

УДК 546.185.783-786.773-776.32+546.07

## СРІБЛОВМІСНІ ПЕНТАГОНАЛЬНІ МОНОФОСФАТНІ ВОЛЬФРАМОВІ БРОНЗИ: СИНТЕЗ ТА ОСОБЛИВОСТІ БУДОВИ

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

*Київський університет імені Т. Шевченка, Владимирська вул.64, 01033 Київ*

Низькорозмірним оксидним матеріалам властива електрона нестабільність (хвилі зарядової та спінової густини) [1-3], тому ці сполуки інтенсивно вивчаються останні двадцять років за підтримки європейських та українських науково-дослідних програм, наприклад; Human Capital and Modility of the European Union (ERBCHRXCT940616), JNICT-CNRS (STRDAC/CEN/431/92), теми "Оксидні матеріали з особливими електрофізичними властивостями" (0101U002160).

Монофосфатні вольфрамові бронзи, належать до класу низьковимірних за електронною будовою матеріалів, для яких спостерігається незвично велика кількість фізичних феноменів. Надзвичайно мала зміна термодинамічних станів, зокрема, хімічного потенціалу чи температури, призводить до колосальної зміни фізичних властивостей цих неорганічних матеріалів, що можуть використовуватись як сенсори температури та тиску [1].

На сьогодні відомі дві великі родини монофосфатних вольфрамових бронз (МФВБ), які відрізняються взаємною орієнтацією шарів з октаєдрів  $WO_3$  та формою "вікон", що з'єднують великі порожнини утворені вісімнадцятьма атомами кисню: МФВБг (гексагональні) складу  $A_x(WO_3)_{2m}(PO_2)_4$  ( $A - Na, Pb, K$ ) та МФВБп (пентагональні), більшість яких мають склад  $(WO_3)_{2m}(PO_2)_4$ . Тривалий час вважалося, що інтеркаляція катіонів в матрицю МФВБп взагалі неможлива, а в присутності додаткових катіонів завжди кристалізуються МФВБг. Лише нещодавно одержано перші представники МФВБп складу  $Na_x(WO_3)_{2m}(PO_2)_4$  з  $m \geq 6$  та  $0 \leq x \leq 1$  [2].

Для МФВБ зовнішні електрони атомів моновалентного лужного металу є компонентом смуги провідності. Вплив вмісту калію на електрофізичні властивості  $A_x^I(WO_3)_{2m}(PO_2)_4$  досліджено в роботі [3].

Раніше в роботах [4-8] досліджено утворення монофосфатних вольфрамових бронз  $A_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ , де  $m=4-11$  ( $0 < 4$ ), в системах  $A-P-O-W$  ( $A = Li, Na, K, Pb$ ), визначено будову та властивості для окремих сполук. Відомості про срібловмісні МФВБ в літературі відсутні.

Мета даної роботи, проведеної для подальшого розвитку цього наукового напрямку – синтез та встановлення особливостей будови МФВБ складу  $Ag_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$ . Нами вперше отримано нову родину срібловмісних МФВБ, використовуючи інтеркаляцію в порожній каркаси МФВБп.

Модифікування сріблом впливає на характер хімічного зв'язку що може приводити до змін валентного стану компонентів і, отже, суттєво змінювати фізико-хімічні властивості.

### Експериментальна частина

Одержання срібловмісних монофосфатних вольфрамових бронз проведено шляхом включення катіонів срібла в порожню матрицю монофосфатної вольфрамової бронзи, використовуючи сольові розплави ( $AgI$  або подвійні розплави системи  $AgI-AgPO_3$ ).

Порожні матриці – сполуки складу  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  (де  $m = 2n$ , а  $n$  – змінна) синтезували спіканням порошків  $W(A_2, "ч.")$ ,  $WO_3$  ("Реахім, ч.д.а."),  $NH_4H_2PO_4$  ("Реахім, х.ч."). Суміші вихідних речовин, складу яких попередньо розраховували на стехіометричні співвідношення компонентів для отримання парних представників ряду МФВБ, перетирали до гомогенізації в шаровому млині (гранулометричний контроль проводили на лазерному спектрофотометрі SEISHI LMS-30), пресували (прес Dalmer-7500, навантаження 1 т). Отримані таблетки,

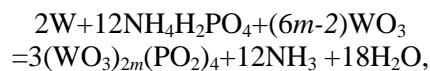
загорнуті у вольфрамову фольгу для запобігання взаємодії зразків з матеріалом контейнера високотемпературної вакуумної установки, вакуумували ( $10^{-3}$  Па) та спікали 10 днів при 953-1273 К до гомогенізації суміші. Синтезовані дрібнодисперсні кристали вилучали шляхом взаємодії стопу з гарячими (353 К) водними розчинами лугів в присутності окисника.

