

УДК 544.05+548.3:(546.683+546.682+546.221)

<sup>1</sup>Сідей В.І., к.х.н., с.н.с.; <sup>2</sup>Кохан О.П., к.х.н., доц.; <sup>1</sup>Погодін А.І., к.х.н., н.с.;  
<sup>1</sup>Сабов В.І., н.с.; <sup>1</sup>Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; <sup>1</sup>Філеп М.Й., к.х.н., н.с.;  
<sup>3</sup>Соломон А.М., к.ф.-м.н., с.н.с.; <sup>2</sup>Переш Є.Ю., д.х.н., проф.;  
<sup>4</sup>Мартинюк-Лотоцька І.Ю., д.ф.-м.н., зав. сектором

## ОДЕРЖАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТА ДОСЛІДЖЕННЯ КРИСТАЛІЧНОЇ СТРУКТУРИ ТАЛІЙ (I) ТІОІНДАТУ

<sup>1</sup> ДВНЗ «Ужгородський національний університет», НДІ Фізики і хімії твердого тіла,  
88000, м. Ужгород, вул. Волошина 54;

<sup>2</sup> ДВНЗ «Ужгородський національний університет», Кафедра неорганічної хімії,  
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;

<sup>3</sup> Інститут електронної фізики НАН України,  
88017, м. Ужгород, вул. Університетська 21;

<sup>4</sup> Інституті фізичної оптики ім. О.Г. Влоха МОН України,  
79005, м. Львів, вул. Драгоманова, 23.

e-mail: alex-kokh@yandex.ua

Актуальною проблемою сучасного матеріалознавства є пошук ефективних акустооптичних матеріалів, оптимізація їх параметрів і встановлення принципів їх систематизації. До перспективних акустооптичних матеріалів належать монокристали тернарних халькогенідних сполук  $Tl_3AsSe_3$ ,  $Tl_3AsS_4$ ,  $Tl_3PSe_4$ ,  $Tl_3VS_4$ ,  $TlGaSe_2$ ,  $TlGaS_2$ ,  $TlInSe_2$ ,  $TlInS_2$ ,  $Tl_3TaS_4$  і  $Tl_3TaSe_4$ , які мають унікальні акустооптичні властивості в інфрачервоному діапазоні спектру [1, 2]. Окремі з них можуть знайти застосування в акустооптичних пристроях, завдяки високому оптичному пропусканню, низьким акустичним втратам при високих частотах, хорошим хімічним і механічним властивостям. Однак властивості халькогенідних кристалів талію на даний час досліджені недостатньо. Зокрема в літературі відсутні відомості щодо кристалічної структури талій (I) тіоіндату.

Дана робота присвячена розробці методів вирощування монокристалів талій (I) тіоіндату  $TlInS_2$  та дослідженню його кристалічної структури.

### Експериментальна частина

Синтез  $TlInS_2$  здійснювали у вакуумованих кварцових ампулах. У якості вихідних речовин використовували талій

марки ТІ-000, індій 000, сірку ОСЧ 16-4, очищену шляхом п'ятиразової вакуумної дистиляції. На першій стадії синтезу проходить максимальне зв'язування сірки (температура  $700 \pm 10$  К, швидкість нагрівання  $40\text{--}50$  К/год, витримка 24 год.). Подальше нагрівання до 1083 К проводили із швидкістю 50 К/год. При максимальній температурі (1083 К) зразки витримували 72 год. На цій стадії відбувається утворення талій (I) тіоіндату. Пониження температури до кімнатної здійснювали із швидкістю 100 К/год. Додаткову очистку шихти  $TlInS_2$ , здійснювали методом двократної спрямованої кристалізації розплаву зі швидкістю 1-2 мм/год. Ідентифікацію  $TlInS_2$  здійснювали методами диференційного термічного (ДТА) (хромель-алюмелеві термопари) та рентгенофазового (РФА) (ДРОН-4.07,  $Si\ Ka$  - випромінювання) аналізів. На термограмі тернарної сполуки спостерігався один чітко виражений ендотермічний ефект при  $1041 \pm 5$  К, що відповідає температурі плавлення і добре узгоджується з літературними даними [3].

