

[Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂ 的结构和光吸收性能 *

韩克飞 夏芸 王平 郭洪猷

(北京化工大学)

摘 要 按照 K₂Se : K₂Te₂ : MnCl₂·4H₂O : SnCl₂·2H₂O : Se : 乙二胺 (en) = 3.8 : 1 : 2 : 2 : 6 : 270 的摩尔比配料, 采用溶剂热法使原料混合物在 180 °C 反应 7 d, 得到黑色块状晶体 [Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂. 属于三斜晶系, 空间群为 P $\bar{1}$, 晶胞参数 $a = 0.91428(7)$ nm, $b = 1.02781(7)$ nm, $c = 1.15745(8)$ nm, $\alpha = 94.632(2)^\circ$, $\beta = 100.944(2)^\circ$, $\gamma = 115.918(1)^\circ$, $V = 0.94382(12)$ nm³, $Z = 1$. 晶体由 [Mn(en)₃]²⁺ 和 (Sn₂Se₄Te₂)⁴⁻ 堆积而成. 具有 Zintl 结构的特征. 半导体 [Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂ 的光学能隙 (E_g) 为 2.2 eV. 当温度低于 190 °C 时, [Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂ 晶体是稳定的. 详细讨论了这类化合物的组成对晶体结构和光吸收性能的影响.

关键词 无机非金属材料, [Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂, 溶剂热法合成, 晶体结构, 反射光谱

分类号 TB321

文章编号 1005-3093(2003)04-0401-07

Synthesis, structure and reflectance spectra of [Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂

HAN Kefei XIA Yun WANG Ping GUO Hongyou**

(Department of Applied Chemistry, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.29673004. Manuscript received Jan 16, 2003; in revised form April 4, 2003.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)64713897,

E-mail:guohy@public.fhnet.cn.net

ABSTRACT The compound [Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂ was solvothermally synthesized by reacting K₂Se, K₂Te₂, MnCl₂·4H₂O, SnCl₂·2H₂O, Se and 1,2-Ethylenediamine (en) in a molar ratio of 3.8 : 1 : 2 : 2 : 6 : 270 at 180 °C for 7 days, and characterized by semi-quantitative elemental analysis, X-ray crystallography, diffuse reflectance spectroscopy and thermogravimetric analysis. The X-ray crystal structure determination reveals a zero-dimensional structure for the crystal which consist of [Sn₂Se₄Te₂]⁴⁻ Zintl anions as electron acceptor and complex cations [Mn(en)₃]²⁺ as electron donor in 1 : 2 molar ratio. [Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂ belongs to triclinic space group with the unit cell parameters, $a = 0.91428(7)$ nm, $b = 1.02781(7)$ nm, $c = 1.15745(8)$ nm, $\alpha = 94.632(2)^\circ$, $\beta = 100.944(2)^\circ$, $\gamma = 115.918(1)^\circ$, $V = 0.94382(12)$ nm³, $Z = 1$. Studies of diffuse reflectance spectra for the powder sample suggest that this compound is a semiconductor with an optical band gap of 2.2 eV, showing the characteristic of Zintl structure. The result of TG analysis indicates that [Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂ is thermally stable up to 190 °C. The effect of composition of the compound on crystal structure and optical energy gap has been explored.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, [Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂, solvothermal synthesis, crystal structure, reflectance spectra

* 国家自然科学基金资助项目 No.29673004. 2003 年 1 月 16 日收到初稿; 2003 年 4 月 4 日收到修改稿.
本文联系人: 郭洪猷, 教授, 北京市 100029, 北京化工大学化学系

