

УДК 544.013:(546.683+546.812+546.221)

<sup>1</sup>Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.; <sup>1</sup>Філеп М.Й., к.х.н., с.н.с.; <sup>1</sup>Погодін А.І., к.х.н., с.н.с.;  
<sup>2</sup>Сабов М.Ю., к.х.н., доц.; <sup>2</sup>Стасюк Ю.М., н.с.; <sup>2</sup>Барчій І.Є., д.х.н., проф.;  
<sup>2</sup>Переш Є.Ю., д.х.н., проф.

## ОСОБЛИВОСТІ ВИРОЩУВАННЯ МОНОКРИСТАЛІВ ТЕТРАТАЛІЮ(I) ТРИТІОСТАНАТУ(II)

<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;  
e-mail: tetyana.malakhovska@uzhnu.edu.ua

### Вступ

Термоелектричні матеріали являються джерелами альтернативної енергії, що забезпечують пряме перетворення теплової енергії у електричну. Покращення ефективності термоелектричних матеріалів можливе шляхом варіювання складів сполук та розробки відповідних технологічних режимів [1-3]. В останній час значна увага приділяється талійвмісним халькогенідним матеріалам, оскільки наявність атомів Талію дозволяє одночасно збільшувати їх електропровідність та зменшувати теплопровідність, що приводить до суттєвого покращення термоелектричної добротності [4, 5]. За останні роки значний науковий інтерес викликають сполуки типу  $(Tl_4MeX_3)$ , де Me – Sn, Pb, X = S, Se, Te) завдяки поєднанню термоелектричних [5] та нелінійно-оптичних [6] властивостей.

Дана робота присвячена розробці технологічних умов вирощування монокристалів тетраталію(I) тритіостанату(II) ( $Tl_4SnS_3$ ), як перспективного термоелектричного матеріалу.

Сполука  $Tl_4SnS_3$  утворюється в системі  $Tl_2S-SnS$  за перитектичною реакцією  $L+Tl_2S \leftrightarrow Tl_4SnS_3$  при температурі 626 К [7], характеризується поліморфним перетворенням при 600 К [6]. Враховуючи характер плавлення сполуки  $Tl_4SnS_3$ , найбільш припустимим є процес вирощування монокристалу сполуки  $Tl_4SnS_3$  шляхом направленої кристалізації вихідного складу близького до перитектики, але дещо

зміщеного до евтектики, отримання монокристалу відбувається, по коноді [9], яка з'єднує між собою рівноважні концентрації розплаву та кристалів сполуки  $Tl_4SnS_3$ .

### Експериментальна частина

Синтез вихідної шихти для вирощування монокристалів  $Tl_4SnS_3$  проводили з елементарних компонентів талію марки Tl-000 (0.99997), олова OBЧ-000 (0.99995) та сірки (Ос.Ч. 16-5). Синтез здійснювали у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах одноступінчастим методом. Режим синтезу включав у себе нагрів зі швидкістю 50 К/год до 698 К з наступною витримкою, що складала 24 год, всі компоненти і продукти взаємодії знаходилися у розплавленому вигляді, що сприяло завершенню хімічної взаємодії з утворенням необхідної фази. Охолодження до експериментально підібраної температури відпапу 480 К здійснювали із швидкістю 30 К/год. Відпал проводили протягом 336 годин. Охолодження здійснювали в режимі виключеної печі.