Враховуючи конгруентний характер плавлення  $TlInS_2$ , для вирощування монокристалів обрано методом Бріджмена–Стокбаргера [4]. Контроль та регулювання температури здійснювався за допомогою програмованого регулятора температури

РИФ-101 ( $\pm 0.5$  К). Експериментально встановлено, що для одержання оптично якісних монокристалів талій(I) тіоіндату з мінімальними термічними напругами та дефектами, оптимальний температурний градієнт в зоні кристалізації складає 6 К/мм. Краще зародження і ріст монокристалів проходить при використанні кварцових ампул конусної конфігурації з наявністю капілярного селектора. Для зменшення взаємодії розплаву з кварцом контейнера ростові ампули попередньо графітували.

Для вирощування монокристалів за методом Бріджмена кварцову ампулу спеціальної конфігурації з вихідною шихтою поміщали у верхню зону ростової печі (1093 К), де шихту розплавляли і гомогенізували протягом 24 год. Далі здійснювали переміщення ампули таким чином, щоб закристалізувати 2-4 мм розплаву в конусній частині ростової ампули з наступним рекристалізаційним відпалом протягом 48 год. і починали процес нарощування монокристалу шляхом переміщення фронту кристалізації.

З метою зняття термічних напружень в зоні кристалізації (923 К) проводили відпал вирощеного монокристалу талій (I) тіоіндату протягом 120 годин. Далі здійснювали повільне охолодження до кімнатної температури зі швидкістю 3-4 К/год. Задовільні результати одержали при переміщенні фронту кристалізації зі швидкістю 0.09-0.24 мм/год, стабілізації температури  $\pm 0.5$  К і градієнті температури в зоні кристалізації 5-6 К/мм. Збільшення швидкості вирощування призводить до утворення блочних кристалів, тріщин по площинам спайності.



Рис. 1. Монокристали  $TlInS_2$ .

Таким чином, одержано монокристали  $TlInS_2$  діаметром 28-30 мм і довжиною 40-

50 мм, солом'яно-жовтого кольору без тріщин та інших неоднорідностей. Кристали тернарного сульфїду володіють досконалою спайністю і легко сколюються вздовж природної грані 001 (рис. 1).

### Результати та їх обговорення

Дослідження кристалічної структури тернарного сульфїду  $TlInS_2$  проводили методом повнопрофільного аналізу порошкових дифрактограм (методом Рїтвельда [5, 6]). Дифрактограму полікристалічного зразка сполуки  $TlInS_2$  одержано на порошковому дифрактометрі ДРОН-4.07 (геометрія Бреґга-Брентано; випромїнювання  $FeK\alpha$ , середньозважена довжина хвилі випромїнювання  $\lambda = 1.93737 \text{ \AA}$  [7]; Mn – фільтр; діапазон сканування кутів  $2\theta$   $20 \div 120^\circ$  із кроком  $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$ ).

Сївставлення експериментально одержаної дифрактограми та серїї дифрактограм, теоретично розрахованих [8] для всіх відомих структурних типів тернарних сульфїдів ідентичної стехїометрії, показало, що сполука  $TlInS_2$  кристалїзується в моноклінному структурному типі  $KInS_2$  (просторова група  $C2/c$ , 9 симетрично незалежних позицій атомів в елементарній комірці, число формульних одиниць в комірці  $Z = 16$ ) [9].

Через доволї складну хвилясту форму (головними причинами якої, вочевидь, є відчутна аморфна фракція зразка і явище рентгенівської флуоресценції) фонової лїнії порошкограми, моделювання згаданої лїнії відбувалось за допомогою математичної процедури фільтрації Фур'є (вікно фільтрації складало 600 точок). Виявлену потужну текстуру (переважну орієнтацію кристалїтів внаслідок шаруватості кристалїчної структури) полікристалічного зразка  $TlInS_2$  враховано за допомогою моделї March-Dollase [10]. Форма піків досліджуваної порошкограми моделювалась за допомогою функції Pearson VII [11]. Для піків з кутами  $2\theta \leq 60^\circ$  застосовано корекцію на асиметричність з використанням моделї Bérar-Baldinozzi [12]. На заключному етапі дослідження кристалїчної структури  $TlInS_2$ , всі розрахунки, пов'язані із застосуванням методу Рїтвельда, проводились за допомогою програми *FullProf.2k* [13].