Kanatzidis^[1] 等用溶剂热法合成的多元金属硫族化合物具有低维结构和特殊的性能, 倍受人们关注^[2,3]. 在 $A_xSn_yQ_z$ 体系化合物^[4~16] 中, Sn 和 Se 以四面体配位, 分别形成分立的 $[Sn_nQ_{2n+2}]^{4-}$ 和扩展的 $[Sn_nQ_{2n+1}]^{2-}$ ($n = 1\sim 4$) 的负离子, 其中二聚体负离子 $[Sn_2Se_6]^{4-}$ 最为常见. 与 $[Sn_2Se_6]^{4-}$ 一起堆积成晶体的正离子 A, 除碱金属离子外, 还有各种季铵盐离子和一些过渡金属络离子. 这类化合物具有 Zintl 型结构, 一般为半导体, 具有特征的光吸收性能, 在光电转换中有潜在的应用^[17]. 在 $A_xSn_yQ_z$ 体系中, 正离子 A 和负离子 (Sn_yQ_z) 的组成、晶体结构与光吸收性能关系是这类光电新材料研究中最重要的问题. 本文以乙二胺为溶剂, 用溶剂热反应合成 $A_x(Sn_2Q_6)_y$ 系列化合物的一个新成员— $[Mn(en)_3]_2 \cdot Sn_2Se_4Te_2$, 并研究其晶体结构和光吸收特性.

1 实 验 方 法

实验用试剂均为分析纯, 以化学计量比配料的金属 K 与 Se 粉和 Te 粉的混合物在液氨中反应, 分别制得 K_2Se 和 K_2Te_2 ^[18]. 实验在 N_2 气保护下进行. 在手套箱中称取 K_2Se 粉 0.0589 g (0.380 mmol), K_2Te_2 粉 0.0589 g (0.10 mmol), $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 0.0453 g (0.20 mmol), $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ 0.0404 g (0.20 mmol) 和 Se 粉 0.0474 g (0.60 mmol), 并使其均匀混合. 将混合粉末放入内径 11 mm, 长 150 mm 的厚壁玻璃管中, 再加入 1.5 mL 的乙二胺 (en), 摩尔比 $K_2Se : K_2Te_2 : MnCl_2 \cdot 4H_2O : SnCl_2 \cdot 2H_2O : Se : en = 3.8 : 1 : 2 : 2 : 6 : 270$. 将玻璃管移出手套箱, 经液氮冷却后在真空 ($\sim 10^{-2}$ Pa) 条件下熔封. 在 180 °C 下反应 7 d 后自然冷却至室温. 将得到的产物分别用 35% 和 95% 的乙醇洗涤, 过滤, 再用无水乙醚干燥, 得黑色块状晶体.

用 EPM-8100Q 电子探针显微分析仪 (Electron Probe Microanalyzer) (日本岛津) 测定晶体中重原子的含量, 经 EDS 能谱分析, 确定晶体所含各元素的原子数之比. 选取大小为 0.25 mm × 0.20 mm × 0.10 mm 的单晶用于晶体结构测定. 在室温 (295 ± 2) K 下, 用 Bruker Smart APEX-CCD 衍射仪 (MoK_α 辐射, $\lambda = 0.071073$ nm) 收集强度数据. 共收集衍射点 6369 个, 其中独立衍射点 4251 个, 可观察衍射点 ($I \geq 2\sigma(I)$) 3763 个. 数据经 LP 因子和经验吸收校正. 用直接法解得非氢原子的坐标, 并经全矩阵最小二乘法优化. 用差值 Fourier 法确定 H 原子的位置. 结构计算采用 SHELX97 程序包^[19], 结构图形采用 SCHAKAL92^[20]. 按文献方法制备实验样品^[21], 以 $BaSO_4$ 为参比 (反射率 100%), 在积分球直径为 60 mm 的 UV-3100 光谱仪上记录波长范围为 200~2500 nm 的反射率数据. 采用 Rigaku TG 热分析仪进行热重分析, 升温范围 20~500 °C, 升温速率 10 °C / min, 参比 $\alpha-Al_2O_3$, 实验用粉末样品的质量为 15.198 mg.

2 结 果 与 讨 论

2.1 晶体结构的描述

$[Mn(en)_3]_2 \cdot Sn_2Se_4Te_2$ 晶体属于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞常数 $a = 0.91428(7)$ nm, $b = 1.02781(7)$ nm, $c = 1.15745(8)$ nm, $V = 0.94382(12)$ nm³, $\alpha = 94.632(2)^\circ$, $\beta = 100.944(2)^\circ$, $\gamma = 115.918(1)^\circ$, $Z = 1$. $D_c = 2.250$ mg/m³. Mn, Sn, Se 和 Te 的原子数之比近似为 1 : 1 : 2 : 1. 非氢原子和氢原子的坐标分别列于表 1 和表 2. 主要键长和键角列于表 3.