Вирощування монокристалів тетраталій(I) тритіостанату(II) ( $Tl_4SnS_3$ ) проводили шляхом кристалізацією з розплаву у двозонній трубчатій печі опору (температура зони розплаву 698 К, зони відпапу – 480 К) з використанням кварцового контейнера спеціальної конфігурації – з конусоподібною нижньою частиною для проведення зародження методом збірної рекристалізації. При отриманні монокристалів конусоподібну

ампулу з вихідною шихтою (попередньо синтезованим тернарним сульфідом) поміщали у верхню “гарячу” зону ростової печі при температурі 698 К, де шихту розплавляли і з метою гомогенізації проводили 24 годинну витримку ампули у гарячій зоні. Далі ростовий контейнер перемищали таким чином, щоб закристалізувати 2 - 4 мм розплаву в нижній конусоподібній частині ампули з наступним рекристалізаційним відпалом протягом 48 год. Процес нарощування кристалу на сформованій затравці завершували відпалом вирощеного монокристалу у зоні кристалізації протягом 72 год (480 К). Експериментально встановлено, що оптимальна швидкість переміщення фронту кристалізації складає 0.1 – 0.3 мм/год, а швидкість охолодження до кімнатної температури – 10 К/год. Таким чином, розроблені технологічні умови одержання монокристалів забезпечують зміщення рівноваги перитектичного процесу  $L + \text{Tl}_2\text{S} \leftrightarrow \text{Tl}_4\text{SnS}_3$  в бік утворення тетраталію(I) тритіостанату(II).

Дотримуючись розроблених технологічних умов, нами отримано монокристали тернарного сульфиду  $\text{Tl}_4\text{SnS}_3$  із шихти стехіометричного складу (66.67 мол.%  $\text{Tl}_2\text{S}$  та 33.33 мол.%  $\text{SnS}$ ), а також із шихти складу, близького до перитектики (52 мол.%  $\text{Tl}_2\text{S}$  та 48 мол.%  $\text{SnS}$ ). Максимальна довжина одержаних монокристалів складала 15 – 40 мм, діаметр 8 мм (рис. 1).

Зразки монокристалів тетраталію(I) тритіостанату(II) ( $\text{Tl}_4\text{SnS}_3$ ) досліджували методом рентгенівського фазового аналізу РФА, дифрактометр ДРОН-4.07,  $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр).

Побудовані на основі РФА експериментальні дифрактограми тетраталію(I) тритіостанату(II) отриманого із стехіометричного складу – (рис. 2б) та складу, близькою до точки перитектики – рис. 2а, виявилися ідентичними до розрахованої згідно літературних даних [10] дифрактограми  $\text{Tl}_4\text{SnS}_3$  (рис. 2в).

З використанням програмного комплексу UnitCell [11] розраховано параметри кристалічної ґратки (табл. 1). Встановлено, що найбільш близькими до літературних виявилися параметри кристалічної ґратки монокристалу, вирощеного із стехіометричного складу (табл. 1).



Рис. 1. Загальний вигляд монокристалу  $\text{Tl}_4\text{SnS}_3$ : а – стехіометричний склад; б – склад близький до точки перитектики.

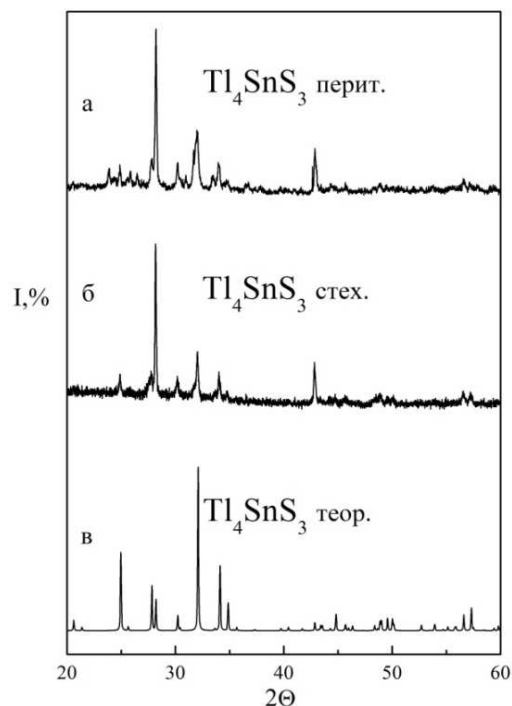
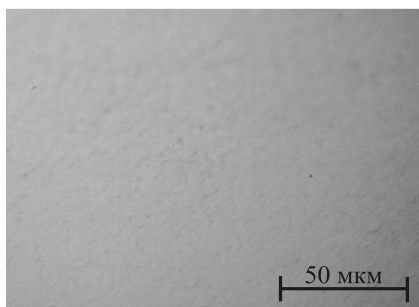