Внаслідок значної кількості вільних структурних параметрів і їх сильної взаємної кореляції, уточнення позиційних і теплових параметрів окремих атомів з прийнятною прецизійністю виявилось неможливим. Координатні параметри відповідних атомів сполуки  $TlInS_2$  зафіксували на значеннях, взятих зі структурної моделі  $KInS_2$ , округлених до третього десяткового знаку, і уточнювали лише параметри ґратки та спільний ізотропний тепловий параметр атомів структури  $TlInS_2$ . Структурна модель, одержана таким чином, характеризується «брегівським» індексом розбіжності [6] з прийнятною (для порошкових методів рентгеноструктурного аналізу) величиною,  $R_B = 0.15$ . Прийнятний рівень достовірності одержаних результатів щодо структурної моделі  $TlInS_2$  підтверджується також розрахунками, базованими на моделі зв'язкової валентності (див. нижче).

Одержані структурні параметри сполуки  $TlInS_2$  наведені в табл. 1. На рис. 2 показано фрагмент кінцевого графіка моделювання порошкової дифрактограми за методом Рітвельда. Як видно з рис. 2, теоретично розрахована дифрактограма талій (I) тіоіндату добре апроксимує експериментальну.

На рис. 3, 4 зображено кристалічну структуру сульфиду  $TlInS_2$ . Як видно з цих рисунків, структура досліджуваної сполуки характеризується утворенням двох різних типів координаційних поліедрів катіон-аніон: тетраедрів  $[InS_4]$  відносно правильної форми і суттєво zdeформованих октаедрів  $[TlS_6]$ . При цьому кожен із вищезгаданих типів поліедрів формує власний неперервний тривимірний каркас.

Для незалежної верифікації одержаної структурної моделі  $TlInS_2$  було вирішено проаналізувати кристалічну структуру тернарного сульфиду за допомогою моделі зв'язкової валентності (МЗВ). Розроблена Л. Полінгом і розвинута І.Д. Брауном до її сучасного стану, *модель зв'язкової валентності* (в англійській науковій літературі – *bond valence model*, BVM) [14-16] протягом останніх років набула загального визнання в структурній неорганічній хімії. Найбільш широко МЗВ застосовується для перевірки коректності визначених кристалічних структур, для передбачення

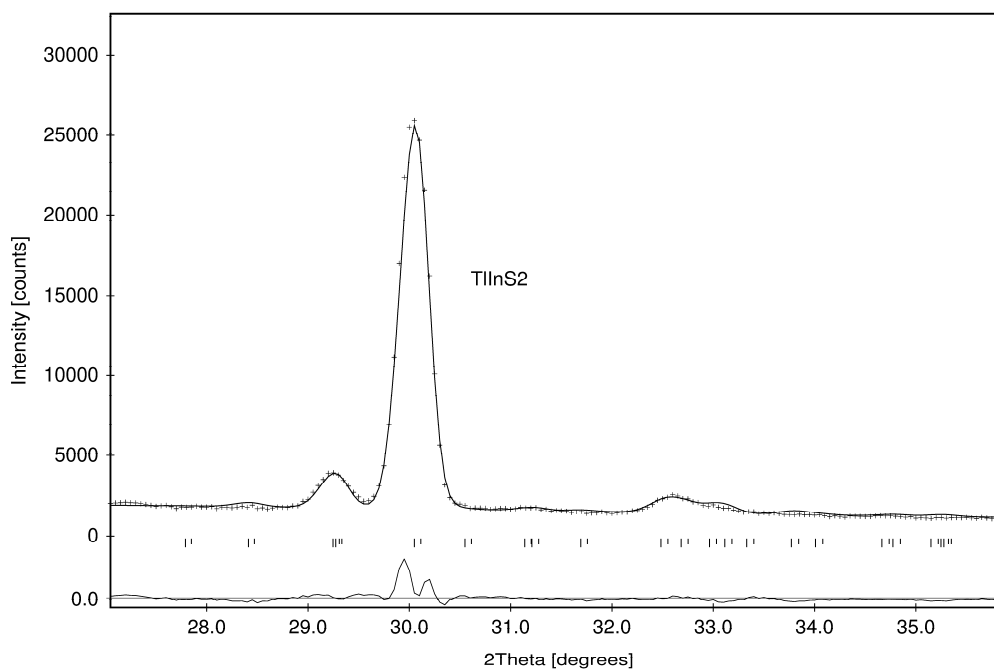
міжатомних відстаней у структурах з відомим хімічним складом та відомою кристалохімічною топологією, а також для оцінки стійкості кристалічних структур [15, 16]. Зв'язкова валентність (ЗВ) визначається як частина "класичної" валентності  $V_A$  (у сучасному трактуванні: кількість чи фракція електронної пари Льюїса), що припадає на кожен конкретний зв'язок між центральним атомом (іоном)  $A$  координаційної сфери  $[AX_n]$  та протилежно зарядженим лігандом  $X$ . Числове значення ЗВ ( $s_{AX}$ ), виражене у валентних одиницях (в.о.), для розглядуваного зв'язку  $A - X$  зазвичай розраховується за емпіричною формулою  $s_{AX} = \exp[(r_0 - r_{AX})/b]$ , де  $r_{AX}$  – міжатомна відстань,  $r_0$  та  $b$  – емпірично встановлені константи або параметри ЗВ, величини яких залежать від природи атомів (іонів)  $A$  і  $X$  ( $r_0$  відповідає міжатомній відстані з формально одинарним зв'язком;  $b$  часто розглядається як "універсальна константа"  $0.37 \text{ \AA}$ ). У двох відомих фундаментальних роботах [17, 18] параметри  $r_0$  та  $b = 0.37 \text{ \AA}$  визначені для близько тисячі пар  $A/X$  різних сортів атомів (іонів); при цьому, незважаючи на фіксовану величину  $b$ , для переважної більшості типів зв'язку опубліковані параметри ( $r_0; b$ ) демонструють задовільну якість.

