

УДК 536.42+546.683.32.35.815.14+548.55.73

Левковець С.І., м.н.с.; Смітюх О.В., к.х.н., ст. лаб.; Піскач Л.В., к.х.н., доц.

СИСТЕМИ TPb_2Br_5 – MPb_2Br_5 ($M = \text{K}, \text{Rb}$) ТА КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ФАЗИ $\text{K}_{0,45}\text{Tl}_{0,55}\text{Pb}_2\text{Br}_5$

Кафедра хімії та технологій, Східноєвропейський національний університет імені Лесі Українки, пр. Волі 13, 43025 м. Луцьк, Україна;
e-mail: sergiy.levkovets1990@gmail.com

Оптичні кристали галогенідних тернарних сполук MPb_2Hal_5 ($M = \text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{Hal} = \text{Cl}, \text{Br}$) представляють практичний інтерес як активні середовища (кристалічні матриці), що придатні для легування рідкісноземельними іонами (РЗМ) типу Nd^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+} , для твердотільних лазерів середнього ІЧ та видимого діапазонів випромінювання. Вони негігроскопічні, мають високу хімічну стабільність, вузький фонний спектр і задовільні термічні та механічні властивості [1-13].

Використання механізму ізоморфного заміщення в матриці подвійних солей іонів лужних металів на іони Pb^{2+} сприятиме отриманню кристалів змінного складу з новими функціональними властивостями. Метою даного дослідження є пошук шляхів модифікації складів вихідних тернарних сполук на основі вивчення характеру фізико-хімічної взаємодії у системах TPb_2Br_5 – MPb_2Br_5 ($M = \text{K}, \text{Rb}$).

Сполука TPb_2Br_5 існує в системі $\text{TPb} - \text{PbBr}_2$ [14-18], утворюється конгруентно при 668 К. Лазарев та ін. [17] виявили для неї фазовий перехід при 580 К. Низькотемпературна модифікація (НТМ) TPb_2Br_5 кристалізується в моноклінній сингонії (структурний тип $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Cl}_5$ [19,20], ПГ $P2_1/c$, $Z=4$, $a=0,9304$, $b=0,8336$, $c=1,3004$, $\beta=90^\circ$ [19, 20] та $a=0,92957$, $b=0,83407$, $c=1,3013$, $\beta=89,96^\circ$ [21]).

Сполуки $\text{K}(\text{Rb})\text{Pb}_2\text{Br}_5$ утворюються в системах $\text{K}(\text{Rb})\text{Br}-\text{PbBr}_2$ відповідно при складах вихідних компонентів 1 : 2. Обидві сполуки плавляться конгруентно при 655 К [16]. KPb_2Br_5 кристалізується в моноклінній структурі (ПГ $P2_1/c$ [2, 12] $a=0,9256(2)$, $b=0,8365(2)$, $c=1,3025(3)$ нм, $\beta=90,00(3)^\circ$ [2] або $a=0,8854(2)$, $b=0,7927(2)$, $c=1,2485(3)$ нм, $\beta=90,05^\circ$ [21]). Ісаєнко та ін.

[22] для сполуки KPb_2Br_5 виявили феропластичний фазовий перехід першого роду при 519,5/518,5 К (нагрівання/ охолодження відповідно). Перехід викликає зміну симетрії mmm на $-2/m$ (ПГ $P2_1/c$). Цей фазовий перехід призводить до утворення подвійних структур нижче температури плавлення. RbPb_2Br_5 кристалізується в тетрагональній структурі (ПГ $I4/mcm$, $Z=4$, $a=0,8437$, $c=1,4572$ [22, 23] або $a=0,84455$, $c=1,45916$ [24]). Поліморфного перетворення для даної сполуки не зафіксовано [25], на відміну від KPb_2Br_5 .

Експериментальна частина

Для дослідження фізико-хімічних взаємодій в системах TPb_2Br_5 – $\text{K}(\text{Rb})\text{Pb}_2\text{Br}_5$ синтезували по 11 сплавів в повному концентраційному інтервалі. Вихідними матеріалами для компонування шихти слугували розраховані кількості бінарних бромідів.

PbBr_2 одержували реакцією сполучення простих речовин: свинцю (99,99 ваг. %) та бромиду (ос.ч). Очистку отриманої речовини проводили спрямованою кристалізацією на установці Бріджмена-Стокбаргера. Швидкість опускання становила 10 мм/добу. Далі найбільш чисту частину доочищували 30-кратною зонною перекристалізацією. Речовини KBr та RbBr (марки ос.ч) доочищували аналогічно до PbBr_2 . Методики очистки талій(I) бромідів описані у дослідженнях [26, 27].

Сплави синтезували у вакуумованих до залишкового тиску 10^{-2} Па у кварцових ампулах одноступінчастим методом у печах шахтного типу. Режим синтезу вибирали, враховуючи температури плавлення вихідних речовин системи, що входять у шихту, та їх властивостей. Зразки нагрівали до темпера-

тури 700 К зі швидкістю 20 К/год. Після 6 годин витримки температуру поступово знижували (~20 К/год) до кімнатної.