Рис. 2. Експериментальні (а – склад точки перитектики; б – стехіометричний склад) та теоретична (в) дифрактограми Тетраталію(I) тритіостанату(II).

**Таблиця 1.** Параметри кристалічної ґратки тетраталію(I) тритіостанату(II) (ПГ Р4/ncc, Z = 4)

Фаза	$d_{\text{рент.}}$ г/см <sup>3</sup>	Параметри ґратки	
		a, Å	c, Å
Tl <sub>4</sub> SnS <sub>3</sub> літ	7.86	8.305	12.647
Tl <sub>4</sub> SnS <sub>3</sub> стех	7.84	8.3073(4)	12.6372(7)
Tl <sub>4</sub> SnS <sub>3</sub> перит.	7.71	8.4154(3)	12.5662(5)

Незважаючи на інконгруентний характер плавлення тетраталій(I) тритіостанату(II) (Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>), його фазовооднорідний монокристал вирощено із шихти стехіометричного складу. Його гомогенність підтверджується даними мікроструктурного аналізу представленого на (рис. 3). Це пояснюється тим, що швидкість розчинення кристалічної фази перевищує швидкість утворення Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub> і тому рівновага перитектичної реакції L + Tl<sub>2</sub>S ↔ Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub> зміщена у бік утворення тернарної фази.



**Рис. 3.** Результати мікроструктурного аналізу монокристалу Тетраталію(I) тритіостанату(II) (стехіометричний склад).

Запропонований метод технологічно зручний, характеризується хорошою відтворюваністю в одержанні якісних кристалів і може бути виконаний на стандартному устаткуванні.

При одержанні монокристалу тетраталій(I) тритіостанату(II) (Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>) з використанням шихти складу, що відповідає точці близькій до перитектики (відхилення від стехіометрії) завжди існує імовірність зміщення за складом в двохфазну область

Tl<sub>2</sub>S+Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>, що унеможливило досягнення відтворюваності технологічних умов одержання якісних монокристалів.

### Список використаних джерел

1. Фреїк Д.М., Никируй Л.І., Криницький О.С. Досягнення і проблеми термоелектрики. Історичні аспекти (Огляд). *Фізика і хімія твердого тіла*. 2012, 13(2), 297–318.
2. Tritt T.M., Subramanian M.A. Guest Editors Thermoelectric Materials, Phenomena, and Applications: A Bird's Eye View. *MRS Bulletin*. 2006, 31, 188–198.
3. Snyder G.J., Toberer E.S. Complex Thermoelectric Materials. *Nat. Mater* 2008, 7(2), 105–114.
4. Xinyi Chia, Ambrosi A., Sofer Z., Luxa J., Sedmidubský D., Pumera M. Anti-MoS<sub>2</sub> Nanostructures: Tl<sub>2</sub>S and Its Electrochemical and Electronic Properties. *ACS Nano*. 2016, 10(1), 112–123.
5. Guo Q., Assoud A., Kleinke H. Improved bulk materials with thermoelectric figure-of-merit greater than 1: Tl<sub>10-x</sub>Sn<sub>x</sub>Te<sub>6</sub> and Tl<sub>10-x</sub>Pb<sub>x</sub>Te<sub>6</sub>. *Advanced Energy Materials*. 2014, 4(14), 1400348.
6. Barchij I., Sabov M., El-Naggar A.M., Al Zayed N.S., Albassam A.A., Fedorchuk A.O., Kityk I.V. Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>, Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>3</sub> and Tl<sub>4</sub>SnTe<sub>3</sub> crystals as novel IR induced optoelectronic materials. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron*. 2016, 27, 3901–3905.
7. Malakhovskaya-Rosokha T.A., Sabov M.Yu., Barchij I.E., Peresh E.Yu. Phase Equilibria in Quasi-Binary Sections of the Tl–Sn–S System. *Russ. J. Inorg. Chem*. 2011, 56(1), 118–123.
8. Chao Wang, Yide Chen, Jing Jiang, Rui Zhang, Yi Niu, Ting Zhou, Junfeng Xia, Hanqing Tian, Jun Hu, Ping Yang. Improved thermoelectric properties of SnS synthesized by chemical precipitation. *RSC Adv*. 2017, 7, 16795–16800.
9. Вильке К.Т. Выращивание кристаллов. Л.: *Недра*, 1977, С. 600.
10. Bucchia S., Jumas C., Philippot E., Maurin M. Etude dans le systeme SnS–Tl<sub>2</sub>S. Structure cristalline de Tl<sub>4</sub>SnS<sub>3</sub>. *Revue de Chimie Minerale*. 1981, 18, 224–234.
11. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*. 1997, 61, 65–77.