表 1 非氢原子坐标和等价各向同性温度因子 ($\text{nm}^2 \times 10^2$)Table 1 Atomic coordinates and equivalent isotropic temperature factors ($\text{nm}^2 \times 10^2$)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq.}$
Sn(1)	0.09277(11)	1.12066(9)	0.16064(7)	0.0370(3)
Te(1)	-0.07473(11)	0.81380(9)	0.07295(7)	0.0405(3)
Se(1)	-0.07921(14)	1.21729(11)	0.27298(9)	0.0281(3)
Se(2)	0.41380(13)	1.20873(12)	0.27508(9)	0.0310(3)
Mn(1)	0.4470(3)	0.7217(2)	0.26891(18)	0.0419(5)
N(1)	0.242(2)	0.584(2)	0.0975(16)	0.076(5)
N(2)	0.524(2)	0.8602(18)	0.1290(14)	0.062(4)
N(3)	0.292(2)	0.8272(18)	0.3204(15)	0.065(4)
N(4)	0.3168(18)	0.5842(15)	0.3988(13)	0.052(3)
N(5)	0.6051(18)	0.6043(15)	0.2526(15)	0.056(3)
N(6)	0.6924(17)	0.8690(15)	0.4106(12)	0.052(3)
C(1)	0.304(4)	0.638(3)	-0.0026(17)	0.090(8)
C(2)	0.393(3)	0.805(2)	0.0192(17)	0.071(5)
C(3)	0.252(3)	0.791(2)	0.4314(19)	0.065(4)
C(4)	0.195(3)	0.627(2)	0.432(2)	0.067(5)
C(5)	0.739(3)	0.655(3)	0.362(2)	0.072(5)
C(6)	0.817(2)	0.819(2)	0.3988(15)	0.058(4)

* $U_{eq.}$ defined as one third of the trace of the orthogonalized U tensor.

表 2 氢原子坐标和等价各向同性温度因子 ($\text{nm}^2 \times 10^2$)Table 2 Atomic coordinates and equivalent isotropic temperature factors ($\text{nm}^2 \times 10^2$)

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	$U_{eq.}$
H(1A)	0.2174	0.4885	0.0927	0.092
H(1B)	0.1479	0.5920	0.0981	0.092
H(2A)	0.5489	0.9535	0.1574	0.075
H(2B)	0.6169	0.8605	0.1136	0.075
H(3A)	0.3497	0.9256	0.3282	0.078
H(3B)	0.1964	0.7953	0.2625	0.078
H(4A)	0.2637	0.4883	0.3643	0.063
H(4B)	0.3944	0.5961	0.4651	0.063
H(5A)	0.5408	0.5063	0.2419	0.068
H(5B)	0.6493	0.6246	0.1891	0.068
H(6A)	0.7305	0.9631	0.4004	0.063
H(6B)	0.6743	0.8644	0.4843	0.063
H(1C)	0.2112	0.6011	-0.0734	0.108
H(1D)	0.3819	0.6020	-0.0172	0.108
H(2C)	0.4404	0.8392	-0.0472	0.085
H(2D)	0.3126	0.8424	0.0252	0.085
H(3C)	0.1632	0.8143	0.4427	0.078
H(3D)	0.3500	0.8489	0.4973	0.078
H(4C)	0.1839	0.6073	0.5116	0.080
H(4D)	0.0860	0.5689	0.3764	0.080
H(5C)	0.8241	0.6271	0.3492	0.087
H(5D)	0.6937	0.6082	0.4256	0.087
H(6C)	0.9000	0.8495	0.4747	0.069
H(6D)	0.8744	0.8651	0.3396	0.069

* The exponent takes the form: $-8\pi^2 U \sin^2 \theta / \lambda^2$

表 3 主要的键长 (nm) 和键角 (°)
Table 3 Selected bond lengths (nm) and angles (°)

