

никовой керамики, а именно, в мелкозернистой керамике варисторный эффект меньше. Это объясняется тем, что напряжение внешнего электрического поля распределяется преимущественно по диэлектрическим границам зерен. В керамике с меньшим размером зерен количество диэлектрических границ на единицу объема больше по сравнению с крупнозернистой керамикой, следовательно, варисторный эффект меньше.

Таким образом, при исследовании влияния нитрида бора на синтез и электрофизические свойства керамики на основе метатитаната бария-стронция установлено, что в процессе окисления VN происходит образование борсодержащей жидкой фазы, которая препятствует глубокому окислению зерен, а также интенсифицирует процессы формирования полупроводникового твердого раствора и керамической структуры. Это позволило синтезировать низкоомную керамику при комнатной температуре ( $\rho \approx 100\text{--}200$  Ом·см), в которой эффект ПТКС проявляется при относительно низких температурах ( $\approx 60\text{--}70$  °С).

**РЕЗЮМЕ.** Отримано сегнетоелектричну напівпровідникову кераміку на основі метатитанату барію-стронцію з домішкою нітриду бору, вивчені її мікроструктура та електрофізичні властивості. Досліджено концентраційні межі стронцію та нітриду бору, в яких кераміка є низкоомною і проявляє ефект позитивного темпера-

турного коефіцієнта опору при відносно низькій температурі ( $\approx 60\text{--}70$  °С).

**SUMMARY.** Ferroelectrics-semiconductors based on barium-strontium titanate doped with boron nitride have been synthesized. Microstructure and electrophysical properties of synthesized ceramics have been studied. Concentration ranges of strontium and boron nitride, within which ceramics have low resistivity at room temperature and positive temperature coefficient of resistivity in the temperature range above  $T \approx 60\text{--}70$  °C, have been determined.

1. Ford R., Khan H. // J. Appl. Phys. -1987. -**61**, № 6. -P. 2381—2386.
2. Padmini P., Hari N.S., Kutty T.R. // Sensors and actuators. A. Phys. -1995. -**50**, № 1—2. -P. 39—44.
3. Belous A.G., Vyunov O.I., Yanchevskii O.Z., Kovalenko L.L. // Key Engineering Materials. -1997. -**132—136**, № 1. -P. 1313—1316.
4. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л. и др. // Неорган. материалы. -2003. -**39**, № 2. -С. 181—186.
5. Белоус А.Г., Янчевский О.З., Вьюнов О.И., Коваленко Л.Л. // Укр. хим. журн. -1998. -**64**, № 11. -С. 3—7.
6. Белоус А.Г., Вьюнов О.И., Ковьялев В.В. // Там же. -1996. -**62**, № 6. -С. 75—78.
7. Коваленко Л.Л., Вьюнов О.И., Хоменко Б.С. и др. // Там же. -1998. -**64**, № 3. -С. 13—18.
8. Коваленко Л.Л., Вьюнов О.И., Хоменко Б.С. и др. // Там же. -1998. -**64**, № 2. -С. 3—8.
9. Неупор В.С., Самсонов Г.В. // Журн. прикл. химии. -1957. -**30**, № 11. -С. 1584—1588.
10. Раевский И.П., Павлов А.Н., Бондаренко Е.И. и др. // Изв. АН СССР. Сер. Физ. -1990. -**54**, № 4. -С. 760—763.

Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины, Киев

Поступила 19.07.2006

УДК 546.87'42'41'56'65

**С.А. Недилько, Т.А. Войтенко**

### **СОДЕРЖАНИЕ КИСЛОРОДА И СВОЙСТВА СИСТЕМЫ $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$ (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu)**

Твердофазным методом с предварительным получением прекурсора синтезированы образцы состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu). Исследованы область гомогенности, структурные и электрофизические характеристики, кислородная стехиометрия образцов в системах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) от степени замещения  $x$  и температуры перехода в сверхпроводящее состояние  $T_c^{\text{on}}$ . Изучено влияние условий термической обработки на величину кислородного индекса и критическую температуру. Показано, что границы области гомогенности уменьшаются от  $\text{Lu}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) к  $\text{La}^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ).