У якісно розшифрованих стійких впорядкованих структурах сума ЗВ навколо кожного із симетрично незалежних атомів близька до формального числового значення його ступеня окиснення (валентності  $V_A$ ). За умови використання надійних параметрів ЗВ, значні відхилення сум ЗВ від очікуваних величин  $V_A$  можуть свідчити про ненадійність одержаної структурної моделі і/або про ймовірну нестабільність розглядуваної структури.

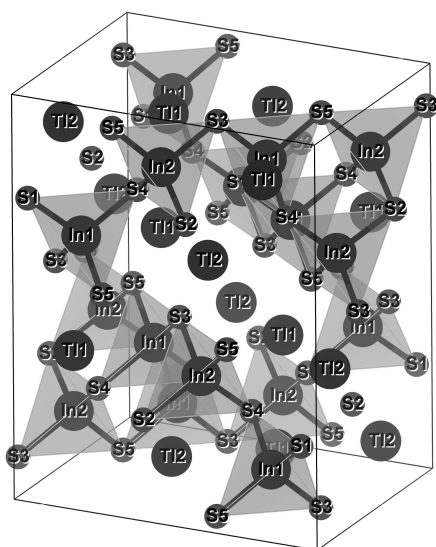
Для оцінки достовірності одержаної структури в рамках і термінах МЗВ, зручно використовувати величину *індексу глобальної нестабільності*  $G$  (ІГН; в англійській літературі – *global instability index*, ГІІ [16]), що розраховується як квадратний корінь середньоквадратичного відхилення сум ЗВ (BVS) від валентності ( $V_A$ ) всіх симетрично незалежних атомів розглядуваної структури,  $G = \langle (BVS - V_A)^2 \rangle^{1/2}$ . Зазвичай, для надійно визначених стійких структур  $G < 0.2$  в.о. [16].

Для кристалохімічного аналізу  $\text{TlInS}_2$  в рамках МЗВ скористались параметрами ЗВ ( $r_0 = 2.545 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ) для пари іонів  $\text{Tl}^+/\text{S}^{2-}$  і ( $r_0 = 2.370 \text{ \AA}$ ;  $b = 0.37 \text{ \AA}$ ) для пари іонів  $\text{In}^{3+}/\text{S}^{2-}$  [17].

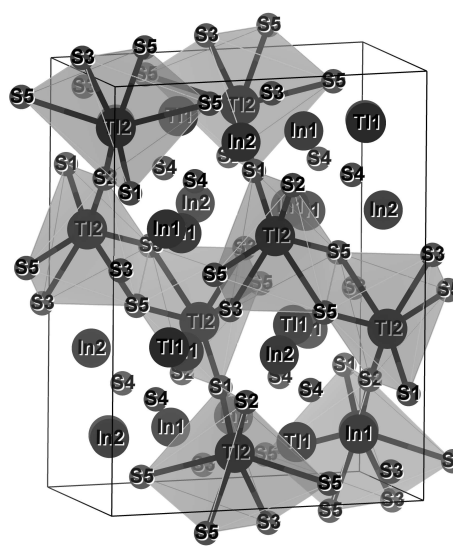
Міжатомні відстані в одержаній структурній моделі  $\text{TlInS}_2$  розраховувались за допомогою програми *PLATON* [19]; суми ЗВ – за допомогою програми *VALENCE* [20]. Результати кристалохімічного аналізу структурної моделі  $\text{TlInS}_2$  наведені в табл. 2.



