

1. Зарубицький О.Г. Очистка металлов в расплавленных щелочах. -М.: Металлургия, 1981.
2. Зарубицький О.Г., Захарченко Н.Ф., Дмитрук Б.Ф. // Ионные расплавы и твердые электролиты. -1990. -Вып. 5. -С. 16—29.
3. Дмитрук Б.Ф., Зарубицький О.Г., Бабич Н.Н. // Укр. хим. журн. -1983. -**49**, № 7. -С. 690—693.
4. Зарубицький О.Г., Скрипун И.Н. // Там же. -2001. -**67**, № 7. -С. 19—24.
5. Бильченко М.Н., Дмитрук Б.Ф., Зарубицький О.Г. // Там же. -1997. -**63**, № 8. -С. 85—88.
6. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. -М.: Мир, 1971.
7. Скрипун И.Н., Бильченко М.Н., Зарубицький О.Г. // Расплавы. -2001. -№ 3. -С. 68—74.
8. Rhamel A., Kruger H. // Werkstoffe und Korrosion. -1967. -**18**, № 3. -S. 193—205.
9. Паюсов С.А., Вильнянский Н.Е. // Журн. неорган. химии. -1966. -**11**, № 6. -С. 1245—1250.
10. Делимарский Ю.К., Дмитрук Б.Ф., Зарубицький О.Г. // Ионные расплавы. -Киев: Наук. думка, 1976. -Вып. 4. -С. 56—65.

Сумской государственной педагогический университет
им. А.С.Макаренка
Институт общей и неорганической химии им. В.И.Вернадского
НАН Украины, Киев

Поступила 30.03.2004

УДК 546.185

В.В. Лісняк, Н.В. Стусь, М.С. Слободяник

ІНТЕРКАЛЯЦІЯ ТАЛІЮ В МОНОФОСФАТНУ ВОЛЬФРАМОВУ БРОНЗУ З ПЕНТАГОНАЛЬНИМИ КАНАЛАМИ $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ *

Досліджено процеси інтеркаляції талію в монофосфатну вольфрамову бронзу $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ при взаємодії з розплавленими солями. Синтезовано монофосфатну вольфрамову бронзу $\text{Tl}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ ($0.6 \leq x \leq 1.53$). Склад кристалів встановлено методом рентгено-спектрального мікроаналізу. За даними рентгенівського фазового аналізу розраховано параметри кристалічної ґратки. Визначено, що температури аномалій опору при 82—174 та 200—278 К залежать від концентрації талію. Валентний стан атомів талію в кристалах монофосфатних вольфрамових бронз досліджено методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії.

Фосфатні вольфрамові бронзи (ФВБ) містять перовскітоподібні шари з октаєдрів WO_6 , з'єднані прошарками з тетраєдрів PO_4 або дифосфатних груп P_2O_7 [1, 2]. Дві родини монофосфатних вольфрамових бронз (МФВБ) відрізняються взаємною орієнтацією шарів (паралельна та антипаралельна), а також формою "вікон", що з'єднують великі порожнини, утворені вісімнадцятьма атомами оксигену (гексагональні та пентагональні). Відомі МФВБг (гексагональні) складу $\text{A}_x(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ (A — Na, Pb, K) [1] та МФВБп (пентагональні), більшість з яких мають склад $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ [2].

Для фосфатних вольфрамових бронз характерні низьковимірні електричні властивості, електронна нестабільність, хвилі зарядової густини [1—4], тому ці об'єкти інтенсивно досліджуються впродовж останніх двадцяти років за

підтримки європейських та українських науково-дослідних програм, наприклад, Human Capital & Mobility, DMR-03-04003, JNICT-CNRS (STRDAC/CEN/431/92), теми "Оксидні матеріали з особливими електрофізичними властивостями" (0101U002160).

Тривалий час вважалося, що інтеркаляція катіонів у матрицю МФВБп взагалі неможлива, а в присутності додаткових катіонів завжди кристалізуються МФВБг.