Высокотемпературные сверхпроводящие материалы на основе купратов висмута и редкозе-

мельных элементов применяются в микроэлектронике, медицине и технике [1]. Хотя структурные

© С.А. Недилько, Т.А. Войтенко, 2007

и резистивные характеристики  $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  (Bi-2212) исследованы достаточно детально [2, 3], до сих пор нет однозначного ответа на вопрос о взаимосвязи кислородной стехиометрии в этих соединениях с температурой перехода в сверхпроводящее состояние [4—6].

Особенности кристаллического строения соединений состава Bi-2212 дают возможность варьированием катионного состава, в частности замещением  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$ , изменять кислородную стехиометрию и исследовать ее влияние на свойства данных соединений [7]. Одновременно при изучении вопросов синтеза ВТСП необходимо исследовать влияние газовой среды отжига образцов и режима их охлаждения на изменение кислородной стехиометрии и интенсивность процессов фазообразования и сверхпроводящие свойства получаемых материалов. Такие исследования позволяют находить возможные связи между данными процессами и величиной кислородного индекса  $z$  [6, 8], что позволит изучить влияние на сверхпроводящие свойства структурных характеристик, химического состава и кислородной стехиометрии. Нахождение такой взаимосвязи актуально для понимания как природы свойств этих соединений, так и оптимизации их физико-химических параметров, важных с точки зрения практического применения ВТСП-материалов.

Цель данной работы — изучение влияния частичного замещения висмута на лантаноиды в ВТСП-керамике состава Bi-2212 на ее структурные параметры, электрофизические свойства и кислородную стехиометрию.

Поликристаллические образцы сложных купратов висмута  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+z}$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) получали двухстадийным твердофазным методом с предварительным получением прекурсора [9]. Все исходные вещества были квалификации не ниже х.ч. Содержание катионов кальция, стронция, редкоземельных элементов и меди определяли трилометрическим титрованием [10]. На первой стадии синтеза получали прекурсор. Для этого порошки  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , CuO смешивали в стехиометрическом соотношении 2:1:2, тщательно перетирали и отжигали в муфельной печи при температуре  $800^\circ\text{C}$  в течение 12 ч. Полноту отжига  $\text{CO}_3^{2-}$ -ионов проверяли ИК-спектроскопическим методом. К синтезированному прекурзору добавляли рассчитанные количества оксидов висмута, лантана, иттрия, гольмия и карбоната лютеция, тщательно гомогенизировали смесь в агатовой ступке, прессовали таблетки и отжигали при  $840^\circ\text{C}$  на протяжении 72 ч с

промежуточным перетираем.

ИК-спектры поглощения продуктов отжига записывали на спектрофотометре UR-10 в области  $1200\text{—}1800\text{ см}^{-1}$ , в таблетках с KBr. Фазовый состав и параметры элементарных ячеек определяли рентгенографически на порошках (ДРОН-3М;  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение с Ni-фильтром). Дифрактограммы записывали со скоростью 1 град/мин. Резистивные измерения проводили в интервале температур  $300\text{—}78\text{ K}$  стандартным четырехконтактным методом с использованием индий-галлиевой эвтектики.

Содержание кислорода определяли методом иодометрического титрования [11].

