

*Н. В. Герингер, Д. А. Чареев*

## **Оптимизация условий получения кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах в условии стационарного температурного градиента**

*Оптимизирован метод получения кристаллов халькогенидов и пниктидов в солевых расплавах на основе CsCl или RbCl в стационарном температурном градиенте. Показана возможность получения кристаллов с участием P, Pb, In, Ga и Rb. Перенос вещества в зону кристаллизации может быть улучшен с помощью добавления проводящего контура, который позволяет веществу переходить в солевой расплав в наиболее предпочтительных степенях окисления.*

*Ключевые слова: рост кристаллов, солевые расплавы, халькогениды.*

### **Об авторах**

**Герингер Наталья Валерьевна** — студент 2-го курса кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

**Чареев Дмитрий Александрович** — кандидат химических наук, доцент по кафедре; старший научный сотрудник Института экспериментальной минералогии РАН г. Черногловка, МО, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов Государственного университета «Дубна».

Целью работы является изучение возможности получения кристаллов халькогенидов и пниктидов различных металлов в солевых расплавах в условии стационарного температурного градиента [5]. Основные методы синтеза кристаллов металлов основаны на кристаллизации из собственного расплава. В рассматриваемом методе порошок халькогенида или пниктида постепенно растворяется в солевом расплаве, затем диффундирует и кристаллизуется в наиболее холодной части реакционного сосуда. Синтез кристаллов при температурах заметно ниже температуры плавления более предпочтителен, т. к., во-первых, более низкая температура снижает количество равновесных дефектов, во-вторых, при охлаждении с относительно низких температур вещество не будет претерпевать возможные высокотемпературные фазовые переходы, разрушающие целостность кристалла. Таким образом, движущей силой кристаллизации является понижение растворимости вещества в солевом расплаве. В данном методе кристаллы растут в постоянных условиях, что положительно сказывается на их качестве.

Метод является комбинацией метода газового транспорта [2] и раствор-

расплавного метода [5]. От метода газового транспорта взят постоянный температурный градиент, а от раствор-расплавного метода — питательная среда.

В зависимости от температуры эксперименты надо проводить в солевых расплавах различного состава. Так, кристаллы можно растить в расплавах KCl/NaCl в интервале температур 700—900 °С, в расплавах на основе CsCl или RbCl в интервале 500—750 °С и в расплавах на основе AlCl<sub>3</sub>, LiCl или AlBr<sub>3</sub> при температурах ниже 600 °С. Температура синтеза должна определяться температурным интервалом устойчивости получаемых кристаллов.

Примером данного метода может служить выращивание сверхпроводящего FeSe<sub>1-δ</sub> в расплаве AlCl<sub>3</sub>/KCl эвтектического состава [3]. Шихта, находясь в горячем конце реакционного сосуда (при температуре 427 °С), постепенно растворялась в солевом расплаве, переносилась и кристаллизовалась в холодном конце, температура в холодном конце была на 50 °С ниже. Железо и селен переносились через солевой расплав в виде соответствующих положительно и отрицательно заряженных ионов.

Синтез кристаллов металлов из металлического порошка невозможен в таких условиях. Для перевода металла в растворенную ионизированную форму необходимо

удалять электроны и присоединять их уже на холодном конце ампулы, в точке роста кристалла металла. Миграция электронов непосредственно через солевой расплав невозможна, но электроны могут мигрировать от металлической шихты до холодного конца по проволоке из достаточно инертного материала, например платины. При отсутствии проводящего контура ионы металла не смогут перейти в холодный конец ампулы либо перенос вещества будет мал, таким образом, проволока помогает веществам иметь выгодную ионную конфигурацию, следовательно, будет увеличиваться перенос вещества.

Все эксперименты были проведены при температуре горячего конца  $650\text{ }^{\circ}\text{C}$  и температуры холодного конца на  $70\text{--}80\text{ }^{\circ}\text{C}$  ниже. В качестве солевых смесей использовались  $\text{CsCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$  [4] и иногда  $\text{RbCl}/\text{NaCl}/\text{KCl}$  с температурами плавления  $478$  и  $\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$  соответственно.