Електрофізичні властивості МФВБ залежать від товщини перовскітоподібного шару з октаєдрів [1—3], для МФВБг $\text{A}_x(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$ (A — Na, Pb та K) та МФВБп $\text{Na}_{0.1}(\text{WO}_3)_6(\text{PO}_2)_4$ також встановлено залежність властивостей від типу та концентрації позакаркаєвих катіонів [4—6].

Хоча відомості про талійвімісні МФВБ на сьогоднішній день у літературі відсутні, близь-

* Роботу підтримано Фондом фундаментальних досліджень (грант № 0101U002160).

кість радіусів йонів К та Тl свідчить про можливість одержання таких сполук. Мета даної роботи — створення нових талійвмісних представників родини МФВБп та визначення впливу вмісту талію на електропровідність.

Талійвмісні монофосфатні вольфрамові бронзи складу $Tl_x(PO_2)_4(WO_3)_{14}$ одержано шляхом взаємодії монофосфатної вольфрамової бронзи $(PO_2)_4(WO_3)_{14}$ з талійвмісними сольовими розплавами.

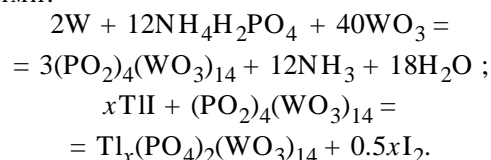
Порожню матрицю $(PO_2)_4(WO_3)_{14}$ синтезували шляхом спікання стехіометричних сумішей компонентів: W(A2, ч.), WO_3 (Реахім, ч.д.а.), $NH_4H_2PO_4$ (Реахім, х.ч.). Порошки вихідних речовин гомогенізували в шаровому млині (контролюючи розмір гранул на лазерному спектрофотометрі SEISHI LMS-30), пресували (прес Dalmeg-7500, навантаження 1 т). Отримані таблетки, загорнуті у вольфрамову фольгу для запобігання взаємодії зразків з матеріалом контейнера високотемпературної вакуумної установки, вакуумували (10^{-3} Па) та 10 днів прожарювали при 1253 ± 3 К. Синтезовані кристали відмивали гарячою (353 К) дистильованою водою. Отримані кристали $P_4W_{14}O_{50}$ перетирали в ступці, тестували методом порошкової рентгенівської дифракції на вміст домішкових фаз та використовували для проведення взаємодії з розплавами солей талію.

Талійвмісні сполуки отримували за наступних умов: час взаємодії з розплавами Тl становив 8—10 г, температура $765—1113 \pm 3$ К. Враховуючи високу реакційну здатність талію, синтези проводили у вакуумованих кварцевих ампулах (вигнуті S-подібні ампули). Використання градієнту температур дозволяло вирощувати невеликі пластинчаті кристали на границі між гарячою та холодною зонами ампули за методом хімічних транспортних реакцій, запропонованим раніше в роботі [7].

Склад отриманих кристалів визначали, використовуючи електронний мікроскоп фірми Jeol, на базі якого змонтовано рентгеноспектральний мікроаналізатор, що працює на основі методу енергетичних дисперсій (EDX) та мікроелектрон-дифракційна камера (SAED); фазовий склад кристалів встановлено методом рентгенівської порошкової дифрактометрії (Дрон-2,

CuK_{α}); валентний стан талію в сполуках визначали методом рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС) на приладі марки ESCA-LAB5.

Одержання МФВБп та процес інтеркаляції можна схематично представити наступними реакціями:



Згідно з розробленим нами методом отримано ряд сполук, склад та кристалографічні параметри яких наведено в табл. 1. Порожня матриця $(P_4W_{14}O_{50})$ кристалізується в моноклінній сингонії, за даними роботи [8] просторова група $P2_1/n$, площина двійникування [001]. Сполуки, що одержані в результаті взаємодії з талійвмісними розплавами, являють собою обмежений ряд твердих розчинів на базі МФВБп складу $Tl_x(PO_4)_2(WO_3)_{14}$ ($x=0.6—1.53$).