Sn(1)-Se(1)	0.26612(13)	Mn(1)-N(1)	0.2295(17)
Sn(1)-Se(2)	0.26826(13)	N(1)-C(1)	0.143(3)
Sn(1)-Te(1)	0.28272(12)	N(2)-C(2)	0.145(2)
Sn(1)-Te(1)# ¹	0.28306(12)	N(3)-C(3)	0.144(3)
Te(1)-Sn(1)# ¹	0.28306(12)	N(4)-C(4)	0.147(2)
Mn(1)-N(2)	0.2252(14)	N(5)-C(5)	0.146(3)
Mn(1)-N(3)	0.2259(16)	N(6)-C(6)	0.146(2)
Mn(1)-N(5)	0.2275(14)	C(1)-C(2)	0.152(3)
Mn(1)-N(4)	0.2286(13)	C(3)-C(4)	0.153(3)
Mn(1)-N(6)	0.2291(14)	C(5)-C(6)	0.150(3)
Se(1)-Sn(1)-Se(2)	116.42(5)	N(2)-Mn(1)-N(1)	76.4(6)
Se(1)-Sn(1)-Te(1)	113.99(4)	N(3)-Mn(1)-N(1)	91.4(7)
Se(2)-Sn(1)-Te(1)	110.69(4)	N(5)-Mn(1)-N(1)	95.0(7)
Se(1)-Sn(1)-Te(1)# ¹	110.78(4)	N(4)-Mn(1)-N(1)	96.7(6)
Se(2)-Sn(1)-Te(1)# ¹	109.87(4)	N(6)-Mn(1)-N(1)	166.6(6)
Te(1)-Sn(1)-Te(1)# ¹	92.54(3)	C(1)-N(1)-Mn(1)	107.9(14)
Sn(1)-Te(1)-Sn(1)# ¹	87.46(3)	C(2)-N(2)-Mn(1)	111.8(12)
N(2)-Mn(1)-N(3)	93.5(7)	C(3)-N(3)-Mn(1)	110.0(12)
N(2)-Mn(1)-N(5)	96.6(6)	C(4)-N(4)-Mn(1)	111.4(11)
N(3)-Mn(1)-N(5)	169.0(6)	C(5)-N(5)-Mn(1)	108.4(12)
N(2)-Mn(1)-N(4)	167.8(6)	C(6)-N(6)-Mn(1)	109.0(10)
N(3)-Mn(1)-N(4)	76.4(6)	N(1)-C(1)-C(2)	111.6(18)
N(5)-Mn(1)-N(4)	94.0(5)	N(2)-C(2)-C(1)	109.0(16)
N(2)-Mn(1)-N(6)	93.4(5)	N(3)-C(3)-C(4)	110.9(16)
N(3)-Mn(1)-N(6)	98.0(6)	N(4)-C(4)-C(3)	110.4(15)
N(5)-Mn(1)-N(6)	77.3(5)	N(5)-C(5)-C(6)	110.4(15)
N(4)-Mn(1)-N(6)	94.8(5)	N(6)-C(6)-C(5)	112.2(15)

Symmetry transformation codes: #1 (1-x, 2-y, -z).

[Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂ 晶体是由分立的 (Sn₂Se₄Te₂)⁴⁻ 和 [Mn(en)₃]²⁺ 离子堆积而成的 (图 1). [Mn(en)₃]²⁺ 和 (Sn₂Se₄Te₂)⁴⁻ 的结构示于图 2. 负离子 (Sn₂Se₄Te₂)⁴⁻ 由两个配位四面体 [SnSe₂Te₂] 共 Te-Te 棱构成, 具有中心对称性 (图 2a). 配位四面体 [SnSe₂Te₂] 因共棱而发生一定的变形, Te(1) 作为 μ₂-桥原子, 桥键 Sn(1)-Te(1) 和 Sn(1)-Te(1)#¹ 的平均键长为 0.28289 nm, 键角 Sn(1)-Te(1)-Sn(1)#¹ 为 87.46(3)°. 而端原子 Se(1) 和 Se(2) 则有平均键长 Se-Sn = 0.26716 nm, 键角 Se(1)-Sn(1)-Se(2) = 116.42(5)°. 由此可见, 在 Zintl 阴离子 [Sn₂Q₆]⁴⁻ 中, 与 [Sn₂Se₆]⁴⁻ 相比, [Sn₂Se₄Te₂]⁴⁻ 的几何构型发生了明显的变化. 由于 Te 比 Se 的原子半径大, 电负性小, 桥原子 Se 被 Te 取代, 使桥键 Sn-Te 拉长, 桥键角变小, 而端原子之间的张角 Se(1)-Sn(1)-Se(2) 相应增大. 在 [Sn₂Se₄Te₂]⁴⁻ 中, Sn 的配位四面体的变形比在 (Sn₂Se₆)⁴⁻ 和 (Sn₂Te₆)⁴⁻ 中都大, 这直接影响晶体的堆积. 对于正离子 A, [Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₄Te₂ 晶体的对称性低于 [Mn(en)₃]₂·Sn₂Se₆ 和 [Mn(en)₃]₂·Sn₂Te₆ 晶体^[5,6].