Отримані сплави досліджували рентгенофазовим та диференційно-термічним методами аналізу. РФА проводився методом порошку на дифрактометрі ДРОН 4-13 (CuK_α -випромінювання в інтервалі $10^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок зйомки $0,05^\circ$, експозиція – 5 с). Розрахунок параметрів ґратки взірців проводили за допомогою пакету програм WinCSD. Для уточнення кристалографічних

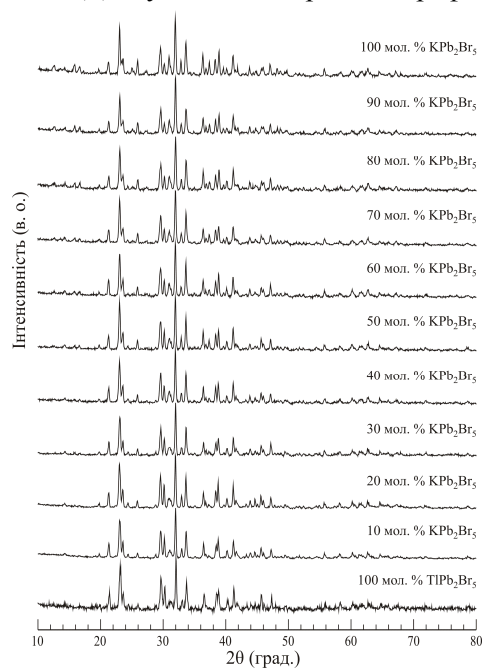


Рис. 1. Типові дифрактограми системи TlPb_2Br_5 – KPb_2Br_5 .

За даними РФА (Рис. 1) встановлено, що між НТМ- TlPb_2Br_5 та KPb_2Br_5 утворюється неперервний ряд твердих розчинів (НРТР) з моноклінною структурою (ПГ $P2_1/c$). Сполуки НТМ- TlPb_2Br_5 та KPb_2Br_5 проіндексовані в моноклінній сингонії (ПГ $P2_1/c$), $a=0,9291(1)$, $b=0,8337(1)$, $c=1,3006(2)$ нм, $\beta=89,97(2)^\circ$ та $a=0,9262(1)$ нм, $b=0,83751(9)$, $c=1,3048(2)$ нм, $\beta=89,86(1)^\circ$ відповідно, що добре узгоджується з роботами [3, 22-24]. Сполука RbPb_2Br_5 проіндексована в тетрагональній сингонії, ПГ $I4/mcm$, $a=0,84137(5)$, $c=1,4578(1)$ нм, що корелюється з роботами [25-27]. Методом РФА встановлено, що в системі TlPb_2Br_5 – RbPb_2Br_5 існує два твердих розчини (Рис. 2).

Система TlPb_2Br_5 – KPb_2Br_5 згідно даних ДТА належить до евтектичного типу із

параметрів використовували метод Рітвельда. Запис кривих ДТА проводився на дериватографі системи Paulik–Paulik–Erdey з використанням Pt/Pt-Rh термопари.

Результати та їх обговорення

Зразки систем TlPb_2Br_5 – KPb_2Br_5 та TlPb_2Br_5 – RbPb_2Br_5 досліджували методами рентгенофазового (РФА) та диференційно-термічного аналізу (ДТА).

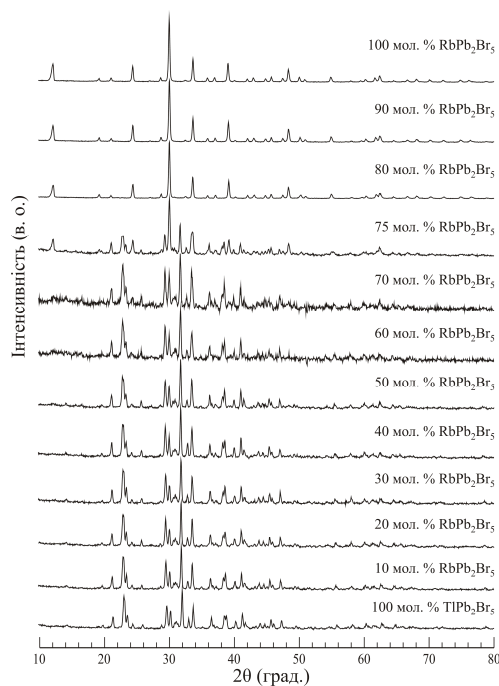


Рис. 2. Типові дифрактограми системи TlPb_2Br_5 – RbPb_2Br_5 .

твердими розчинами основі вихідних компонентів з координати евтектичної точки: 73 мол. % KPb_2Br_5 , 645 К (Рис. 3). На термограмах більшості проміжних зразків системи ефектів, пов'язаних із поліморфним перетворенням TlPb_2Br_5 , зафіксовано не було (тому на діаграмі стану область розриву розчинності показана пунктиром). За допомогою високотемпературного рентгенофазового аналізу встановлено, що перехід з НТМ- TlPb_2Br_5 у високотемпературну модифікацію (ВТМ) TlPb_2Br_5 відбувається при ~ 580 К. Закономірності зміни параметрів елементарної комірки НРТР між НТМ- TlPb_2Br_5 та KPb_2Br_5 в ПГ $P2_1/c$ представлені на Рис.4: параметр a зменшується, інші зростають.

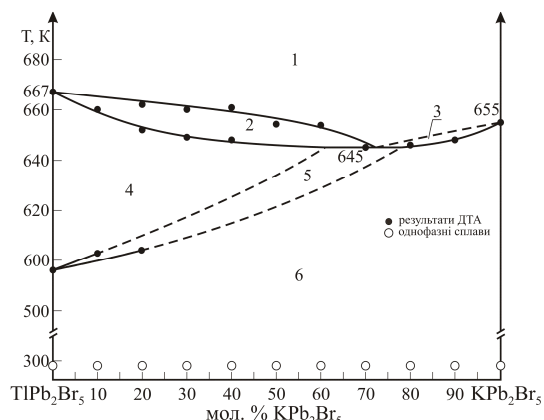


Рис. 3. Фазова діаграма стану системи $\text{TlPb}_2\text{Br}_5 - \text{KPb}_2\text{Br}_5$: 1 – L, 2 – L + β , 3 – L + α , 4 – β , 5 – $\alpha + \beta$, 6 – α .

