

УДК 546(289.814.86.24)

## СИНТЕЗ, КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ НОВОГО СОЕДИНЕНИЯ $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$

Г.Р. Гурбанов<sup>1</sup>, М.Б. Адыгезалова<sup>1</sup>, А.Н. Мамедов<sup>2</sup>, С.А. Гулиева<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности; <sup>2</sup>Институт катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАНА; <sup>3</sup>Азербайджанский государственный педагогический университет; e-mail: ebikib@mail.ru, mehpareadigozelova@yahoo.com, e-asif.mammadov.47@mail.ru

Впервые различными физико-химическими методами с привлечением термодинамических расчетов в широком интервале температур изучено четверное соединение  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ , образующееся в системе  $\text{GeSnSb}_2\text{Te}_4$ – $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  при соотношении  $\text{GeSnSb}_2\text{Te}_4$ : $\text{SnSb}_2\text{Te}_4 = 1:1$ . Соединение  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  конгруэнтно плавится при 950 К. Для этого соединения энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0 = -254,3$  кДж·моль<sup>-1</sup>, стандартная энтропия  $S_{298}^0 = 787,2$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup> и изобарная теплоемкость  $c_{p,298}^0 = 342,6$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Методом химических транспортных реакций получены монокристаллы  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ . Определены параметры элементарной ячейки соединения  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ , кристаллизующегося в ромбической сингонии:  $a = 4,92$  Å,  $b = 9,70$  Å,  $c = 11,28$  Å, пр.гр.  $P_{nmm}$ ,  $V = 837,44$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 2$ .

**Ключевые слова:** соединение  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ , монокристаллы, кристаллическая структура, термодинамические характеристики.

В настоящее время активно развивается новое направление поиска эффективных термоэлектрических материалов. Задача состоит в получении сложных тройных или четверных узкозонных халькогенидов, имеющих сложные кристаллические решетки [1–3]. Ожидается, что эти материалы будут иметь низкие значения теплопроводности, поскольку большие элементарные ячейки, характерные для сложных халькогенидов, способствуют уменьшению скорости распространения фотонов, ответственных за перенос тепла в материале. Относительно слабые связи между слоевыми пакетами и большие атомные массы элементов также способствуют понижению теплопроводности [4–9]. Халькогениды, в частности теллуриды, представляют также интерес для создания топологических изоляторов [10–13]. В этом аспекте разработка научно обоснованной технологии синтеза и выращивание монокристаллов четверных теллуридов имеют большое значение.

В работе [14] обнаружено, что при соотношении  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ : $\text{SnSb}_2\text{Te}_4 = 1:1$  в системе  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ – $\text{SnSb}_2\text{Te}_4$  образуется четверное соединение  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  ( $S_1$ ) (рис. 1). Сведения о кристаллической структуре исходных компонентов представлены в табл. 1.

Цель настоящей работы – получение монокристаллов  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  и исследование их комплексными методами физико-химического анализа.

### Методика эксперимента

Для синтеза  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  использовали следующие реагенты: германий с удельными сопротивлением 10 Ом·см, олово марки «ОВЧ-000», сурьму марки «Су-000» и теллур, очищенный двойной дистилляцией, с содержанием примесей <0,05%.

Синтез проводили в откачанных до ~0,133 Па кварцевых ампулах горизонтальной печи с виброустановкой. Ампулу длиной 20–25 см погружали в печь и отжигали при температуре 800–1100 К в течение 5 ч, а затем выдерживали при 650 К до образования кристаллов. Однородность образцов контролировали методами микроструктурного, термического и рентгенофазового анализов. Соединение  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  устойчиво на воздухе, растворяется в минеральных кислотах, не растворяется в органических растворителях.

Полученное соединение исследовали следующими методами.

Дифференциально-термический анализ (ДТА), (хромель-алюмелевая термопара, двухкординатный потенциометр «Н-307/1»).

Т а б л и ц а 1

**Кристаллографические параметры исходных соединений**

Соединение	Сингония	пр. гр., $Z$	Параметры элементарных ячеек, Å		
			$a$	$c$	$T_{пл}$ , К
$GeSb_2Te_4$	гексагональная	$R\bar{3}m$	4,21	40,6 [2]	888 [3]
$SnSb_2Te_4$	гексагональная	$R\bar{3}m ; 2,9$	4,294	41,54 [4]	876 [5]

Рентгенофазовый анализ (РФА) ( $CuK_{\alpha}$ -излучение, дифрактометр ДРОН-3).

Микроструктурный (МСА) анализ, выполнен на микроскопе «МИМ-7»; микротвердость измеряли на аппарате «ПМТ-3».