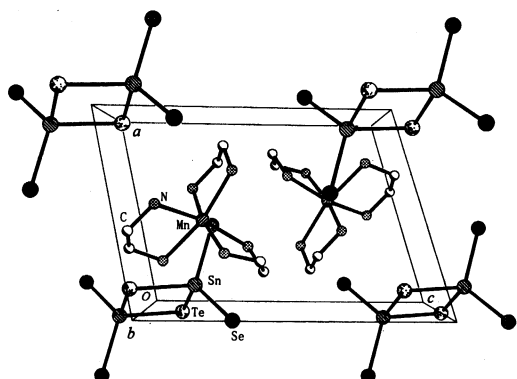
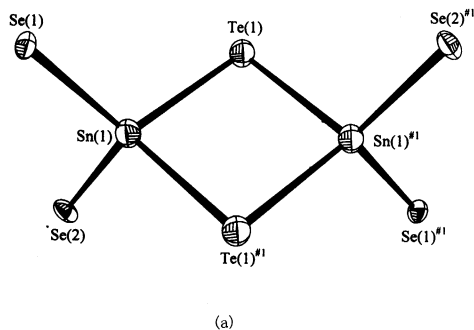
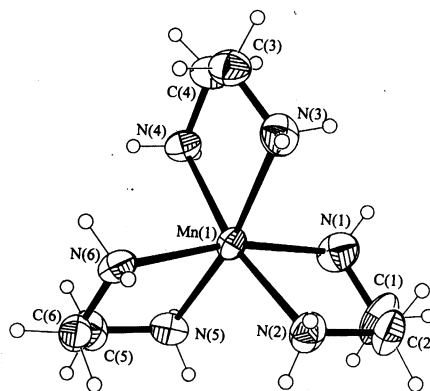


图 1 $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$ 晶体沿 b 方向堆积图

Fig.1 A packing view along the b axis for $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$



(a)



(b)

图 2 $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ 和 $(\text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2)^{4-}$ 的结构

Fig.2 ORTEP drawing with 35% probability ellipsoids, showing the atomic numbering scheme (a) for $(\text{Sn}_2\text{Te}_2\text{Se}_4)^{4-}$ and (b) for $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$

在 $A_x(\text{Sn}_2\text{Q}_6)_y$ 系列化合物中, 正离子 A 和负离子 $(\text{Sn}_2\text{Q}_6)^{4-}$ 的形状和大小对晶体结构的对称性起着重要的作用^[5~10]. 一般地说, 对于同一种负离子 $(\text{Sn}_2\text{Q}_6)^{4-}$, 正离子 A_x^+ 越大, 晶体结构的对称性越高. 例如, 当 A 分别为 K^+ , Cs^+ , 和 $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$ 时, 相应的 $A_x(\text{Sn}_2\text{Se}_6)_y$ 晶体分别属于三斜的 $P\bar{1}$, 单斜的 $C_{2/m}$ 和正交的 $Pbca$ 空间群. 正离子 $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ 与 $[\text{Zn}(\text{en})_3]^{2+}$, 负离子 $(\text{Sn}_2\text{Se}_6)^{4-}$ 与 $(\text{Sn}_2\text{Te}_6)^{4-}$ 的形状和大小都相似, 因而 $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2\text{Sn}_2\text{Te}_6$ 和 $[\text{Zn}(\text{en})_3]_2\text{Sn}_2\text{Se}_6$ 属于同一个空间群 ($Pbca$). 但负离子 $(\text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2)^{4-}$ 与 $(\text{Sn}_2\text{Se}_6)^{4-}$ 和 $(\text{Sn}_2\text{Te}_6)^{4-}$ 相比发生了较大的形变, 使 $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$ 的对称性明显降低为三斜的 $P\bar{1}$ 空间群.