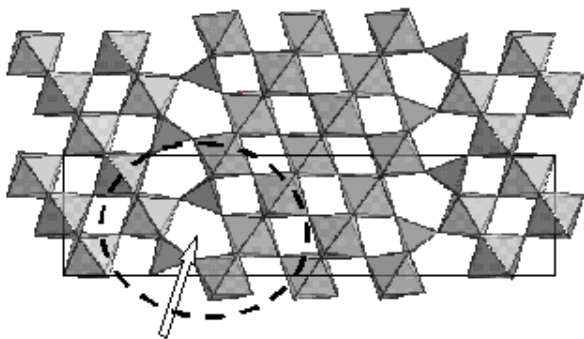
Внаслідок інтеркаляції талію спостерігається збільшення об'єму кристалічної ґратки (табл. 1). В каркасі $(PO_2)_4(WO_3)_{14}$ (рисунок) присутні два типи порожнин — утворені вісімнадцятьма атомами кисню, з'єднані пентагональними вікнами (O_{18}) та перовскітні порожнини (O_{12}), з'єднані тетрагональними вікнами. Всі проведені на сьогодні рентгеноструктурні дослідження МФВБ свідчать про те, що одно- чи двовалентні йони займають позиції в значно більших порожнинах (O_{18}), в той час як позиції в порожнинах (O_{12}) залишаються вільними. Враховуючи схожість кар-

Т а б л и ц я 1

Склад, рентгенографічні параметри та температури максимумів аномалій опору для ряду твердих розчинів $Tl_x(PO_4)_2(WO_3)_{14}$

Вміст талію, x	Кристалографічні параметри					T_{II} , К	
	a	b	c	β , град.	V , Å ³	T_{II1}	T_{II2}
	Å						
0.0	5.292(3)	6.561(1)	26.652(3)	90.19(1)	925.29	60(±1)*	188(±1)*
0.63(2)	5.31(4)	6.668(1)	26.92(7)	97.68(8)	944.78	82(±1)	200(±1)
0.85(1)	5.32(2)	6.668(4)	26.89(2)	97.75(7)	945.17	102(±1)	217(±1)
1.02(5)	10.65(4)	6.668(5)	26.95(7)	97.80(5)	948.06	120(±1)	236(±3)
1.53(7)	5.32(2)	6.668(2)	27.09(5)	97.82(8)	952.05	174(±1)	278(±2)

* Дані роботи [8].



Кристаллографічна проекція $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ на площину $[100]$, тетраедри — PO_4 , октаедри — WO_6 -групи; пунктиром відмічено порожнину O_{18} , стрілкою — пентагональний канал.

касів МФВБ та розміри йонів талію, слід очікувати заповнення ним порожнин O_{18} у МФВБп.

Інтеркаляція талію в матрицю $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ супроводжується зниженням середнього ступеня окиснення вольфраму в перовскітоподібних шарах та виділенням йоду, який може взаємодіяти з розплавом, окиснюючи йони Tl^+ до Tl^{+3} . За даними РФЕ-спектроскопії в сполуках ряду $\text{Tl}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$ атоми талію знаходяться у валентних станах Tl^+ та Tl^{+3} (табл. 2). Тестування зразків цим методом не виявило смуг, притаманних ТІ: $\Delta E(\text{Tl}4f_{7/2}) = 118.7$ еВ та $\Delta E(\text{Tl}4d_{5/2}) = 385.6$ еВ [9, 10].