Побудована діаграма стану системи $\text{TlPb}_2\text{Br}_5 - \text{RbPb}_2\text{Br}_5$ наведена на Рис. 5. Система відновиться до евтектичного типу з обмеженими твердими розчинами на основі вихідних компонентів (V тип за класифікацією Розебома), з координатами евтектичної точки: 633 K, 71 мол. % RbPb_2Br_5 . Протяжність α -твердого розчину на основі

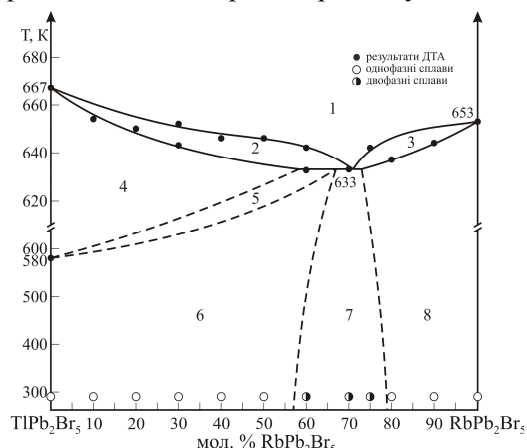


Рис. 5. Фазова діаграма стану системи $\text{TlPb}_2\text{Br}_5 - \text{RbPb}_2\text{Br}_5$: 1 – L, 2 – L + β , 3 – L + γ , 4 – β , 5 – $\alpha + \beta$, 6 – α , 7 – $\alpha + \gamma$, 8 – γ .

технологічні режими вирощування монокристалу тетравної фази $\text{K}_{0,5}\text{Tl}_{0,5}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ вибирали із врахуванням його фізико-хімічних властивостей та умов кристалізації, виходячи з аналізу фазової діаграми $\text{TlPb}_2\text{Br}_5 - \text{KPb}_2\text{Br}_5$. Для одержання монокристалу був використаний розчин-розплавний метод на установці Бріджмена-Стокбаргера.

Сплав, масою 20 г, готувався із розрахованих кількостей бінарних калій, талій(I) та свинцю(II) галогенідів. Синтез проводили тим же методом, що і для сплавів системи $\text{TlPb}_2\text{Br}_5 - \text{KPb}_2\text{Br}_5$. Після попереднього синте-

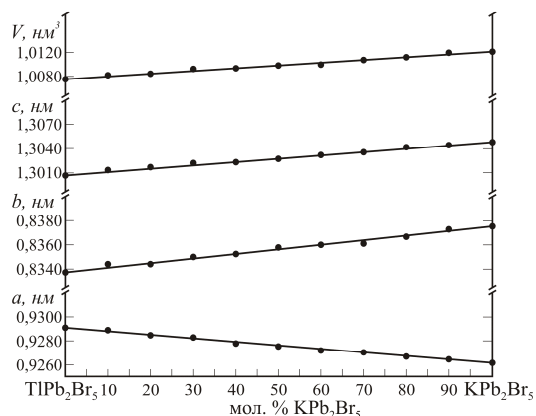


Рис. 4. Зміна параметрів елементарної комірки взірців системи $\text{TlPb}_2\text{Br}_5 - \text{KPb}_2\text{Br}_5$.

$\text{HTM-TlPb}_2\text{Br}_5$ складає ~ 57 мол. % RbPb_2Br_5 , γ -твердого розчину на основі $\text{RbPb}_2\text{Br}_5 - 21$ мол. % (79-100 мол. % RbPb_2Br_5). Параметри елементарної комірки α -твердого розчину на основі $\text{HTM-TlPb}_2\text{Br}_5$ зростають при збільшенні вмісту RbPb_2Br_5 , а γ -твердого розчину на основі RbPb_2Br_5 навпаки зменшуються, за винятком параметра c (Рис. 6).

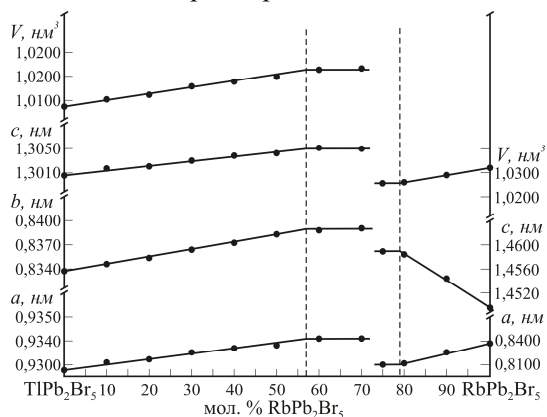


Рис. 6. Зміна параметрів елементарної комірки взірців системи $\text{TlPb}_2\text{Br}_5 - \text{RbPb}_2\text{Br}_5$.

зу ампула розгерметизувалась, одержаний сплав розтирався в порошок і завантажувався в кварцову ампулу з грушеподібним відростком, яка вакуумувалась ($1,33 \cdot 10^{-2}$ Па) і запаювалась. Ріст кристалу відбувався у вертикальній двозонній печі зі сталим температурним профілем. Температура верхньої та нижньої зон становила 710 K та 570 K, відповідно. Градієнт печі на фронті кристалізації становив $12 \text{ K} \cdot \text{cm}^{-1}$, а швидкість переміщення контейнера – 8 мм/добу. Після завершення кристалізації розплаву обидві зони одночасно охолоджували до кімнатної температури.

Одержана ростова буля складалася із значних прозорих монокристалічних блоків світло-жовтого забарвлення (Рис. 7).



Рис. 7. Одержаний монокристал тетрарної фази $K_{0,45}Tl_{0,55}Pb_2Br_5$ (підсвітка знизу білим світлом).

Інтенсивність рефлексів і розраховані параметри комірки вказують на те, що фаза $K_{0,45}Tl_{0,55}Pb_2Br_5$ кристалізується в структурному типі $NH_4Pb_2Cl_5$ (ПГ $P2_1/c$). Вона утворюється шляхом ізовалентного заміщення атомів Tl атомами K в структурі сполуки $TlPb_2Br_5$. Таблиця 1 містить результати дослідження з визначення кристалічної структури тетрарної фази $K_{0,45}Tl_{0,55}Pb_2Br_5$.