Плотность определяли пикнометрическим методом, наполнителем служил толуол ( $C_6H_5-CH_3$ ).

**Результаты и их обсуждение**

Микроструктурный анализ выявил однофазность сплава  $GeSnSb_4Te_8$  ( $S_1$ ) (рис. 1).

Из поликристаллов  $GeSnSb_4Te_8$  (масса навески 3 г) методом химических транспортных реакций (ХТР) получали монокристаллы. Транспортирующий реагент – йод, количество транспортирующего реагента определяли из расчета 5 мг на каждый 1 см<sup>3</sup> объема ампулы ( $l = 18$  см,  $d = 2$  см). На основе фазовой диаграммы системы  $GeSb_2Te_4 - SnSb_2Te_4$  (рис. 2.) и термодинамических расчетов определяли температурный режим протекания химически транспортных реакций (уравнение 3). В высокотемпературной части горизонтальной двухсекционной печи протекала реакция слева на-

право (3), а в холодной части протекала прямая реакция с получением монокристаллов  $GeSnSb_4Te_8$ . Температурный режим  $T_1 = 700$ ,  $T_2 = 800$  К, продолжительность процесса 72 ч. Получали 3–5 монокристаллов размером 2×6×7 мм (табл. 2).

Методом рентгенографического анализа определены параметры элементарной ячейки монокристаллов нового четверного соединения ( $a = 4,92$  Å,  $b = 9,70$  Å,  $c = 11,28$  Å). Найдено, что соединение кристаллизуется в ромбической сингонии (пр. гр.,  $P_{nm}$ ,  $V = 837,44$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ). Кристаллографические характеристики соединения  $GeSnSb_4Te_8$  приведены в табл. 4.

Плотность соединения  $GeSnSb_4Te_8$  составляет 6,39 г/см<sup>3</sup>, микротвердость – 590 МПа.

**Термодинамический анализ**

Сведения о термодинамических функциях соединения  $GeSnSb_4Te_8$  в литературе отсутствуют. Значения энтальпии образования, стандартной энтропии и изобарной теплоемкости этого соединения определили расчетным путем с помощью уравнений, проанализированных и апробированных в [15, 16]. В частности, значение стандартной энтропии вычислено по уравнению:

$$S_{298}^0 = 0,75nR \left\{ \ln \left[ \frac{200(M/n)^{5/3}}{\rho^{2/3}T_i} \right] \right\}^{4/3} \quad (1)$$

Здесь  $n = 14$  – число атомов в молекуле  $GeSnSb_4Te_8$ ;  $R = 8,31$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>;  $M = 1704$  – молярная масса;  $T_i = 950$  К температура плавления;  $\rho = 6,39$  – плотность (г·см<sup>-3</sup>) соединения  $GeSnSb_4Te_8$ . В результате расчета по уравнению (1) получили значение стандартной энтропии  $S_{298}^0 = 787,2$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Величину энтальпии образования соединения  $GeSnSb_4Te_8$  вычисляли на основании энтальпии образования двойных соединений  $GeTe$ ,  $SnTe$  и

