi.

Перші представники сполук типу $\text{Me}_2^{\text{II}}\text{P}_2\text{S}_6(\text{Se}_6)$ були отримані наприкінці 60-их років минулого століття, тоді же було доведено, що їх структури споріднені із шаруватими структурними типами С6 та С19 [1-4]. У їхніх та споріднених до них структурах іони металу Me^{2+} і пари Р-Р, займають октаедричні пустоти між площинами атомів селену. Заміщення двох катіонів M^{2+} , на Me^{1+} (наприклад лужні метали, Tl, Ag, Cu) і M^{3+} (наприклад, Al, Ga, In, d- та f-метали) призводить до формування термодинамічно стабільних кватернарних фаз з подібними до тернарних шаруватими структурами, а значна варіативність при виборі металів дає змогу змінювати фізичні параметри у широких межах [5-10]. Слід також зазначити, що наявність у твердотільних матеріалах елементів з інертною електронною парою (зокрема Sb, Bi) призводить до змін у кристалічній та електронній структурах, що супроводжується проявом цікавих опти-, фотоелектричних та нелінійнооптичних властивостей [7]. Також, окрім дослідження фазових рівноваг у багатокомпонентних системах, що дає в першу чергу, інформацію про умови одержання гомогенних зразків, не менш

важливим є відпрацювання умов одержання якісних, бездефектних монокристалів для дослідження їх фізичних параметрів.

Виходячи із вищесказаного, метою даного дослідження було: розробити умови вирощування якісних монокристалів $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$.

Враховуючи те, що у літературі є відомості про термічну стабільність сполук $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$, для вирощування їх монокристалів було обрано метод направленої кристалізації із розплаву. Також, для мінімізації впливу сторонніх факторів нами було вирішено здійснити синтез вихідної шихти та ріст кристалів в одному технологічному циклі, у ростовій ампулі.

Оскільки, описані у літературі умови синтезу сполук були неоднозначні, нами було проведено попередні експерименти по їх оптимізації. Всі синтези проводились у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах із використанням елементарних компонентів високої чистоти (не менше 99.99 мас.%). Вихідними компонентами при синтезі $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ були елементарні компоненти у стехіометричних співвідношеннях. Оскільки, талій на повітрі миттєво покривається оксидною плівкою, а талій(I) селенід відносно стабільний у природній атмосфері, вихідними компонентами для синтезу $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ були стехіометричні співвідношення селену, сурми, фосфору та, попередньо синтезованого і очищеного, талій(I) селеніду.

Ідентифікацію зразків проводили методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського фазового аналізу (РФА). Для обробки даних РФА використовувались програма PowderCell 2.4 [11].

У літературі наявні структурні дані всіх трьох досліджуваних сполук. Так, $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ кристалізується у ПГ $P2_1$, $a = 6.843 \text{ \AA}$, $b = 7.841 \text{ \AA}$, $c = 9.985 \text{ \AA}$, $\beta = 90.77^\circ$ [10]. Відносно аргентумових фаз у літературі є розбіжності. Згідно [7] обидві моноклінні, кристалізуються у ПГ $C2/m$ з параметрами решітки: $a = 6.20(2) \text{ \AA}$, $b = 10.73(3) \text{ \AA}$, $c = 6.90(2) \text{ \AA}$, $\beta = 107.34(9)^\circ$ для $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та $a = 6.20(2) \text{ \AA}$, $b = 10.71(3) \text{ \AA}$, $c = 6.90(2) \text{ \AA}$, $\beta = 107.20(7)^\circ$ для $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$. Водночас, згідно [10] як $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ так і $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ кристалізуються у характерній для шаруватих структур просторовій групі $R-3$ з параметрами решітки $a = 6.601(1) \text{ \AA}$, $c = 39.742(3) \text{ \AA}$ ($\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$) та $a = 6.6586(5) \text{ \AA}$, $c = 39.687(5) \text{ \AA}$, ($\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$). Методом ДТА також було встановлено температури плавлення сполук, що становили 724 К ($\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$), 741 К ($\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$) та 833 К ($\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$).

За результатами досліджень нами було розроблено умови синтезу сполук (рис.1), що містили поступовий нагрів до температур на 50 К вище точки плавлення, витримка при максимальній температурі протягом 48 годин, повільне охолодження до температури гомогенізуючого відпалу (573 К) і відпал протягом 100 год.

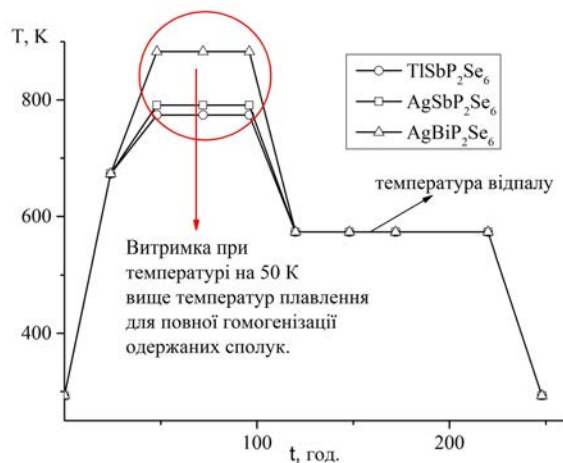


Рис. 1. Режим синтезу сполук $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$.