Взаємодію розтоплених солей з полікристалічними порошками  $(\text{WO}_3)_{2m}(\text{PO}_2)_4$  проводили на протязі 10 г, температури дослідів становили на 20–50 К вище від температур топлення сполук та подвійних систем.

Дослідження отриманих фаз проведено з використанням приладів: рентгенівського дифрактометру Дрон-2 ( $\text{CuK}\alpha$ ), мікроаналізатору Jeol JSM-35 CF та рентгеновського фото-електронного спектрометру ESCALAB.

### Результати та їх обговорення

Одержання МФВБп, можна представити наступною реакцією:



Інтеркаляція срібла відбувається згідно реакції:



Враховуючи високу здатність срібла до відновлення, синтези проводили у вакуумованих кварцових ампулах. Використання печей з градієнтом температур 7-15 град/см<sup>3</sup> дозволяло вирощувати невеликі пластинчаті полікристали на границі холодної зони ампули (газотранспортна реакція). У такий спосіб нами отримано ряд МФВБп, кристалографічні параметри яких та вміст інтеркальованого срібла представлено в таблиці 1.

Внаслідок інтеркаляції спостерігається незначне моноклінне викривлення орторомбічної кристалічної ґратки та деяке збільшення параметрів ґратки. Зі збільшенням товщини перовскітоподібного шару з октаєдрів  $\text{WO}_6$ , максимальний вміст інтеркальованого срібла збільшується, що свідчить на користь включення срібла в перовскітні шари.

**Таблиця 1.** Рентгенографічні параметри ряду твердих розчинів заміщення  $\text{Ag}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$  та вміст срібла.

Склад порожньої матриці	Колір	$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	Вміст срібла, $x$	Параметри наведено для $\text{Ag}_x(\text{PO}_2)_4(\text{WO}_3)_{2m}$			
						$a, \text{Å}$	$b, \text{Å}$	$c, \text{Å}$	$\beta, ^\circ$
$\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$	червоний	5.28	6.57	17.35	0.05-0.11	5.30(2)	6.65(1)	17.42(4)	90.7(7)
$\text{P}_4\text{W}_{12}\text{O}_{44}$	блакитний	5.3	6.56	23.54	0.01-0.70	5.31(2)	6.65(5)	23.64(4)	91.5(5)
$\text{P}_4\text{W}_{14}\text{O}_{50}$	синій	5.3	6.54	26.69	0.01-1.02	5.31(2)	6.72(2)	26.77(2)	92.0(5)
$\text{P}_4\text{W}_{16}\text{O}_{56}$	чорний	5.31	6.52	29.73	0.01-1.42	5.32(2)	6.52(2)	29.73(4)	90.5(2)

Примітка:  $x$  наведено для монокристалів, що мають найбільший вміст срібла.

В каркасах МФВБ (Рис.1) присутні два типи порожнин: порожнини утворені вісімнадцятьма атомами оксигену, з'єднані пентагональними вікнами ( $\text{O}_{18}$ ) та

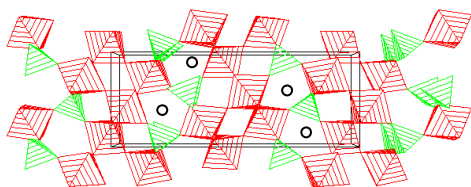


Рис. 1. Кристалічна проєкція  $\text{Ag}_{0.11}\text{P}_4\text{W}_8\text{O}_{32}$  на площину  $[100]$ .  $\text{O}$  –  $\text{Ag}^+$ , тетраедри –  $\text{PO}_4$ , а октаедри –  $\text{WO}_6$  групи.

перовскітоподібні порожнини ( $\text{O}_{12}$ ), з'єднані тетрагональними вікнами. Кількість останніх залежить від параметра  $m$ , тоді як кількість порожнин ( $\text{O}_{18}$ ) на формульну одиницю незмінна. Всі проведені на сьогодні рентгеноструктурні дослідження МФВБ свідчать про те, що одно- чи двовалентні іони займають позиції в значно більших порожнинах ( $\text{O}_{18}$ ), в той час як позиції в порожнинах ( $\text{O}_{12}$ ) залишаються вільними. Враховуючи схожість каркасів МФВБ, для МФВБп можна було очікувати аналогічного розташування катіонів срібла.

