ТЕРНАРНІ СПОЛУКИ В СИСТЕМАХ Tl – Sn – S

Сабов М.Ю., Барчій І.Є., Погодін А.І., Філеп М.Й., Малаховська Т.О., П'ясецкі М.
Кафедра неорганічної хімії
e-mail: marian.sabov@uzhnu.edu.ua

У впровадженні альтернативних джерел енергії важливу роль відіграють джерела енергії, що забезпечують безпосереднє перетворення світлової (фотовольтаїка) та теплової (термоелектрика) енергії в електричну. Спільним для цих явищ є те, що їх значна ефективність досягається при використанні напівпровідникових матеріалів. Разом з тим, враховуючи відносно низький к.к.д. пошук нових ефективних напівпровідникових матеріалів з фотовольтаїчною та термоелектричною функцією лишається важливою проблемою. Тернарні сполуки системи Tl – Sn – S відносяться до напівпровідникових фаз окремі з яких є фоточутливими що становило мету даного дослідження, а саме дослідитти оптичні та термоелектричні властивості монокристалічних зразків Tl_4SnS_4, Tl_2SnS_3 та Tl_4SnS_3.

Згідно літературних даних всі три сполуки плавляться конгруентно, а відтак можливим є одержання їх монокристалів методом спрямованої кристалізації із розплаву методом Бріджмена. Однак, при дослідженні характеру фізико хімічної взаємодії у системі Tl – Sn – S було встановлено, що сполука Tl_4SnS_3 утворюється за перитектичною реакцією: $L + Tl_2S \leftrightarrow Tl_4SnS_3$ (рис.1).

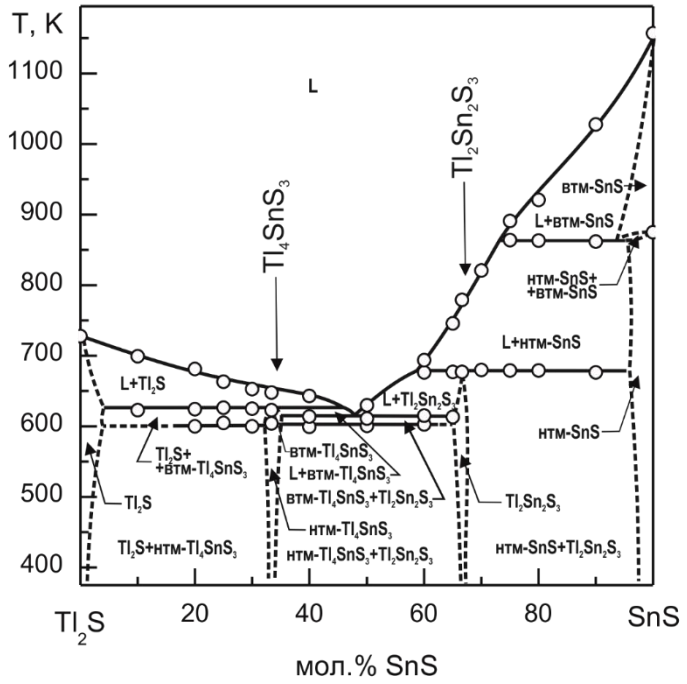

Рис. 1. Діаграма стану системи Tl_2S – SnS

У зв'язку із цим, монокристали Tl_4SnS_3 були отримані двома шляхами: із шихти нестехіометричного складу на на гілці первинної кристалізації Tl_4SnS_3 та із шихти стехіометричного складу. Фазовий склад та результати ДТА для обидвох виявилися ідентичними. Монокристали Tl_4SnS_3, Tl_4SnS_4 та Tl_2SnS_3 вирощували із шихти стехіометричного складу. У всіх випадках ріст здійснювали у конусоподібних вакуумованих кварцових ампулах. Температура у гарячій зоні ростової печі була 50 К вище температур плавлення, а у зоні росту порядку 480 К. Швидкість переміщення фронту кристалізації становив 0.1-0.3 мм/год; аксіальний градієнт температури в зоні кристалізації –2-4 К/мм;

відпал у зоні кристалізації при температурі 480-573 К проводили протягом 3-х діб, а охолодження до кімнатної температури із швидкістю не більше 30 К/год.