Таблиця 1. Результати дослідження кристалічної структури $K_{0,45}Tl_{0,55}Pb_2Br_5$

Емпірична формула	$K_{0,45}Tl_{0,55}Pb_2Br_5$
Формульна маса	943,292
Просторова група	$P2_1/c$ (№. 14)
a (нм)	0,92745(8)
b (нм)	0,83504(7)
c (нм)	1,3026(1)
β , °	89,90(2)
Об'єм комірки (нм ³)	1,0088(3)
Кількість атомів у комірни	32
Обрахована густина (г/см ³)	6,209(2)
Адсорбційний коефіцієнт (1/см)	1075,96
Випромінювання і довжина хвилі (нм)	Cu 0,154056
Дифрактометр	ДРОН 4-13
Спосіб обрахунку	Повнопрофільний
Число атомних позицій	9
Кількість вільних параметрів	11
2θ і $\sin\theta/\lambda$ (max)	100,0 і 0,497
R_I ; R_P	0,0732; 0,2171
Фактор шкали	0,753(2)

Експериментальний, розрахований профілі та різницеви між ними для тетрарної фази $K_{0,45}Tl_{0,55}Pb_2Br_5$ наведені на Рис. 8. Проекція елементарної комірки сполуки $K_{0,45}Tl_{0,55}Pb_2Br_5$ та координаційне оточення атомів Tl(I), K(I) та Pb(II) представлено на Рис.9.

У структурі дослідженої фази всі атоми займають ПСТ 4e. Проте атоми Tl та K частково заповнюють свої позиції на 0,55 та 0,45 частки відповідно. Позиція атомів K відповідає дефектній позиції атомів Tl у структурі $TlPb_2Br_5$. У найближчому оточенні

атомів Pb1 і Pb2 перебуває вісім атомів Br, що відповідає тригональній призмі з двома додатковими атомами. Атоми Tl координують навколо себе дев'ять атомів Br, утворюючи тригональну призму з трьома додатковими атомами проти бічних граней. Всередині антипризми включені атоми K, що мають у найближчому оточенні 6 атомів Br та сусідній атом Tl. Таке розташування атомів може викликати нові властивості тетрарної фази $K_{0,45}Tl_{0,55}Pb_2Br_5$ в порівнянні з фазою $TlPb_2Br_5$.

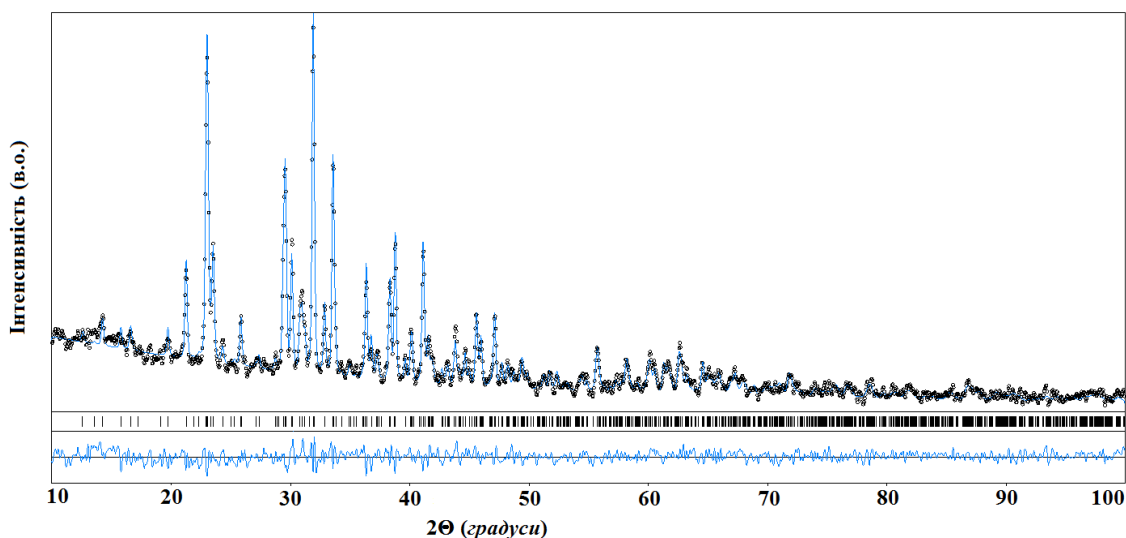


Рис. 8. Експериментальний (верхня шкала), розрахований (середня шкала) та різницевий (нижня шкала) профілі сполуки фази $K_{0,45}Tl_{0,55}Pb_2Br_5$.

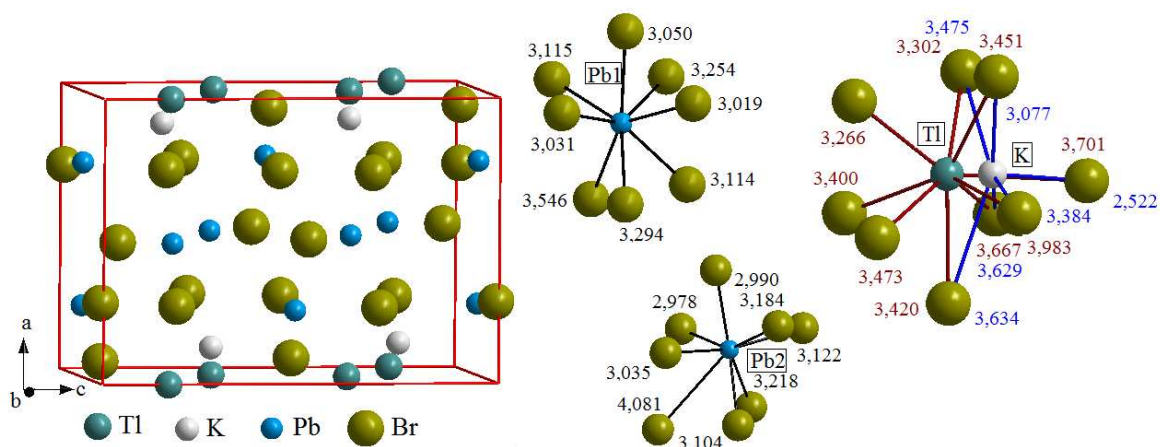


Рис. 9. Проекція елементарної комірки сполуки $K_{0,45}Tl_{0,55}Pb_2Br_5$ та координаційне оточення атомів Tl(I), K(I) та Pb(II).