$[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ 是以 Mn^{2+} 为配位中心, 以三个乙二胺分子为配体的络离子. 每个乙二胺分子通过两端氨基 N 原子和 Mn^{2+} 螯合, 形成一个五元环. 整个 $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ 的构型具有 C_3 对称性 (图 2b). 过渡金属离子 M^{n+} 和三个乙二胺分子螯合而成的 $[\text{M}_n(\text{en})_3]^{n+}$ 络离子, 有四种构型: $\Delta(\delta\delta\delta)$, $\Delta(\lambda\delta\delta)$, $\Delta(\lambda\lambda\delta)$ 和 $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$, 其中一个 δ 表示有一个配位乙二胺分子的 C-C 键平行于轴, 一个 λ 表示有一个配位乙二胺分子的 C-C 键偏斜于轴. 在这四种构型中 $\Delta(\delta\delta\delta)$ 能量最低, 而 $\Delta(\lambda\lambda\lambda)$ 的能量最高. 在 $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$ 晶体中, Mn^{2+} 的 d 电子组态为 d^5 , 在乙二胺构成的弱八面体场中不发生显著的 Jahn-Teller 效应, 因而 $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ 采用最稳定的 $\Delta(\delta\delta\delta)$ 构型.

2.2 光吸收性能和热稳定性

由粉末样品的反射光谱测得的能隙 (E_g) 与由单晶样品的吸收光谱所测定的结果一致, 与用单晶样品进行导电率测定所得到的本征导电率基本相符^[22]. 使用 UV-VIS-NIR 反射光谱数据计算出入射光波长 λ 对应的 Kubelka-Munk 函数, $F = (1 - R_\infty)^2 / 2R_\infty$, 其中 R_∞ 为试样涂层无限厚时的反射率^[23]. $F-E$ 曲线, 即 Kubelka-Munk 函数 (F) 与入射光子能量 (E , 以 eV 为单位) 关系 (图 3), 表征样品的光吸收特性. 半导体的 $F-E$ 曲线在 UV-VIS 区出现一个吸收突跃, 沿突跃吸收边的线性部分外推至能量轴, 交点即为样品的光学能隙 (E_g)^[24]. $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$ 具有半导体性质, 其光学能隙 $E_g = 2.20$ eV, 与锡的有关化合物的研究结果是一致的^[25].

图 3 表明, $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$ 在 0.8~3.1 eV 范围内, 具有很强的光吸收能力, 而太阳辐射总能量的 90% 以上集中在这个区域. 由图 4 可见, 在 20~600 °C 范围内, $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$ 粉末样品出现 3 次质量损失. 在 50~190 °C 约 7% 的表面吸附水缓慢损失. 在 190~470 °C, 3 个配位的乙二胺分子解离逸出, 质量损失为 13% (理论值为 14.8%). 当温度高于 470 °C 时 $[\text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2]^{4-}$ 负离子开始分解, 导致分解产物大量挥发和一些氧化物的最后残留. 当温度低于 190 °C 时, 晶体具有很好的热稳定性.

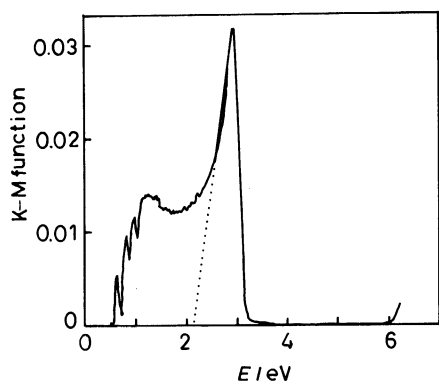


图 3 $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$ 的 $F-E$ 曲线
Fig.3 $F-E$ curve for the
 $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$