**Рис. 2.** Фрагмент кінцевого графіка моделювання порошкової дифрактограми  $\text{TlInS}_2$  за методом Рітвельда: хрестики – експериментальна дифрактограма, суцільна лінія – теоретична дифрактограма, вертикальні штрихи – позиції рефлексів (більші штрихи відповідають хвилі  $K\alpha_1$ , менші –  $K\alpha_2$ ), суцільна лінія внизу графіка – різницева дифрактограма.



**Рис. 3.** Кристалічна структура  $\text{TlInS}_2$ : координаційні тетраедри  $[\text{InS}_4]$ .



**Рис. 4.** Кристалічна структура  $\text{TlInS}_2$ : координаційні поліедри  $[\text{TlS}_6]$ .

Як видно з табл. 2, суми ЗВ, розраховані для кожного із симетрично незалежних атомів одержаної структурної моделі  $\text{TlInS}_2$ , є близькими до очікуваних величин  $V_A$ , а величина індексу глобальної нестабільності цієї моделі ( $G = 0.14$  в.о.) є суттєво нижчою від критичної величини у 0.2 в.о.

Враховуючи прийнятну величину  $R_B$ , близькість експериментальної й теоретично розрахованої дифрактограм  $\text{TlInS}_2$  (рис.2.), близькість сум ЗВ й очікуваних величин  $V_A$ , а також невисоке значення індексу глобальної нестабільності  $G$  (табл. 2), можна зробити висновок про принципову надійність та достовірність одержаної структурної моделі терного сульфїду складу  $\text{TlInS}_2$ .

**Таблиця 1.** Структурна модель тернарного сульфїду  $\text{TlInS}_2$

Атом	Іон	Позиція	x	y	z
Tl1	$\text{Tl}^+$	8f	0.466	0.313	0.116
Tl2	$\text{Tl}^+$	8f	0.283	0.062	0.383
In1	$\text{In}^{3+}$	8f	0.100	0.189	0.155
In2	$\text{In}^{3+}$	8f	0.148	0.436	0.345
S1	$\text{S}^{2-}$	4e	0	0.051	0.25
S2	$\text{S}^{2-}$	4e	0	0.572	0.25
S3	$\text{S}^{2-}$	8f	0.202	0.064	0.056
S4	$\text{S}^{2-}$	8f	0.260	0.312	0.251
S5	$\text{S}^{2-}$	8f	0.048	0.313	0.446

Просторова група:  $C2/c$ ; параметри ґратки:  $a = 10.9626(8)$  Å,  $b = 10.8837(7)$  Å,  $c = 15.1865(10)$  Å,  $\beta = 100.667(4)^\circ$ , число формульних одиниць в елементарній комірці:  $Z = 16$ ; спільний ізотропний фактор теплового коливання атомів:  $B_{\text{iso}} = 0.6(2)$  Å<sup>2</sup>; заселеність всіх позицій атомів складає 100%.

**Таблиця 2.** Кристалохімічний аналіз тернарного сульфїду  $\text{TlInS}_2$  з використанням моделі зв'язкової валентності (МЗВ)

Атом	Координаційна сфера	Сума ЗВ (в.о.)
Tl1	$[\text{TlS}_6]$	0.87
Tl2	$[\text{TlS}_6]$	0.75
In1	$[\text{InS}_4]$	3.21
In2	$[\text{InS}_4]$	3.22
S1	$[\text{SIn}_2\text{Tl}_4]$	2.10
S2	$[\text{SIn}_2\text{Tl}_4]$	2.04
S3	$[\text{SIn}_2\text{Tl}_2]$	1.96
S4	$[\text{SIn}_2\text{Tl}_4]$	2.06
S5	$[\text{SIn}_2\text{Tl}_2]$	2.02
$G = 0.14$ в.о.		

### Список використаних джерел

1. Martynyuk-Lototska I., Kushnirevych M., Zapeka B., Krupych O., Kokhan O., Pogodin A., Peresh E., Mys O., Vlokh R. Acoustic anisotropy of acousto-optic  $\text{Tl}_3\text{AsS}_4$  crystals. *Applied Optics*. 2015, 54(6), 1302–1308.  
2. G. Otlieb M., Isaacs T.J., Feichtner I.D., Roland G.W. Acousto-optic properties of some

chalcogenide crystals. *J. Appl. Phys.* 1974, 45(12), 5145–5151.