## FEATURES OF THE TETRATHALIUM(I) TRITIOSTANATE(II) SINGLE CRYSTAL GROWTH

**Malakhovska T.O., Filep M.J., Pogodin A.I., Sabov M.Yu., Stasyuk Yu M., Barchiy I.E., Peresh E.Yu.**

Thermoelectric materials provide a direct transformation of heat into electric energy. Improving the efficiency of thermoelectric material is a complex and individual task for concrete material. Ternary chalcogenides type  $Tl_4Sn(Pb)X_3$  ( $X-S, Se, Te$ ) are perspective thermoelectric materials. To improve the thermoelectric figure of merit of a material the reduction of the phonon thermal is used what can be reached by using polycrystalline or single crystal samples.

This work is devoted to the development of technological conditions for the crystal growth of  $Tl_4SnS_3$  compound.  $Tl_4SnS_3$  are formed in the  $Tl_2S-SnS$  quasibinary system by peritectic reaction  $L + Tl_2S \leftrightarrow Tl_4SnS_3$  at 626 K and is characterized by polymorphic transformation at 600 K. The low temperature modification of  $Tl_4SnS_3$  are crystallized in tetragonal system, SG P4/ncc.

For the current investigation two samples with ratio 1) 66.67 mol.%  $Tl_2S$  : 33.33 mol.%  $SnS$  (1) and 52 mol.%  $Tl_2S$  : 48 mol.%  $SnS$  (2) were obtained. The 1 sample correspond to stoichiometric composition of  $Tl_4SnS_3$  compound. The 2 sample correspond to nonstoichiometric composition what lies on the branch of the primary crystallization of high temperature modification of  $Tl_4SnS_3$ .

The both synthesis were carried out from high purity elementary components in vacuumed to 0.13 Pa quartz ampoules by one-temperature direct method. The maximal temperature of synthesis 698 K was obtained with heating rate 50 K per hour. Cooling to an experimentally selected annealing temperature of 480 K was carried out with rate 30 K / h. The annealing was carried out during 336 h.

The crystals growth of the both samples was carried using "the solution-melt" method in a two-zone furnace (temperature of the melt zone – 698 K, annealing zone – 480 K) in a quartz container with a cone-shaped lower part. Obtained single crystals were without cracks.

Results of the microstructural analysis (MSA) indicates that the grown crystals do not contain inhomogeneities. Comparison of the experimentally obtained powder diffraction data with theoretically calculated indicate that a both crystals are single-phase. The calculated cell parameters of the 1 and 2 samples are close and agree with the theoretical data.

**Keywords:** Ternary chalcogenides, X-ray diffraction, Microstructural analysis, Single crystal growth.