В качестве порошкообразных прекурсоров использовались различные порошки:

$\text{NiAs}$ ,  $\text{In}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CoS}$ ,  $\text{PbTe}$ ,  $\text{FeCo}$ ,  $\text{FeSb}$ ,  $\text{Fe}_3\text{P}$ ,  $\text{Fe}_2\text{NiP}$ ,  $\text{CoAs}_2$ ,  $\text{CrSe}$  и др. В результате в образцах с хромом и сурьмой не было замечено следов растворения шихты и ее переноса к холодному концу ампулы. Напротив, в ампулах, содержащих другие элементы были получены кристаллы размерами до  $1\text{ мм}$ . Состав полученных кристаллов изучался методом рентгенофлуоресцентного микроанализа.

На рис. 1—4 показаны кристаллы  $\text{CoAs}_2$ ,  $\text{InAs}$ ,  $\text{GaS}$ ,  $\text{PbS}$ .

Примечательно, что при попытке переноса сульфида галлия в расплавах на основе хлорида цезия или рубидия обычно получались кристаллы примерного состава  $\text{CsGa}_5\text{S}_8$  или  $\text{RbGa}_5\text{S}_8$ . Переход цезия из солевого расплава в образующиеся кристаллы наблюдался при переносе в системах  $\text{Fe-S}$  и  $\text{Fe-Se}$ . Добавление в систему кристаллического йода позволило удерживать рубидий в расплаве, что привело к росту кристаллов  $\text{GaS}$  вместо  $\text{RbGa}_5\text{S}_8$  (рис. 5).