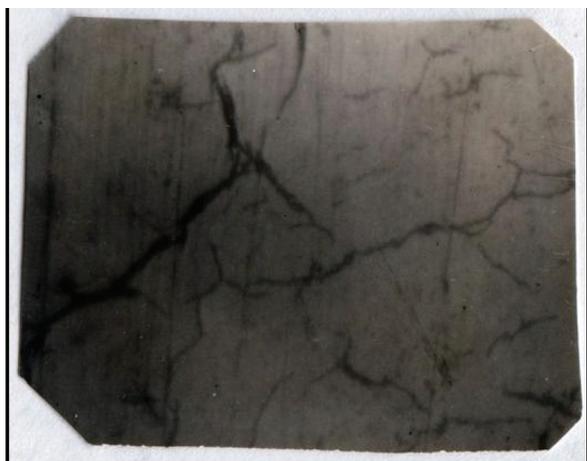
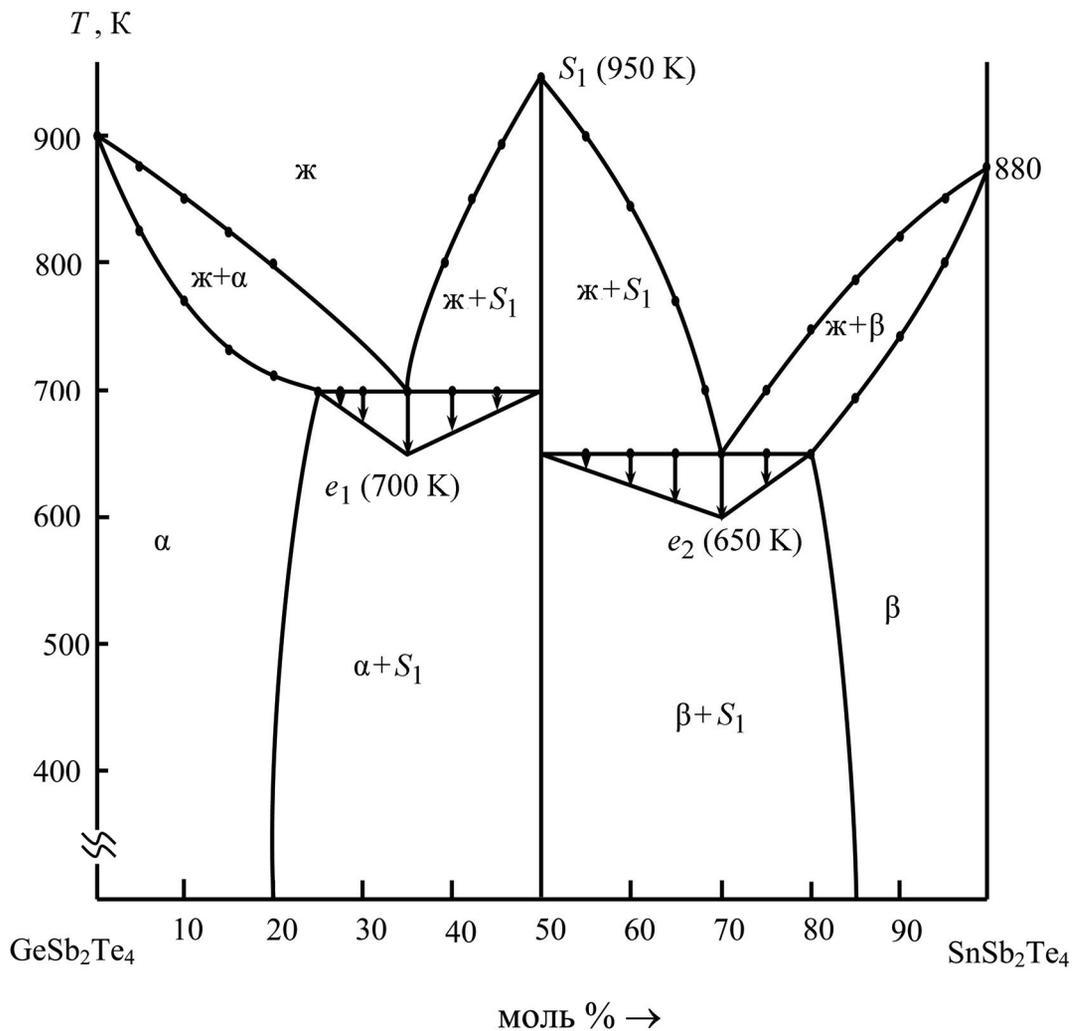


Рис. 1. Микроструктура сплава соединения  $GeSnSb_4Te_8$

Рис 2. Фазовая диаграмма системы  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4 - \text{SnSb}_2\text{Te}_4$ 

$\text{Sb}_2\text{Te}_3$  с учетом образования новых химических связей металл–теллур в четверном соединении  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^0(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8) &= \\ &= \Delta H_{298}^0(\text{GeTe}) + \Delta H_{298}^0(\text{SnTe}) + \\ &+ 2 \Delta H_{298}^0(\text{Sb}_2\text{Te}_3) + nA. \end{aligned} \quad (2)$$

Значения энтальпии образования двойных соединений  $\text{GeTe}$ ,  $\text{SnTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  заимствованы из справочников [17, 18], последнее слагаемое в уравнении (2) учитывает образования новых

химических связей металл–теллур в четверном соединении  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  ( $n$  – число атомов теллура,  $A = -6$  кДж·моль<sup>-1</sup>). В результате расчета по уравнению (2) получили значение энтальпии образования  $\Delta H_{298}^0(\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8) = -254,3$  кДж·моль<sup>-1</sup>.

Для расчета изобарной теплоемкости соединения  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  использовали уравнения, основанные на дебаевских характеристических функциях [16]. В результате получено значение изобарной теплоемкости  $c_{p,298}^0 = 342,6$  Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>.