Як відомо [9], інтенсивність характеристичних смуг у РФЕ-спектрі пропорційна концентрації, тому, використовуючи класичне рівняння, яке зв'язує інтенсивність характеристичної смуги в РФЕ-спектрі з концентрацією елемента в приповерхневому (20 \AA) шарі кристалу: $I_1/I_2 = (c_1/c_2)^{1/2}$, нами проаналізовано співвідношен-

Т а б л и ц я 2

Енергія РФЕ-переходів $\text{Tl } 4f_{7/2}$ та $\text{Tl } 4d_{5/2}$ (еВ) для стандартів та представників ряду $\text{Tl}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$

Склад сполуки	$\text{Tl } 4f_{7/2}$	$\text{Tl } 4d_{5/2}$
Tl_2O	118.2	385.3
Tl_2O_3 [11]	117.7	384.9
$\text{Tl}_{1.53}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	117.6; 118.2	384.8; 385.0
$\text{Tl}_{1.02}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	117.6; 118.0	384.6; 385.1
$\text{Tl}_{0.85}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	117.6; 118.0	384.7; 385.2
$\text{Tl}_{0.63}\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	117.6; 118.0	384.7; 385.2

Т а б л и ц я 3

Відносний вміст талію (ІІІ) в твердих розчинах $\text{Tl}_x\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$

x	Вміст ТІ (ІІІ), % *
1.53	7
1.02	12
0.85	16
0.63	20

* Від загального вмісту талію (x).

ня Tl^+ та Tl^{+3} в отриманих сполуках. Встановлено, що вміст талію (+3) в досліджених твердих розчинах є незначним (табл. 3).

Для всіх досліджених зразків зареєстровано по дві аномалії на кривих температурної залежності питомого опору. Зростання вмісту талію в МФВБ супроводжується монотонним зростанням температур аномалій опору (табл. 1), на відміну від одержаної для $\text{K}_x(\text{WO}_3)_8(\text{PO}_2)_4$ залежності з максимумом при $x=1.3$ [4].

Таким чином, нами вперше одержані талій-вмісні предстваники ряду МФВБп. Методом РФЕ-спектроскопії досліджено фотоелектронні переходи $\text{Tl } 4f_{7/2}$ та $\text{Tl } 4d_{5/2}$, встановлено, що синтезовані МФВБп містять переважно ТІ (І), вміст ТІ (ІІІ) досягає 20 % від загального вмісту талію. Подальше вивчення впливу модифікування талієм на електрофізичні властивості фосфатних вольфрамових бронз є перспективним напрямком керованого створення матеріалів з особливими електрофізичними властивостями.

Автори вдячні співробітникам ІНМ НАНУ (Київ) та університету Тюбінген (Германія) за можливість використання устаткування зазначених інституцій для виконання даної роботи.

РЕЗЮМЕ. Исследованы процессы интеркаляции таллия в монофосфатную вольфрамовую бронзу $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ при взаимодействии с расплавленными солями. Получены монофосфатные вольфрамовые бронзы состава $\text{Tl}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ ($0.6 \leq x \leq 1.53$). Состав кристаллов определен методом рентгено-спектрального микроанализа. По данным рентгеновского фазового анализа рассчитаны параметры кристаллической решетки. Определено, что температуры аномалий проводимости при 82—174 и 200—278 К зависят от концентрации таллия. Валентное состояние атомов таллия в кристаллах монофосфатных вольфрамовых бронз исследовано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

SUMMARY. An intercalation of thallium into monophosphate tungsten bronze $(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ at interaction with molten salts has been studied. The monophosphate tungsten bronze of composition $\text{Tl}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{14}$ ($0.6 \leq x \leq 1.53$) has been synthesised. Composition of the crystals was determined by roentgen-spectral microanalysis. Unit cell lattice parameters were determined basing on powder X-ray diffraction data. It has been determined that temperatures of resistivity anomalies at 82—174 and 200—278 K depend on thallium concentration. The valent states of the thallium atoms in monophosphate tungsten bronzes crystals have been defined using roentgen-photoelectron spectroscopy.

1. Roussel P., Perez O., Labbe Ph. // Acta Crystallographica B. -2001. -57. - P. 603—632.
2. Roussel P., Labbe Ph., Groult D. // Ibid. -2000. -56. -P. 377—390.