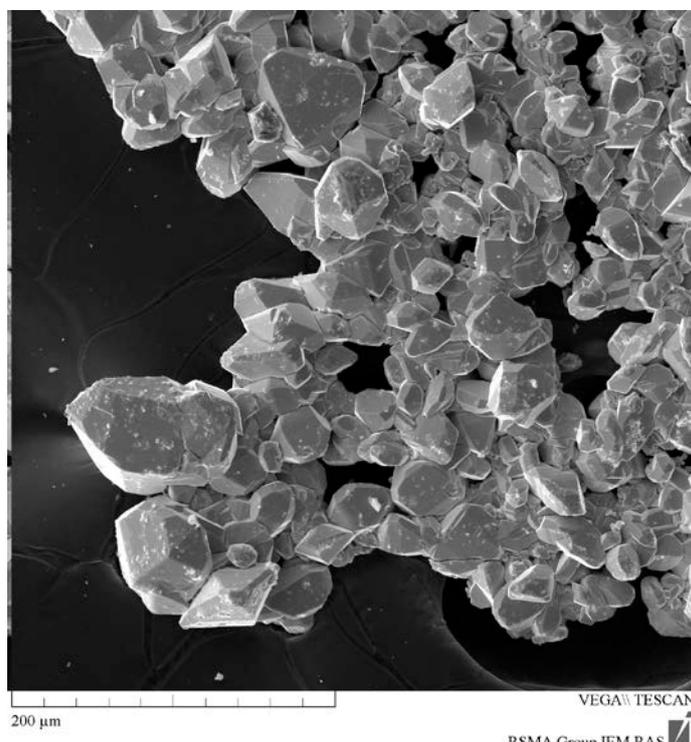


Рис. 1. Электронная фотография кристаллов  $\text{CoAs}_2$

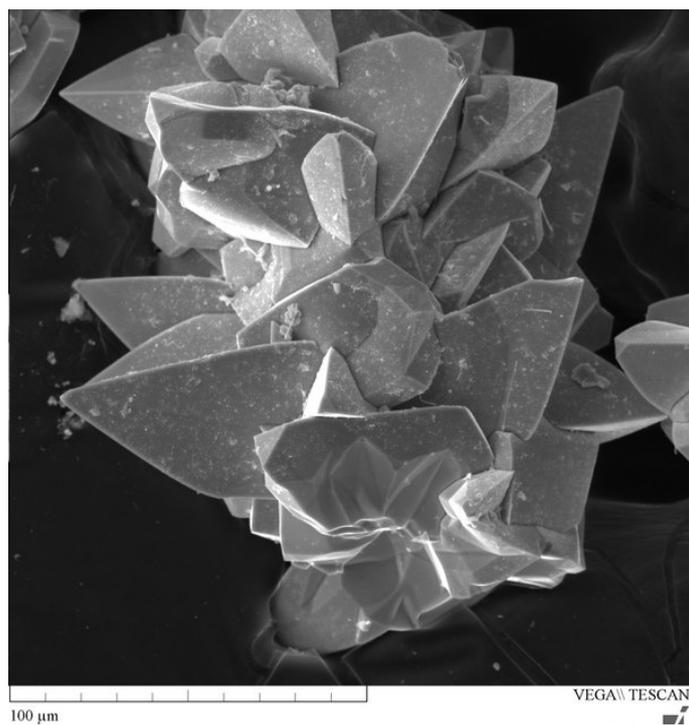


Рис. 2. Электронная фотография кристаллов InAs

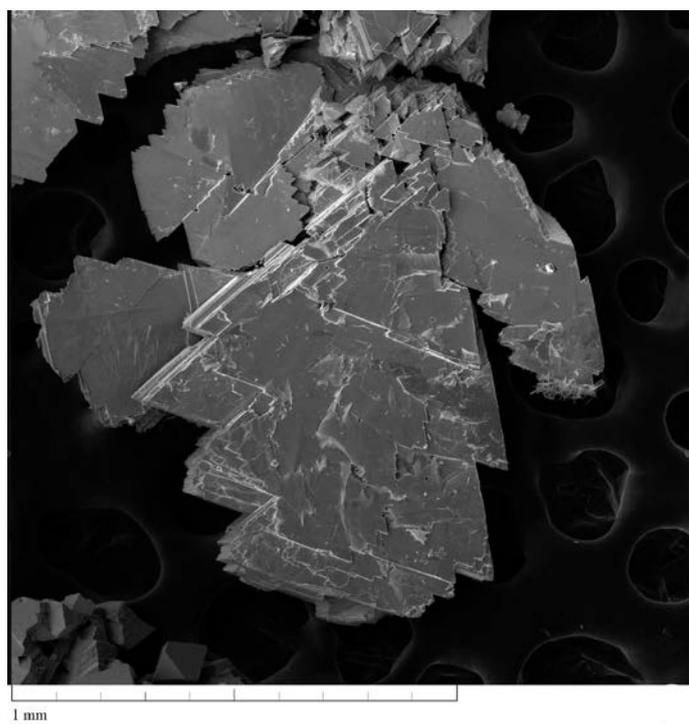


Рис. 3. Электронная фотография кристаллов GaS

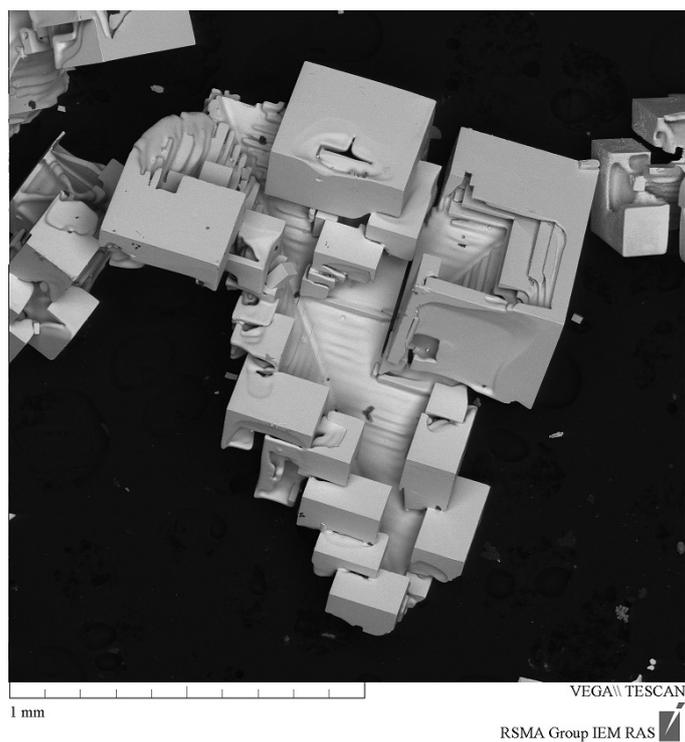


Рис. 4. Электронная фотография кристаллов PbS

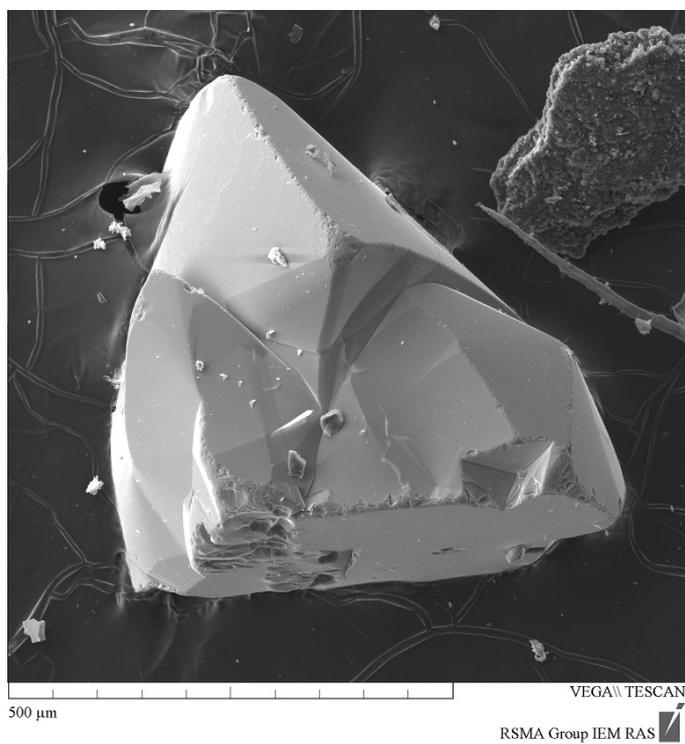


Рис. 5. Электронная фотография кристалла RbGa<sub>5</sub>S<sub>8</sub>

Анализ научной литературы показал, что соединения, содержащие P, Pb, In, Ga, Rb,

впервые синтезированы в монокристаллическом состоянии в солевых расплавах в условиях стационарного градиента температур.

Кроме того, были синтезированы кристаллы  $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$  (рис. 6) и  $\text{Ni}_3\text{As}_2$  (рис. 7), при синтезе данных кристаллов в первую ампулу был помещен проводящий контур, а во вто-

рую — нет. На фотографиях видно, что в первой ампуле перенос вещества происходит лучше и растут кристаллы большего размера. Таким образом, можно сделать вывод о том, что проводящий контур способствует переносу ионов некоторых элементов.