Висновки

З використанням методів фізико-хімічного аналізу (РФА, ДТА) побудовано діаграми стану квазібінарних систем $TlPb_2Br_5 - MPb_2Br_5$ ($M = K, Rb$). Досліджені системи є евтектичного типу з координатами евтектичних точок: 73 мол. % KPb_2Br_5 , 645 К та 71 мол. % $RbPb_2Br_5$, 633 К. Система $TlPb_2Br_5 - KPb_2Br_5$ характеризується утворенням неперервного ряду твердих розчинів моноклінної структури (ПГ $P2_1/c$) нижче температури фазового переходу $TlPb_2Br_5$, а система $TlPb_2Br_5 - RbPb_2Br_5$ – утворенням

двох граничних твердих розчинів протяжністю 57 мол. % на основі $TlPb_2Br_5$ та 21 мол. % на основі $RbPb_2Br_5$. Отримані сплави є прозорими та хімічно стійкими.

Методом Бріджмена-Стокбаргера вирошено монокристал фази $K_{0,45}Tl_{0,55}Pb_2Br_5$ та розшифровано її кристалічну структуру в ПГ $P2_1/c$. Кристали твердих розчинів обох систем можуть бути отримані високої оптичної якості та достатньо великих розмірів і тому пропонуються для розробки нових кристалічних матриць для легування іонами РЗМ.