Враховуючи високу в'язкість розплавів сполук для росту монокристалів нами було обрано конусоподібні ампули діаметром 16 мм.

Синтез шихти здійснювали у горизонтальних печах опору за температур-

ним режимом, представленим на рис. 1. Після синтезу шихти ампули поміщались у ростові установки. Ріст кристалів здійснювали методом направленої кристалізації із розплаву за Бріджменом. Були підібрано близькі до оптимальних умови.

Гradient у точці кристалізації становив 6 К/мм, швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0.25 мм/год., тривалість відпалу не перевищувала 120 годин, а швидкість охолодження до кімнатної температури – 4–5 К/год. Температури "гарячої" та "холодної" зон становили для $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ – 774 К та 480 К, для $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ – 791 К та 490 К, а для $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$; – 883 К та 550 К. В результаті було одержано монокристалічні зразки діаметром 16 мм та довжиною 45 мм (рис 2.).



а)



б)



в)

Рис. 2. Загальний вигляд монокристалів $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ (а), $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ (б) та $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ (в).

Одержані монокристали стійкі на повітрі, з тьмяним металевим блиском, $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$ та $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ сіруватого кольору, а $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ сіруватого з червонуватим відтінком. З конусоподібної частини кристалів було знято порошкограми, що показали повну узгоджуваність з даними представленими у [10].

Список використаних джерел

1. Klingen W., Eulenberger G., Hahn H., Über Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphate vom Typ $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$. *Naturwissenschaften*. 1968, 55(5), 229–230.
2. Klingen W., Eulenberger G., Hahn H., Ueber Hexachalkogenohypodiphosphate vom Typ $\text{M}_2\text{P}_2\text{X}_6$. *Naturwissenschaften*. 1970, 57(2), 88.

3. Klingen W., Ott R., Hahn H., Über die Darstellung und Eigenschaften von Hexathio- und Hexaselenohypodiphosphaten. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973, 396(3), 271–278.

4. Klingen W., Eulenberger G., Hahn H., Ueber die Kristallstrukturen von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{Se}_6$ und $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{S}_6$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1973, 401(1), 97–112.

5. Ouvrard G., Brec R. Modification of the cationic ordering with respect to the chalcogen in the layered $\text{MM}'\text{P}_2\text{X}_6$ phases. Synthesis and structure of two-dimensional AgVP_2Se_6 . *Mater. Res. Bull.* 1988, 23, 1199–1209.

6. Pfeiff R., Kniep R., Quaternary selenodiphosphates(IV): $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}[\text{P}_2\text{Se}_6]$, ($\text{M}^{\text{I}} = \text{Cu, Ag}$; $\text{M}^{\text{III}} = \text{Cr, Al, Ga, In}$). *J. Alloys Comp.* 1992, 186, 111–133.

7. Galdamez A., Manriquez V., Kasaneva J., Avila R.E. Synthesis, characterization and electrical properties of quaternary selenodiphosphates: AMP_2Se_6 with $\text{A} = \text{Cu, Ag}$ and $\text{M} = \text{Bi, Sb}$. *Mater. Res. Bull.* 2003, 38, 1063–1072.

8. Matthew A. Gave, Christos D. Malliakas, David P. Weliky, Mercouri G. Kanatzidis Wide Compositional and Structural Diversity in the System Tl/Bi/P/Q ($\text{Q} = \text{S, Se}$) and Observation of Vicinal P-Tl J Coupling in the Solid State. *Inorg. Chem.* 2007, 46, 3632–3644.

9. Pftzner A., Seidlmayer S., Synthesis and Structure Determination of $\text{AgScP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgErP}_2\text{Se}_6$ and $\text{AgTmP}_2\text{Se}_6$. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2009, 635(4-5), 704–707.

10. Seidlmayer Stefan. Strukturchemische Untersuchungen an exachalkogenohypodiphosphaten und verwandten Verbindungen. *Dissertation*, 2009, 301 p.

11. Kraus W., Nolze G. Powder cell - a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29(3), 301–303.

Стаття надійшла до редакції: 16.05.2017.

SINGLE CRYSTAL GROWTH OF THE $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ AND $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ COMPOUNDS

Sabov V.I., Pogodin A.I., Potorij M.V., Sabov M.Yu.

Crystals of $\text{TlSbP}_2\text{Se}_6$, $\text{AgSbP}_2\text{Se}_6$ and $\text{AgBiP}_2\text{Se}_6$ were growth by vertical Bridgman method. After furnace heating, the upper temperatures were maintained at about 50 K above the melting points. The crystals were grown with a rate of 0.25 mm/hr through a cooling gradient nearly 3-4 K/mm. The obtained crystal was annealed at temperatures which correspond to 2/3 of the melting point for 120 hr. As a result, single crystals without cracks and other discontinuities, robust in air were received. The obtained crystals have identified by XRD. The experimental XRD patterns were in good agreement with calculated on literature data.