Методом Рітвельда було досліджено кристалічну структуру отриманих кристалів за порошкограмами. Визначені параметри елементарних комірок добре узгоджуються із літературними даними (таблиця 1).

Таблиця 1. Параметри елементарної комірки кристалів Tl_4SnS_3, Tl_4SnS_4, Tl_2SnS_3.

Сполука	ПГ	Розраховані				Літературні				
		a, Å	b, Å	c, Å	β	a, Å	b, Å	c, Å	β	
Tl_4SnS_3	P4/ncc	8.3242	8.3242	12.6387	–	8.305	8.305	12.647	–	[1]
Tl_4SnS_4	$P2_1/c$	8.3517	8.2369	15.3204	103.6	8.395	8.280	15.398	103.7	[2]
Tl_2SnS_3	C2/m	23.0793	3.8418	7.3955	94.0	23.030	3.834	7.379	94.1	[3]

За квантово-хімічними розрахунками в межах теорії функціоналу густини встановлено електронну структуру та визначено ширини забороненої зони, що становили близько 1.59 (Tl_4SnS_4), 0.78 (Tl_2SnS_3) та 0.10 (Tl_4SnS_3) еВ. Визначені по спектрам поглинання за допомогою побудови Тауца значення ширин забороненої зони виявилися значно вище: 1.94 (Tl_4SnS_4), 1.67 (Tl_2SnS_3) та 1.00 (Tl_4SnS_3) еВ (рис2).

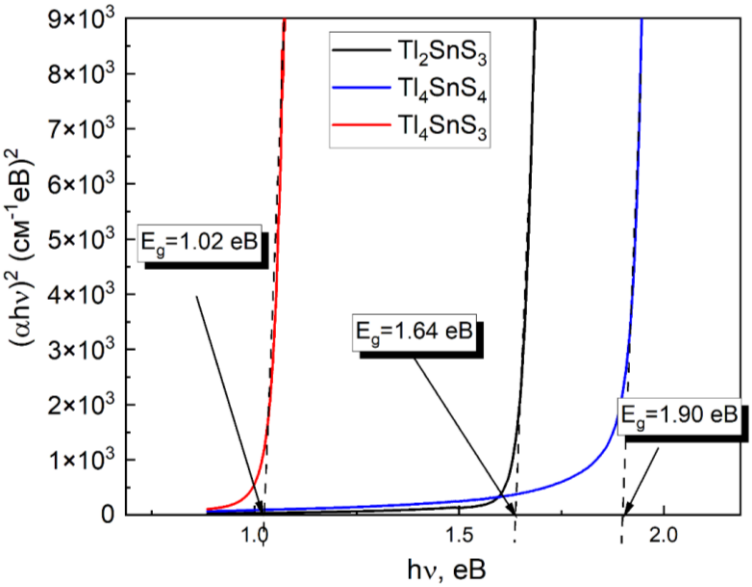

Рис. 2. Графічна побудова Тауца для кристалів Tl_4SnS_4, Tl_2SnS_3 Tl_4SnS_3

Дослідження температурної залежності коефіцієнту Зеєбека показало, що всі кристали є напівпровідниками n-типу вище кімнатної температури. Однак для Tl_4SnS_3 характерним є зміна типу провідності при близько 450 К. Максимальні значення термоелектричної добротності досягаються близько 490 К для Tl_4SnS_4 та Tl_2SnS_3 і 425 К для Tl_4SnS_3, а значення безрозмірної добротності становлять 0.9 – 1.0.

Література

1. Bucchia S., Jumas C., Philippot E., Maurin M. Etude dans le systeme SnS–Tl_2S. Structure cristalline de Tl_4SnS_3. *Revue de Chimie Minerale*.1981, 18, 224-234. Doi:10.24144/2414-0260.2018.2.20-23.
2. Klepp K.O. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4TiS_4, Tl_4SnS_4 und Tl_4TiSe_4. Zeitschrift fuer Naturforschung, Teil B. *Anorganische Chemie, Organische Chemie*. 1978, 1984, 39, 705-712.
3. Klepp K.O. Tl_2SnS_3 - ein Thiostannat mit $^1_\infty - [SnS_3^{2-}]$ Ketten. *Monatshefte fuer Chemie und verwandte Teile anderer Wissenschaften*, 1984, 115, 1133-1142. Doi: 10.1007/BF00809344.