Список використаних джерел

1. Isaenko L., Yelisseyev A., Tkachuk A., Ivanova S., Vatnik S., Merkulov A., Payne S., Page R., Nostrand M. New laser crystals based on KPb_2Cl_5 for IR region. *Mater. Sci. Eng. B.* 2001, 81(1-3), 188–190. Doi: 10.1016/S0921-5107(00)00735-2
2. Rademaker K., Krupke W.F., Page R.H., Payne S. A., Petermann K., Huber G., Yelisseyev A. P., Isaenko L. I., Roy U. N., Burger A., Mandal K. C., Nitsch K. Optical properties of Nd^{3+} - and Tb^{3+} -doped KPb_2Br_5 and RbPb_2Br_5 with low nonradiative decay. *J. Opt. Soc. Am. B.* 2004, 21(12), 2117–2129. Doi: 10.1364/JOSAB.21.002117
3. Roy U.N., Hawrami R.H., Cui Y., Morgan S.H. Tb^{3+} -doped KPb_2Br_5 : Low-energy phonon mid-infrared laser crystal. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86(15), 151911–151911-3. Doi: 10.1063/1.1901815
4. Hömmerich U., Nyein E.E., Trivedi S.B. Crystal growth, upconversion, and infrared emission properties of Er^{3+} -doped KPb_2Br_5 . *J. Lumin.* 2005, 113(1-2), 100–108. Doi: 10.1016/j.jlumin.2004.09.111
5. Vtyurin A.N., Isaenko L.I., Krylova S.N., Yelisseyev A., Shebanin A.P., Zamkova N.G. Vibrational spectra of KPb_2Cl_5 and KPb_2Br_5 crystals. *Comp. Mater. Sci.* 2006, 36(1-2), 212–216. Doi: /10.1016/j.commatsci.2005.02.018
6. Hömmerich U., Brown E., Amedzake P., Trivedi S. Mid-infrared (4.6 μm) emission properties of Pr^{3+} doped KPb_2Br_5 . *J. Appl. Phys.* 2006, 100(11), 113507/1–4. Doi: 10.1063/1.2399888
7. Wang Y., Li J., Tu C., You Z. Crystal growth and spectral analysis of Dy^{3+} and Er^{3+} doped KPb_2Cl_5 as a mid - infrared laser crystal. *Cryst. Res. Technol.* 2007, 42(11), 1063–1067. Doi: 10.1002/crat.200710967
8. Atuchin V.V., Isaenko L.I., Kesler V.G., Tarasova A.Yu. Single crystal growth and surface chemical stability of KPb_2Br_5 . *J. Cryst. Growth.* 2011, 318(1), 1000–1004. Doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.10.039
9. Bluiett A.G., Peele D., Norman K. Brown E. Mid-infrared emission characteristics and energy transfer processes in doubly doped Tm, Tb: KPb_2Br_5 and Tm, Nd: KPb_2Br_5 . *Opt. Mater.* 2011, 33(7), 985–988. Doi: 10.1016/j.optmat.2010.10.018
10. Atuchin V.V., Isaenko L.I., Kesler V.G. Pokrovsky L.D., Tarasova A.Yu. Electronic parameters and top surface chemical stability of RbPb_2Br_5 . *Mater. Chem. Phys.* 2012, 132(1), 82–86. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.10.054
11. Tarasova A.Y., Isaenko L.I., Kesler V.G., Pashkov V.M., Yelisseyev A.P., Denysyuk N.M., Khyzhun O.Yu. Electronic structure and fundamental absorption edges of KPb_2Br_5 , $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Pb}_2\text{Br}_5$, and RbPb_2Br_5 single crystals. *J. Phys. Chem. Solids* 2012, 73(5), 674–682. Doi: 10.1016/j.jpcs.2012.01.014
12. Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Denysyuk N.M., Kityk I.V., Rakus P., Fedorchuk A.O., Danylychuk S. P., Parasyuk O. V. Single crystal growth and the electronic structure of TlPb_2Br_5 . *Opt. Mater.* 2013, 36(2), 251–258. Doi: 10.1016/j.optmat.2013.09.004
13. Hömmerich U., Brown E., A.Kabir, Hart D., Trivedi S.B., Chen H. Crystal growth and characterization of undoped and Dy-doped TlPb_2Br_5 for infrared lasers and nuclear radiation detection. *J. of Cryst. Growth.* 2017, 479(1), 89–92. Doi: 10.1016/j.jcrysgro.2017.09.029
14. Фаворский Л.И. Взаимная система из хлоридов и бромидов свинца таллия $\text{PbCl}_2 + \text{Tl}_2\text{Br}_2 = \text{PbBr}_2 + \text{Tl}_2\text{Cl}_2$. *Известия Сектора физ-хим. анализа АН СССР.* 1940, 13, 281–289.
15. Dionisev S.D., Ilyasov I.I., Bergman A.G. Diagram of the K, Tl, and PbBr_2 ternary system. *Zh. Neorg. Khim.* 1960, 5, 1135–1138.
16. Cola M., Masarotti V., Riccardi R., Sinistri C. Binary systems formed by Lead Bromide with (Li, Na, K, Cs and TlBr : a DTA and diffractometric study. *Z. Naturforsch.* 1971, 26(8), 1328–1332.
17. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Цигика В.В., Черешня В.М., Дьордяй В.С., Стасюк Н.П., Фазовые равновесия систем $\text{TlBr} - \text{PbBr}_2$, $\text{TlI} - \text{GeI}_2$ и свойства соединений. *Журн. неорган. химии.* 1982, 27(11), 2943–2947.
18. Keller H.L., Haueis D., Naujokat W. Das system $\text{TlBr} - \text{PbBr}_2$. *Rev. Chim. Minerale.* 1981, 18(3), 178–183.
19. Ras F.G., IJdo D.J.W., Verschoor G.C. Ammonium dilead chloride. *Acta Crystallogr. B.* 1977, 33(1), 259–260. Doi: 10.1107/S0567740877003276
20. Mitolo D., Pinto D., Garavelli A., Bindi L. The role of the minor substitutions in the crystal structure of natural chalcocite, KPb_2Cl_5 , and hephaistosite, TlPb_2Cl_5 , from Vulcano (Aeolian Archipelago, Italy). *Miner. Petrol.* 2009, 96(1-2), 121–128. Doi: 10.1007/s00710-008-0041-2
21. Merkulov A.A., Isaenko L.I., Pashkov V.M., Mazur V.G., Virovets A.V., Naumov D.Yu. Crystal structure of KPb_2Cl_5 and KPb_2Br_5 . *J. Struct. Chem.* 2005, 46(1), 103–108. Doi: 10.1007/s10947-006-0015-3
22. Isaenko L.I., Merkulov A.A., Melnikova S.V., Pashkov V. M., Tarasova A. Effect of $\text{K} \leftrightarrow \text{Rb}$ Substitution on Structure and Phase Transition in Mixed $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ Crystals. *Cryst. Growth Des.* 2009, 9(5), 2248–2251. Doi: 10.1021/cg8010162
23. Powell H.M., Tasker H.S. The valency angle of bivalent lead: the crystal structure of ammonium, rubidium, and potassium pentabromodiplumbites. *J. Chem. Soc.* 1937, 119–123. Doi: 10.1039/JR9370000119
24. Becker D., Beck H.P. High Pressure Study of $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ Type Compounds. I Structural Parameters and Their Evolution under High Pressure. *Z. Anorg.*

Allg. Chem. 2004, 630(12), 1924–1932. Doi: 10.1002/chin.200504006
 25. Melnikova S.V., Isaenko L.I., Pashkov V.M., Pevnev I.V. Search for and study of phase transitions in some representatives of the APb_2X_5 family. *Phys. Solid State.* 2006, 48(11), 2152–2156. Doi: 10.1134/S1063783406110217
 26. Pavlyuk V., Dmytriv G., Szyrej M., Levkovets S., Parasyuk O. A new semiconducting

quaternary mixed halogenide: pentathallium dimercury pentabromide tetraiodide, $Tl_5Hg_2Br_5I_4$. *Acta Cryst. C.* 2014, 70(6), 550–554.
 27. Demchenko P., Khyzhun O.Y., Fochuk P.M., Levkovets S.I., Myronchuk G.L., Parasyuk O.V. Single crystal growth, structure and properties of $TlHgBr_3$. *Opt. Mater.* 2015, 49, 94–99. Doi: 10.1016/j.optmat.2015.08.026

Стаття надійшла до редакції: 21.10.2019.

THE $TlPb_2Br_5$ – MPb_2Br_5 (M = K, Rb) SYSTEMS AND CRYSTAL STRUCTURE OF THE $K_{0.45}Tl_{0.55}Pb_2Br_5$ PHASE

Levkovets S.I., Smitiukh O.V., Piskach L.V.

Department of Chemistry and Technologies, Lesya Ukrainka Eastern European National University, 13 Voli Ave., Lutsk 43025, Ukraine
e-mail: sergiy.levkovets1990@gmail.com

Physico-chemical interaction in the $TlPb_2Br_5$ – KPb_2Br_5 and $TlPb_2Br_5$ – $RbPb_2Br_5$ systems was investigated by XRD and differential thermal analysis methods. Lattice parameters of the samples were calculated using WinCSD software package. Crystallographic parameters were refined using Rietveld method.