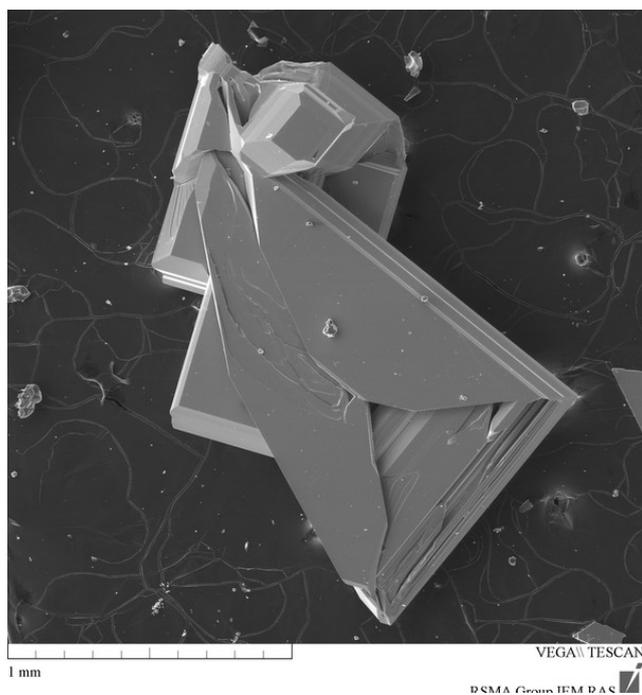


Рис. 6. Электронная фотография кристалла  $\text{Ni}_{11}\text{As}_8$

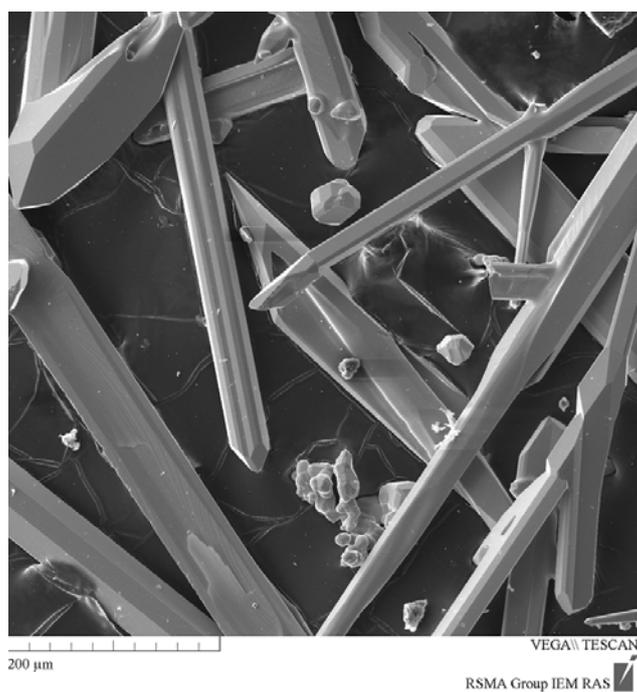


Рис. 7. Электронная фотография кристаллов  $\text{Ni}_3\text{As}_2$

Предварительный анализ рентгеновских баз данных свидетельствует, что фаза примерного состава  $\text{RbGa}_5\text{S}_8$  не описана в литературе. В настоящий момент проводится монокристалльная рентгеновская съемка кристаллов данного вещества.

Таким образом, в результате данной работы показано, что:

— добавление проводящего контура (платиновой проволоки) активизирует процесс растворения вещества и помогает увеличить его перенос;

— возможен синтез кристаллов, содержащих фосфор, рублидий, свинец, индий и галлий;

— предположительно синтезировано новое химическое соединение примерного состава  $\text{RbGa}_5\text{S}_8$ ;

— добавление кристаллического йода позволяет удерживать в солевом расплаве рублидий, и, как следствие, выращивать кристаллы сульфида галлия вместо  $\text{RbGa}_5\text{S}_8$ .

*Исследование выполнено за счет частичной поддержки грантом Российского научного фонда (проект 14-17-00693).*

## **Библиографический список**

1. Тимофеева, В. А. Рост кристаллов из раствор-расплавов / В.А. Тимофеева. — Москва : Наука, 1978. — 268 с.
2. Шефер, Г. Химические транспортные реакции / Г. Шефер. — Москва : Мир, 1964. — 194 с., ил.
3. Chareev, D. Single crystal growth and characterization of tetragonal  $\text{FeSe}_{1-x}$  superconductors / D. Chareev [et al.] // *CrystEngComm*. — 2013. — V. 15(10). — P. 1989—1993.
4. Ovchenkov, Y. A. Coexistence of superconductivity and magnetism in  $\text{Fe}_{1+\delta}\text{Te}_{1-x}\text{S}_x$  ( $x=0.1, 0.2, 0.28, 0.4$  and  $0.45$ ) / Ovchenkov Y.A., [et al.] // *Physica*. — 2013. — C. 489. — P. 32—35.
5. Sidnwy, P. G. Molten flux growth of cubic zinc sulfide crystals / P.G. Sidnwy, J.E. Pinnell // *Journal of Crystal Growth*. — 1968. — V. 3. — P. 490—495.

---

*Поступила в редакцию  
22.12.15*