Згідно даних рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕ) в ряду сполук з  $x = 0.01 - 0.07$  спостерігається один сигнал РФЕ переходу  $Ag3d_{5/2}$  при  $E_b \approx 367.9$  еВ, що відповідає лише одному типу іонів срібла(I) у сполуці.

Для срібловмісних МФВБп при  $x > 0.08$ , у РФЕ спектрі реєструється дві близькі за енергіями смуги при  $E_b \approx 368$  еВ; що належать  $Ag^+$ . Для  $Ag_{0.14}P_4W_8O_{32}$  співвідношення інтенсивностей сигналів становить 1/1 (Рис.2).

Співставляючи результати РФЕ спектроскопії, дані аналізу та відомості про структури МФВБ, можна зробити висновок, що при низькому вмісті ( $x = 0.01 - 0.07$ ) срібло займає виключно позиції в порожнинах  $O_{18}$ , а при  $x > 0.08$  починають додатково заселятися позиції в порожнинах  $O_{12}$ . Слід зазначити, що невелику кількість катіонів срібла, статистично розподілених по перовскітових порожнинах, досить важко визначити рентгенівською дифракцією, через присутність важких атомів вольфраму.

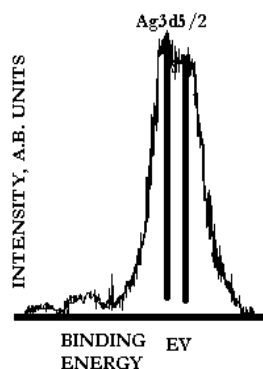


Рис. 2. РФЕ спектр переходу  $Ag3d_{5/2}$   $Ag_{0.14}P_4W_8O_{32}$ . 367.9 еВ та 368 еВ.

### Висновки

Вперше отримано срібловмісні представники ряду монофосфатних

вольфрамових бронз (МФВБп). Методом РФЕ-спектроскопії, досліджено фотоелектронні переходи  $Ag3d_{5/2}$  та валентний стан атомів срібла. Зроблено висновок про локалізацію іонів срібла в структурах МФВБп.

Подальше дослідження впливу модифікування сріблом на електрофізичні властивості МФВБп є перспективним напрямком направлено створення матеріалів з особливими властивостями.

### Література

1. A. Ottolenghi, J.-P. Pouget, Evidence of High Critical Temperature charge density wave transitions in the  $(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  family of low dimensional conductors for  $m \geq 8$  // J. Phys. I France – 1996. – Vol. 6. – 1996. – P. 1059-1083.
2. P. Roussel, D. Groult, C. Hess, Ph. Labbe, C. Schlenker, Potassium influence on electrophysical properties of  $K_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  J. Phys. Condensed Matter. – 1997. – Vol. 9. – P. 7081–7089.
3. P. Roussel, D. Groult, A. Maignan, Ph. Labbe, Inclusion phenomena in MPTBp bronzes, Chem. Mater. – 1999. – Vol. 11. – P. 2049–2056.
4. P. Roussel, O. Perez, Ph. Labbe. Phosphate tungsten bronze series: crystallographic and structural properties of low-dimensional conductors // Acta Crystallographica B. – 2001. – Vol. 57. – P. 603-632.
5. P. Roussel, A.C. Masset, B. Domenges, A. Maignan, D. Groult, Ph. Labbe. Characterization of new lead-based monophosphate tungsten bronzes,  $Pb_x(PO_2)_4(WO_3)_{2m}$  ( $6 \leq m \leq 10$ ) // J. Solid State Chem. – 1998. – Vol. 139. – P. 362–372.
6. N.V. Stus, V.V. Lisnyak, M.S. Slobodyanik. Synthesis and crystal structure of new monophosphate tungsten bronzes with hexagonal tunnels  $Na_4(WO_3)_8(PO_2)_4$  // J Alloys Comp. – 2001.–Vol.132. – P. 66–68.

## THE SILBER MONOPHOSPHATE TUNGSTEN BRONZES; SYNTHESIS AND STRUCTURAL PECULIARITIES

Lisnyak V.V., Stus N.V., Slobodyanik M.S.

The novel silver representatives of low dimensional monophosphate tungsten bronzes have been synthesized by molten salts technique through Ag(I) insertion into “host lattices”. The starting “host lattices” are tungsten monophosphate bronzes, which were obtained by solid state reaction between  $WO_3$ ,  $P_2O_5$  and metallic W powder in vacuum at 1273 K.