Phase diagrams of the quasi-binary systems $TlPb_2Br_5$ – MPb_2Br_5 (M = K, Rb) were constructed using physico-chemical analysis methods (XRD, DTA). The investigated systems are of eutectic type with the eutectic point coordinates 73 mol.% KPb_2Br_5 , 645 K and 71 mol.% $RbPb_2Br_5$, 633 K. The $TlPb_2Br_5$ – KPb_2Br_5 system is characterized by the formation below the temperature of the phase transition of $TlPb_2Br_5$ of a continuous solid solutions series with the monoclinic structure (S.G. $P2_1/c$). The $TlPb_2Br_5$ – $RbPb_2Br_5$ system features two solid solution ranges, of the low-temperature modification of $TlPb_2Br_5$ with the monoclinic structure (S.G. $P2_1/c$) extending to 57 mol.%, and of $RbPb_2Br_5$ with the tetragonal structure (S.G. $I4/mcm$) extending to 21 mol.%.

The $K_{0.45}Tl_{0.55}Pb_2Br_5$ single crystal was grown by the solution-melt method at a Bridgman-Stockbarger set-up. The upper and lower zone temperatures were 710 K and 570 K, respectively. The temperature gradient at the solid-melt interface was 12 K/cm, and the lowering rate of the container was 8 mm/day.

The quaternary phase $K_{0.45}Tl_{0.55}Pb_2Br_5$ crystallizes in the $NH_4Pb_2Cl_5$ structure type (S.G. $P2_1/c$, $a=0.92745(8)$, $b=0.83504(7)$, $c=1.3026(1)$ nm, $\beta=89.90(2)^\circ$). It is formed by the isovalent substitution of thallium atoms by potassium in the $TlPb_2Br_5$ structure. All atoms in the structure occupy the $4e$ sites. However, the partial occupation of the site with Tl and K atoms is 0.55 and 0.45, respectively. The position of K atoms corresponds to the defect position of Tl atoms in the $TlPb_2Br_5$ structure. The closest surrounding of Pb1 and Pb2 atoms of eight Br atoms corresponds to the trigonal prism with two additional atoms. Tl atoms coordinate nine Br atoms forming a trigonal prism with three additional atoms against the side faces. The coordination surrounding of K atoms has 6 Br atoms and a neighboring Tl atom forming a trigonal antiprism. This arrangement of the atoms may give rise to new properties of the quaternary phase $K_{0.45}Tl_{0.55}Pb_2Br_5$ compared to the original ternary compounds.

Keywords: X-ray phase analysis; differential thermal analysis; phase diagram; solid solutions; solution-melt method; crystal structure.