Т а б л и ц а 2

Режим выращивания монокристаллов  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ 

Соединение	$T_{\text{пл.}}$ , К	Температурный режим		Носитель, ~5 мг/см <sup>3</sup>	Время, ч	Размер монокристаллов, мм <sup>3</sup>
		$T_1$ , К	$T_2$ , К			
$\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$	950	700	800	$J_2$	72	2×6×7

Т а б л и ц а 3

Результаты химического анализа монокристаллов  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ 

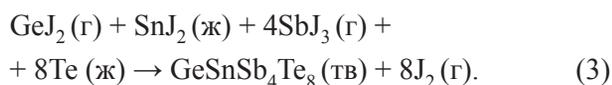
Химический состав, моль%							
Вычислено				Найдено			
Ge	Sn	Sb	Te	Ge	Sn	Sb	Te
4,28	6,99	28,67	60,07	3,88	6,73	28,22	61,17

Т а б л и ц а 4

Результаты рентгеновского анализа порошков соединения  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ 

$d_a, \text{Å}$	$J/J_{\text{макс}}$	$hkl$	$1/d^2_{\text{эксп.}}$	$1/d^2_{\text{расч.}}$
7,301	20	011	0,0188	0,0188
4,509	8	101	0,0492	0,0492
4,388	5	110	0,0519	0,0519
3,760	75	003	0,0707	0,0708
3,709	14	102	0,0727	0,0728
3,588	15	013	0,0777	0,0777
3,237	100	0,30	0,0954	0,0952
3,114	80	0,31	0,1031	0,1032
2,988	20	103	0,1120	0,1120
2,820	20	004	0,1257	0,1259
2,460	10	200	0,1652	0,1652
2,257	65	005	0,1963	0,1963
2,185	79	124	0,2095	0,2094
1,846	20	016	0,2935	0,2937
1,887	36	150	0,2808	0,2808
1,756	10	106	0,3243	0,3243
1,728	8	240	0,3349	0,3350
1,590	15	017	0,3956	0,3955

Рассчитанные термодинамические характеристики  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  использовали для уточнения температурного интервала получения монокристаллов этого соединения по методу ХТР по приведенной ниже реакции с учетом агрегатного состояния фаз свыше 700 К [17, 18, 20]:



Температурная зависимость свободной энергии Гиббса этой реакции, определенная по уравнению Гиббса–Гельмгольца [21, 22], имеет вид:

$$\Delta G_T^0(\text{кДж}) = 60,1 - 0,16T - 35 \cdot 10^{-3}T [\ln(T/298) + (298/T) - 1]. \quad (4)$$

Из зависимости (4) следует, что в интервале температур 700–800 К для реакции (3)  $\Delta G_T^0 < 0$ . Отрицательные значения  $\Delta G_T^0$  свидетельствуют об относительной термодинамической стабильности кристаллов  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$

по сравнению с иодидами компонентов этого соединения. Эксперименты показали, что для проведения газотранспортных реакций оптимальными можно считать значения температуры 700 и 800 К для «холодной» и «горячей» зон печи соответственно.

### Заключение

Методом химических транспортных реакции получены игольчатые монокристаллы соединения  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ .

Определены параметры элементарной ячейки монокристалла  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ , кристаллизующегося в ромбической сингонии:  $a = 4,92 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,70 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,28 \text{ \AA}$ .