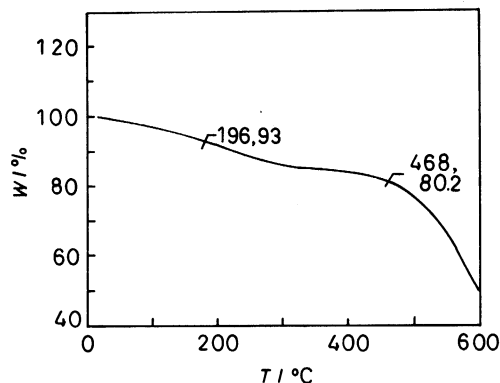


图 4 $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$ 的 TG 曲线
Fig.4 TG curve for the title compound

3 结 论

用溶剂热法合成的 $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$ 晶体属于三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 由 $[\text{Mn}(\text{en})_3]^{2+}$ 和 $(\text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2)^{4-}$ 堆积而成, 具有半导体性质, 其光学能隙 (E_g) 为 2.2 eV, 在 0.8~3.1 eV 范围内, 对太阳能有很强的吸收. 当温度低于 190 °C 时, $[\text{Mn}(\text{en})_3]_2 \cdot \text{Sn}_2\text{Se}_4\text{Te}_2$ 晶体是稳定的.

参 考 文 献

- 1 M.G.Kanatzidis, J.H.Liao, Molten Alkali-metal Polychalcogenides as Reagents and Solvents for the Synthesis of new Chalcogenide Materials, J.Am.Chem. Soc., **112**, 741(1990)
- 2 LIU Yanling(刘艳玲), WANG Ping(王 平), SHU Guiming(舒桂明), GUO Hongyou(郭洪猷), Synthesis and structure characterization of multinary metal chalcogenides (多元金属硫族化合物的合成和结构表征), Chinese Journal of Materials Research(材料研究学报), **13**(5), 458(1999)