References

1. Isaenko L., Yelisseyev A., Tkachuk A., Ivanova S., Vatnik S., Merkulov A., Payne S., Page R., Nostrand M. New laser crystals based on KPb_2Cl_5 for IR region. *Mater. Sci. Eng. B.* 2001, 81(1-3), 188–190. Doi: 10.1016/S0921-5107(00)00735-2
2. Rademaker K., Krupke W.F., Page R.H., Payne S.A., Petermann K., Huber G., Yelisseyev A.P., Isaenko L.I., Roy U.N., Burger A., Mandal K.C., Nitsch K. Optical properties of Nd^{3+} - and Tb^{3+} -doped KPb_2Br_5 and RbPb_2Br_5 with low nonradiative decay. *J. Opt. Soc. Am. B.* 2004, 21(12), 2117–2129. Doi: 10.1364/JOSAB.21.002117
3. Roy U.N., Hawrami R.H., Cui Y., Morgan S.H. Tb^{3+} -doped KPb_2Br_5 : Low-energy phonon mid-infrared laser crystal. *Appl. Phys. Lett.* 2005, 86(15), 151911–151911-3. Doi: 10.63/1.1901815
4. Hömmerich U., Nyein E.E., Trivedi S.B. Crystal growth, upconversion, and infrared emission properties of Er^{3+} -doped KPb_2Br_5 . *J. Lumin.* 2005, 113(1–2), 100–108. Doi: 10.1016/j.jlumin.2004.09.111
5. Vtyurin A.N., Isaenko L.I., Krylova S.N., Yelisseyev A., Shebanin A.P., Zamkova N.G. Vibrational spectra of KPb_2Cl_5 and KPb_2Br_5 crystals. *Comp. Mater. Sci.* 2006, 36(1-2), 212–216. Doi: /10.1016/j.commatsci.2005.02.018
6. Hömmerich U., Brown E., Amedzake P., Trivedi S. Mid-infrared (4.6 μm) emission properties of Pr^{3+} doped KPb_2Br_5 . *J. Appl. Phys.* 2006, 100(11), 113507/1–4. Doi: 10.1063/1.2399888
7. Wang Y., Li J., Tu C., You Z. Crystal growth and spectral analysis of Dy^{3+} and Er^{3+} doped KPb_2Cl_5 as a mid - infrared laser crystal. *Cryst. Res. Technol.* 2007, 42(11), 1063–1067. Doi: 10.1002/crat.200710967
8. Atuchin V.V., Isaenko L.I., Kesler V.G., Tarasova A.Yu. Single crystal growth and surface chemical stability of KPb_2Br_5 . *J. Cryst. Growth.* 2011, 318(1), 1000–1004. Doi: 10.1016/j.jcrysgro.2010.10.039
9. Bluiett A.G., Peele D., Norman K., Brown E. Mid-infrared emission characteristics and energy transfer processes in doubly doped Tm, Tb: KPb_2Br_5 and Tm, Nd: KPb_2Br_5 . *Opt. Mater.* 2011, 33(7), 985–988. Doi: 10.1016/j.optmat.2010.10.018
10. Atuchin V.V., Isaenko L.I., Kesler V.G., Pokrovsky L.D., Tarasova A.Yu. Electronic parameters and top surface chemical stability of RbPb_2Br_5 . *Mater. Chem. Phys.* 2012, 132(1), 82–86. Doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.10.054
11. Tarasova A.Y., Isaenko L.I., Kesler V.G., Pashkov V.M., Yelisseyev A.P., Denysyuk N.M., Khyzhun O.Yu. Electronic structure and fundamental absorption edges of KPb_2Br_5 , $\text{K}_{0.5}\text{Rb}_{0.5}\text{Pb}_2\text{Br}_5$, and RbPb_2Br_5 single crystals. *J. Phys. Chem. Solids* 2012, 73(5), 674–682. Doi: 10.1016/j.jpcs.2012.01.014
12. Khyzhun O.Y., Bekenev V.L., Denysyuk N.M., Kityk I.V., Rakus P., Fedorchuk A.O., Danylchuk S.P., Parasyuk O.V. Single crystal growth and the electronic structure of TlPb_2Br_5 . *Opt. Mater.* 2013, 36(2), 251–258. Doi: 10.1016/j.optmat.2013.09.004
13. Hömmerich U., Brown E., A.Kabir, Hart D., Trivedi S. B., Jin F., Chen H. Crystal growth and characterization of undoped and Dy-doped TlPb_2Br_5 for infrared lasers and nuclear radiation detection. *J. of Cryst. Growth.* 2017, 479(1), 89–92. Doi: 10.1016/j.jcrysgro.2017.09.029
14. Favorskiy L.I. Vzaimnaya sistema iz hloridov i bromidov svintsa talliya $\text{PbCl}_2 + \text{Tl}_2\text{Br}_2 = \text{PbBr}_2 + \text{Tl}_2\text{Cl}_2$. *Izvestiya Sektora fiz-him. analiza AN SSSR.* 1940, 13, 281–289 (in Russ.).
15. Dionisev S.D., Ilyasov I.I., Bergman A.G. Diagram of the K, Tl, and PbBr_2 ternary system. *Zh. Neorg. Khim.* 1960, 5, 1135–1138.
16. Cola M., Masarotti V., Riccardi R., Sinistri C. Binary systems formed by Lead Bromide with (Li, Na, K, Cs and TlBr): a DTA and diffractometric study. *Z. Naturforsch.* 1971, 26(8), 1328–1332.
17. Lazarev V.B., Peresh E.Yu., Tsigika V.V., Chereshnya V.M., Dordyay V.S., Stasyuk N.P. Fazovyye ravnovesiya sistem $\text{TlBr} - \text{PbBr}_2$, $\text{TlI} - \text{GeI}_2$ i svoystva soedineniy. *Zhurn. neorgan. himii.* 1982, 27(11), 2943–2947 (in Russ.).
18. Keller H.L., Haueis D., Naujokat W. Das system $\text{TlBr} - \text{PbBr}_2$. *Rev. Chim. Minerale.* 1981, 18(3), 178–183.
19. Ras F.G., IJdo D.J.W., Verschoor G.C. Ammonium dilead chloride. *Acta Crystallogr. B.* 1977, 33(1), 259–260. Doi: 10.1107/S0567740877003276
20. Mitolo D., Pinto D., Garavelli A., Bindi L. The role of the minor substitutions in the crystal structure of natural chalcocolloite, KPb_2Cl_5 , and hephaistosite, TlPb_2Cl_5 , from Vulcano (Aeolian Archipelago, Italy). *Miner. Petrol.* 2009, 96(1-2), 121–128. Doi: 10.1007/s00710-008-0041-2
21. Merkulov A.A., Isaenko L.I., Pashkov V.M., Mazur V.G., Virovets A.V., Naumov D.Yu. Crystal structure of KPb_2Cl_5 and KPb_2Br_5 . *J. Struct. Chem.* 2005, 46(1), 103–108. Doi: 10.1007/s10947-006-0015-3
22. Isaenko L.I., Merkulov A.A., Melnikova S.V., Pashkov V.M., Tarasova A. Effect of $\text{K} \leftrightarrow \text{Rb}$ Substitution on Structure and Phase Transition in Mixed $\text{K}_x\text{Rb}_{1-x}\text{Pb}_2\text{Br}_5$ Crystals. *Cryst. Growth Des.* 2009, 9(5), 2248–2251. Doi: 10.1021/cg8010162
23. Powell H.M., Tasker H.S. The valency angle of bivalent lead: the crystal structure of ammonium, rubidium, and potassium pentabromodiplumbites. *J. Chem. Soc.* 1937, 119–123. Doi: 10.1039/JR9370000119

24. Becker D., Beck H. P. High Pressure Study of $\text{NH}_4\text{Pb}_2\text{Br}_5$ Type Compounds. I Structural Parameters and Their Evolution under High Pressure. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2004, 630(12), 1924–1932. Doi: 10.1002/chin.200504006
25. Melnikova S.V., Isaenko L.I., Pashkov V.M., Pevnev I.V. Search for and study of phase transitions in some representatives of the APb_2X_5 family. *Phys. Solid State.* 2006, 48(11), 2152–2156. Doi: 10.1134/S1063783406110217
26. Pavlyuk V., Dmytriv G., Szyrej M., Levkovets S., Parasyuk O. A new semiconducting quaternary mixed halogenide: pentathallium dimercury pentabromide tetraiodide, $\text{Tl}_5\text{Hg}_2\text{Br}_5\text{I}_4$. *Acta Cryst. C.* 2014, 70(6), 550–554.
27. Demchenko P., Khyzhun O.Y., Fochuk P.M., Levkovets S.I., Myronchuk G.L., Parasyuk O.V. Single crystal growth, structure and properties of TlHgBr_3 . *Opt. Mater.* 2015, 49, 94–99. Doi: 10.1016/j.optmat.2015.08.026