3. Ottolenghi A., Pouget J.-P. // J. Phys. (I) France. -1996. -6. -P. 1059—1083.
4. Roussel P., Groult D., Hess C. et al. // J. Phys. Condensed Matter. -1997. -9. -P. 7081—7089.
5. Roussel P., Groult D., Maignan A., Labbe Ph. // Chem. Mater. -1999. -11. -P. 2049—2056.
6. Wang E., Greenblatt M. // J. Solid State Chem. -1989. -81. -P. 173—178.
7. Roussel P., Masset A. C., Domenges B. et al. // Ibid. -1998. -139. -P. 362—372.
8. Gruehn R., Glaum R. // Angew. Chem. Int. Ed. -2000. -112. -P. 706—745.
9. Domenges B., Roussel P., Labbe Ph., Groult D. // J. Solid State Chem. -1996. -127. -P. 302—307.
10. Нефедов В.И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений. -М.: Химия, 1984.
11. McGuire G. E., Schweitzer G. K., Carlson T. A. // Inorg. Chem. -1973. -12, № 10. -P. 2450—2453.

Київський національний університет ім. Тараса Шевченка

Надійшла 27.02.2004

УДК 546.541.12.017+54.04:681

Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Л.Й. Межиловська

ЗАРЯДОВИЙ СТАН ГАЛІЮ І МЕХАНІЗМИ УТВОРЕННЯ АТОМНИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ $\text{PbTe} : \text{Ga}$

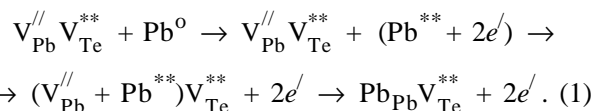
З позиції спонтанної дисоціації домішки галію $2\text{Ga}^{2+} \rightarrow \text{Ga}^{1+} + \text{Ga}^{3+}$ у телуриді свинцю запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння, які описують утворення атомних дефектів. Показано, що на початкових етапах легування реалізується механізм заміщення галієм вакансій свинцю $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{3+}$. Глибоке легування обумовлює утворення міжвузлового галію Ga_i^{3+} у тетрапорожнинах підґратки телуру з наступним утворенням нової фази Ga_2Te_3 . Стабілізація рівня Фермі і, відповідно, концентрації електронів пов'язана з утворенням $\text{Ga}_{\text{Pb}}^{1+}$ на обидвох етапах легування.

Телурид свинцю є базовим матеріалом для створення термоелектричних перетворювачів енергії, фотоприймальних пристроїв, а також випромінювальних структур середнього і далекого інфрачервоного діапазону оптичного спектру [1, 2]. PbTe кристалізується у ґратці типу NaCl ($a=6.452 \text{ \AA}$) і характеризується наявністю двосторонньої області гомогенності [2]. Аналіз його властивостей, а також розрахунок хвильових функцій валентних електронів дає можливість зробити висновок про переважання йонного хімічного зв'язку в сполуці $(\text{Pb}^{2+}\text{Te}^{2-})$ [3].

Антиструктурою телуриду свинцю є галеніт $V_{\text{Pb}}^{//} V_{\text{Te}}^{**}$, де $V_{\text{Pb}}^{//}$ і V_{Te}^{**} — двократнозаряджені негативна і позитивна вакансії свинцю і телуру, а $^{//}$ і ** — негативний і позитивний заряди

відповідно. Вакансія свинцю $V_{\text{Pb}}^{//}$ є акцепторним центром з надлишком негативного заряду, рівному двом зарядам електрона, а вакансія телуру V_{Te}^{**} — ефективним донорним центром.

В основу кристалоквазіхімічного аналізу дефектної підсистеми покладено суперпозицію кристалоквазіхімічних кластерів основної матриці і легуючого елемента, утворених на основі антиструктури цих сполук [4]. Кристалоквазі-хімічний запис $n\text{-PbTe}$ (надстехіометрія свинцю) буде наступним:



Тут 0 — нульовий заряд, Pb_{Pb} — свинець у вузлі

© Д.М. Фреїк, В.М. Бойчук, Л.Й. Межиловська, 2005