Установлено что изученное нами соединение  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  имеет следующие термодинамические характеристики: энтальпия образования  $\Delta H_{298}^0 = -254,3 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ , стандартная энтропия  $S_{298}^0 = 787,2 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и изобарная теплоемкость  $c_{p,298}^0 = 342,6 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. West A.R. Solid State Chemistry and its Applications. Wiley, 2014.
2. Charoenphakdee A., Kurosaki K., Muta H., Uni M., Yamanaka S. // Phys. Stat. Sol (RPL). 2008. Vol. 2. P. 65.
3. Ivanova L.D., Petrova L.I., Granatkina Yu.V., Nikulin D.S., Raikina O.A. // Inorganic materials. 2016. Vol. 52. N 3. P. 248.
4. Luza M.S., Tofanelloa F.P., Esposto M.S. // Materials Research. 2015. Vol. 18. N 5. P. 953.
5. Вольхов А.А., Яшина Л.В., Штанов В.И. // Неорг. материалы. 2006. Т. 42. № 6. С. 662.
6. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Земсков В.С. и др. // Перспективные материалы. 2000. № 5. С. 23.
7. Kanatzidis M.G. Semiconductors and semimetals. San Diego, San Francisco, N.Y., Boston, London, Sydney, Tokyo, 2001. Vol. 69. P. 57.
8. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Киев, 1979.
9. Иванова Л.Д., Коржуев М.А., Петрова Л.И. и др. // Докл. Междунар. семинара. СПб., 2004. С. 422.
10. Menshchikova T.V., Ereteeva S.V., Chulkov E.V. // Applied Surface Science. 2013. Vol. 267. P. 1.
11. Marco Caputo, Mirko Panighel, Simone Lisi, Lama Khalil et al. // Nano Lett. 2016. Vol. 16. P. 3409.
12. Marco Papagno, Sergey V. Ereteev, Jun Fujii, Ziya S. Aliev, Mahammad B. Babanly et al. // ACS Nano. 2016. Vol. 10. P. 3518.
13. Lamuta C., Campi D., Cupolillo A., Aliev Z.S., Babanly M.B. et al. // Scripta Materialia. 2016. Vol. 121. P. 50.
14. Гурбанов Г.Р., Адыгезалова М.Б. // Успехи современного естествознания 2016. № 6. С. 14.
15. Мораческий А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. М., 1985. С. 136.
16. Цагарейшвили Д.Ш. Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси, 1977.
17. Физико-химические основы полупроводниковых веществ. Справочник. М., 1983.
18. Свойства неорганических соединений. Справочник. М., 1978.
19. Мамедов А.Н. Термодинамика систем с немолькулярными соединениями. Берлин, 2015.
20. PURE 4.4 SGTE Pure Elements (Unary) Database. Scientific Group Thermodata Europe. 1991–2006.
21. Мамедов А.Н., Э. Р. Тагиев Э.Р., Алиев З.С., Бабанлы М.Б. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 6. С. 593.
22. Асадов С.А., Мамедов А.Н., Кулиева С.А. // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 9. С. 942.

Поступила в редакцию 12.11.2018  
Получена после доработки 20.11.2018  
Принята к публикации 15.12.2018

**SYNTHESIS, CRYSTAL STRUCTURE AND THERMODYNAMIC FUNCTIONS OF NEW COMPOUNDS  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$** **H.R. Gurbanov<sup>1</sup>, M.B. Adigezalova<sup>1</sup>, A.N. Mamedov<sup>2</sup>, S.A. Guliyeva<sup>3</sup>**

(<sup>1</sup>Azerbaijan State University of Oil and Industry; <sup>2</sup>Institute of Catalysis and Inorganic chemistry named after academician M. Nagiyev of Azerbaijan National Academy of Sciences; <sup>3</sup>Azerbaijan State Pedagogical University)

For the first time the quaternary compounds  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  formed in  $\text{GeSnSb}_2\text{Te}_4 - \text{SnSb}_2\text{Te}_4$  system at a ratio of  $\text{GeSnSb}_2\text{Te}_4 : \text{SnSb}_2\text{Te}_4 = 1:1$  have been studied by the various physical-chemical methods involving thermodynamic calculations in a wide temperature range. The compound  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  congruently melts at 950 K. The enthalpy of formation, standard entropy, and isobaric heat capacity of this compound consists  $\Delta H_{298}^0 = -254,3 \text{ kJoule}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $S_{298}^0 = 787,2 \text{ Joule}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ,  $c_{p,298}^0 = 342,6 \text{ Joule}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ . Single crystals  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$  have been obtained by the method of chemical transport reactions (HTR). The parameters of the unit cell of the compound  $\text{GeSnSb}_4\text{Te}_8$ , crystallizing in the orthorhombic system:  $a = 4,92 \text{ \AA}$ ;  $b = 9,70 \text{ \AA}$ ;  $c = 11,28 \text{ \AA}$  with space group  $P_{\text{nm}}$ ,  $V = 837,44 \text{ \AA}^3$ ;  $Z = 2$  have been defined.

**Key words:** compound, single crystals, crystal structure, thermodynamic characteristics.

**Сведения об авторах:** *Гурбанов Гусейн Рамазан оглы* – профессор кафедры транспортировки и хранения нефти и газа Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности, докт. хим. наук (ebikib@mail.ru); *Адыгезалова Мехпара Бабаверди кызы* – доцент кафедры химии и технологии неорганических веществ Азербайджанского государственного университета нефти и промышленности, канд. хим. наук (mehpareadigozelova@yahoo.com); *Мамедов Асаф Насиб оглы* – глав. науч. сотр. Института катализа и неорганической химии им. М. Нагиева НАНА, докт. хим. наук, профессор (asif.mammadov.47@mail.ru); *Гулиева Сона Алигулу кызы* – доцент кафедры неорганической химии Азербайджанского государственного педагогического университета, канд. хим. наук.