- 3 J.Li, Z.Chen, R.-J.Wang, Low temperature route towards ner materials: Solvothermal synthesis of metal chalcogenides in ethylenediamine, *Coordination Chemistry Reviews*, **190**, 707(1999)
- 4 K.O.Klepp, $\text{K}_2\text{Sn}_4\text{Se}_8$ -ein gemischtvalentes Selenostannat *Z. Naturforsch.*, **B47**(3), 406(1992)
- 5 J.Li, Z.Chen, t.-J.Emge, T.Yuen, Synthesis, structure characterization and magnetic properties of tellurostannates $[\text{M}(\text{en})_3]_2\text{Sn}_2\text{Te}_6$ (M=Mn, Zn), *Inorg.Chim.Acta.*, **273**, 310(1998)
- 6 CHEN Zhen(陈震), WANG Ruji(王如骥), Synthesis of Transition Metal Chalcogenide $[\text{M}(\text{en})_3]_2\text{Sn}_2\text{Se}_6$ (M=Mn, Zn) and Studies of Thermogravimetric Properties ($[\text{M}(\text{en})_3]_2\text{Sn}_2\text{Se}_6$ (M=Mn, Zn) 的制备及其热稳定性), *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), **15**(12), 1070(1999)
- 7 B.Kreds, H.Uhlen, Selenostannates from aqueous solution, preparation and structure of $\text{Na}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$, *J.Z.Anorg. Allg.Chem.*, **549**, 35(1987)
- 8 B.Eisenmann, J.Hansa, Crystal structure of tetrapotassium hexaselenodistannate $\text{K}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$, *Z.Kristallogr.*, **203**, 299(1993)
- 9 W.S.Sheldrick, B.Schaaf, Darstellung und Kristallstruktur von $\text{Rb}_2\text{Sn}_3\text{Se}_7$ und $\text{Rb}_4\text{Sn}_2\text{Se}_6$, *Z.Anorg. Allg.Chem.*, **620**, 1041(1994)
- 10 S.Jaulmes, P.Houenou, Crystal structure of tin (IV) thallium (I) selenide TlSnSe_3 , *Mater.Res.Bull.*, **15**, 911(1980)
- 11 W.S.Sheldrick, The edge-bridged tritrahedral selenostannate (IV) anion $[\text{Sn}_3\text{Se}_8]^{4-}$, preparation and structure of $\text{K}_4\text{Sn}_3\text{Se}_8$, *Z.Naturforsch. B.Chem.,Sci.*, **43**(3), 249(1988)
- 12 F.Andreas, B.Roger, Synthese, struktur und eigenschaften von $[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH}_2]_4[\text{Sn}_2\text{Se}_6]$, $[(\text{C}_4\text{H}_9)\text{NH}_2]_4[\text{Sn}_4\text{Se}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $[(\text{C}_3\text{H}_7)\text{NH}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$, *Z.Anorg.Allg.Chem.*, **627**(3), 411(2001)
- 13 W.S.Sheldrick, H.G.Braunbeck, Preparation and crystal structure of $\text{Rb}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$: a rubidium selenostannate (IV) with a framework structure, *Z.Naturforsch. B. Chem.Sci.*, **47**(1), 151(1992)
- 14 V.Agafonov, B.Legendre, N.Rodier, J.M.Cense, E.Dichi, G.Kra, *Acta Crystallogr., Sect.C, C.cryst., struct.commun*, **47**(6), 1300(1991)
- 15 A.Loose, W.S.Sheldrick, Synthesis and structure of $[\text{Sn}_4\text{Se}_{11}]^{6-}$, and model anions for the solvothermal reaction pathway to lamellar selenidostannates (IV), *Z.Anorg. Allg.Chem.*, **625**, 233(1999)
- 16 A.Loose, W.S.Sheldrick, Solvothermal synthesis of the lamellar selenidostannates (IV) $\text{A}_2\text{Sn}_4\text{Se}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A=Rb,Cs) and $\text{Cs}_2\text{Sn}_2\text{Se}_6$, *Z.Naturforsch.B Chem., Sci.*, **53**(3), 349(1998)
- 17 A.Hagfeldt, M.Gratzel, Molecular photovoltaics, *Acc.Chem.Res.*, **33**(5), 269(2000)
- 18 WANG Deqiang(王德强), WANG Ping(王平), GUO Hongyou(郭洪猷), Synthesis and Structure of KCuZrSe_3 (KCuZrSe_3 的合成及结构), *Acta.Chimica Sinica*(化学学报), **57**, 497(1999)
- 19 G.M.Sheldrick, SHELXL 97, *Program for the Refinement of Crystal Structures* (Germany, University of Gottingen, 1997)
- 20 E.Keller, SCHAKAL 92: *A computer program for graphical representation of molecular and crystallographic models* (University of Freiburg, Freiburg, Germany, 1992)
- 21 J.Y.Lu, L.Lawandy, Li.T. Yuen, C.L.Lin, A new type of two-dimensional metal coordination systems: Hydrothermal synthesis and properties of the first Oxalato-bpy Mixed-ligand Framework $[\text{M}(\text{ox})(\text{bpy})]$ (M=Fe(II), Co(II), Ni(II), Zn(II); ox = $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, bpy=4,4'-bipyridine), *Inorg.Chem.*, **38**, 2695(1999)
- 22 T.J.McCarthy, S.P.Ngeyi, J.H.Liao, D.C.DeGroot, T.Hogan, C.R.Kannewurf, M.G.Kanatzidis, Molten salt synthesis and properties of three new solid-state ternary bismuth chalcogenides, $\beta\text{-CsBiS}_2$, $\gamma\text{-CsBiS}_2$, and $\text{K}_2\text{Bi}_8\text{Se}_{13}$, *Chem.Mater.*, **5**, 331(1993)
- 23 W.W.Wendlandt, H.G.Hecht, *Reflectance Spectroscopy*, (Interscience Publishers, New York, 1966) p.103
- 24 J.I.Pankove, *Optical Processes in Semiconductors* (Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1971) p.34
- 25 X.Chen, X.Huang, A.Fu, J.Li, L.-D.Zhang, H.-Y.Guo, From 1D chain to 3D network: syntheses, structures, and properties of $\text{K}_2\text{MnSn}_2\text{Se}_6$, $\text{K}_2\text{MnSnSe}_4$, $\text{K}_2\text{Ag}_2\text{SnSe}_4$, *Chem.Mater.*, **12**(8), 2385(2000)