3. Берча Д.М., Ворошилов Ю.В., Сливка В.Ю., Турияница И.Д. Сложные халькогениды и халькогалогениды (получение и свойства). Киев: Вища школа, 1983. С. 180.

4. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. Л.: Недра, 1977, С. 600.

5. Rietveld H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. *J. Appl. Crystallogr.* 1969, 2(2), 65–71.

6. McCusker L.B., Von Dreele R.B., Cox D.E., Louër D., Scardi P. Rietveld refinement guidelines. *J. Appl. Crystallogr.* 1999, 32(1), 36–50.

7. Hölzer G., Fritsch M., Deutsch M., Härtwig J., Förster E.  $K\alpha_{1,2}$  and  $K\beta_{1,3}$  x-ray emission lines of the 3d transition metals. *Physical Review A*. 1997, 56(6), 4554–4568.

8. Altomare A., Cuocci C., Giacovazzo C., Moliterni A., Rizzi R., Corriero N., Falcicchio A. EXPO2013: a kit of tools for phasing crystal structures from powder data. *J. Appl. Crystallogr.* 2013, 46(4), 1231–1235.

9. Eisenmann B., Hofmann A. Crystal structure of potassium phyllo-dithioindate(III),  $\text{KInS}_2$ . *Z. Kristallogr.* 1991, 195(3-4), 318–319.

10. Dollase W.A. Correction of intensities for preferred orientation in powder diffractometry: application of the March model. *J. Appl. Crystallogr.* 1986, 19(4), 267–272.

11. Young R.A., Wiles D.B. Profile shape functions in Rietveld refinements. *J. Appl. Crystallogr.* 1982, 15(4), 430–438.
12. Bérar J.-F., Baldinozzi G. Modeling of line-shape asymmetry in powder diffraction. *J. Appl. Crystallogr.* 1993, 26(1), 128–129.
13. Rodriguez-Carvajal J. FullProf.2k: A Rietveld Refinement and Pattern Matching Analysis Program (Version 5.60 – January, 2015). *Laboratoire Léon Brillouin* (CEA-CNRS), France.
14. Pauling L. The Nature of the Chemical Bond. Ithaca: *Cornell University Press*, 1960. P. 644.
15. Brown I.D. The Chemical Bond in Inorganic Chemistry: The Bond Valence Model. New York: *Oxford University Press*, 2002. P. 288.
16. Brown I.D. Recent developments in the methods and applications of the bond valence model. *Chem. Rev.* 2009, 109(12), 6858–6919.
17. Brown I.D., Altermatt D. Bond-valence parameters obtained from a systematic analysis of the Inorganic Crystal Structure Database. *Acta Crystallogr.* 1985, B41(4), 244–247.
18. Brese N.E., O'Keeffe M. Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallogr.* 1991, B47(2), 192–197.
19. Spek A.L. Single-crystal structure validation with the program *PLATON*. *J. Appl. Crystallogr.* 2003, 36(1), 7–13.
20. Brown I.D. *VALENCE*: a program for calculating bond valences. *J. Appl. Crystallogr.* 1996, 29(4), 479–480.

Стаття надійшла до редакції: 15.09.2016.

## CRYSTAL GROWTH AND STRUCTURE INVESTIGATION OF THALLIUM (I) THIOINDATE

**Sidey V.I., Kokhan O.P., Pogodin A.I., Sabov V.I., Malakhovska T.O., Filep M.J., Solomon A.M., Peresh E.Yu., Martynyuk-Lototska I.Yu.**

The crystal growth conditions for directed crystallization of thallium (I) thioindate from the melt have been optimized. Based on the optimization results, the  $\text{TlInS}_2$  yellowish single crystals of stoichiometric composition and with no cracks and other irregularities have been grown. The crystal structure of the ternary sulfide  $\text{TlInS}_2$  has been determined and verified by using the Rietveld method and the bond valence model. It has been established that the compound  $\text{TlInS}_2$  crystallizes in the monoclinic  $\text{KInS}_2$  structural model: space group  $C2/c$ ; lattice parameters  $a = 10.9626(8) \text{ \AA}$ ,  $b = 10.8837(7) \text{ \AA}$ ,  $c = 15.1865(10) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100.667(4)^\circ$ ;  $Z = 16$ .