Рентгенографические исследования образцов состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) показали, что границы области гомогенности зависят от порядкового номера РЗЭ. Так, для Ln — La образцы гомогенны при  $0 \leq x \leq 0.15$ , для Ln — Nd, Y —  $0 \leq x \leq 0.2$ , для Ln — Ho —  $0 \leq x \leq 0.25$  и для Ln — Lu —  $0 \leq x \leq 0.3$ . При больших значениях  $x$  на дифрактограммах наряду с фазой Bi-2212 появляется примесь фазы Bi-2201, а также  $\text{CaCu}_2\text{O}_3$ , CuO. С увеличением степени замещения  $x$  изменяются параметры элементарной ячейки по сравнению с чистой Bi-2212-фазой. В системах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) область гомогенности уменьшается от  $\text{Lu}^{3+}$  к  $\text{La}^{3+}$ . Данный факт можно объяснить разными значениями ионных радиусов катионов, в частности  $r(\text{Ca}^{2+}) < r(\text{La}^{3+}) < r(\text{Bi}^{3+})$ .

Для уточнения границ гомогенности микроструктуру образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) исследовали методом просвечивающей электронной микроскопии. Полученные данные подтвердили результаты рентгенофазового анализа.

Рентгенографические исследования показали, что в системе  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) для Ln — La с увеличением степени замещения  $x$  наблюдается увеличение параметров  $a$ ,  $c$  и объема элементарной ячейки  $V$  (табл. 1). Возможно, это объясняется тем, что при замещении висмута на лантан увеличивается количество ионов  $\text{Bi}^{5+}$ . Для Ln — Nd, Y, Ho, Lu с увеличением степени замещения  $x$  параметры  $a$  и  $c$  уменьшаются, что приводит к уменьшению и объема элементарной ячейки  $V$  (табл. 1). Такое уменьшение объясняется меньшими значениями ионных радиусов  $\text{Nd}^{3+}$  ( $r=1.109\text{ \AA}$ ),  $\text{Y}^{3+}$  ( $r=1.019\text{ \AA}$ ),  $\text{Ho}^{3+}$  ( $r=1.015\text{ \AA}$ ),  $\text{Lu}^{3+}$  ( $r=0.977\text{ \AA}$ ) по сравнению с ионным радиусом висмута ( $r=1.17\text{ \AA}$ ).

Измерение электрического сопротивления об-

Т а б л и ц а 1

Параметры элементарной ячейки, электрофизические свойства и содержание кислорода в образцах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu

Состав	$x$	$T_c^{\text{он}}$	$\Delta T_c$	$y$	$z$	$a$ , нм	$c$ , нм	$V$ , нм <sup>3</sup>
$\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0	94	3	8.20	0.20	0.3824	3.070	0.449
$\text{Bi}_{2-x}\text{La}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0.1	93	4	8.17	0.17	0.3829	3.070	0.450
	0.15	92	3	8.17	0.17	0.3829	3.075	0.451
$\text{Bi}_{2-x}\text{Nd}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0.1	92	3	8.17	0.17	0.3824	3.070	0.449
	0.15	92	3	8.16	0.16	0.3823	3.064	0.448
	0.2	91	4	8.16	0.16	0.3823	3.048	0.446
$\text{Bi}_{2-x}\text{Y}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0.1	92	4	8.16	0.16	0.3824	3.064	0.448
	0.2	91	4	8.16	0.16	0.3822	3.051	0.445
$\text{Bi}_{2-x}\text{Ho}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0.1	92	4	8.16	0.16	0.3824	3.070	0.444
	0.2	91	4	8.15	0.15	0.3815	3.053	0.444
	0.25	91	5	8.15	0.15	0.3813	3.053	0.444
$\text{Bi}_{2-x}\text{Lu}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$	0.1	91	4	8.13	0.13	0.3819	3.062	0.447
	0.2	91	4	8.13	0.13	0.3817	3.055	0.445
	0.3	90	4	8.11	0.11	0.3812	3.054	0.444

разцов в системах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) при температурах 77—300 К показало, что для гомогенных образцов сверхпроводящий переход наблюдается при температуре выше 77 К (табл. 1). Образцы, содержащие примесные фазы при температурах выше 77 К, в сверхпроводящее состояние не переходят.

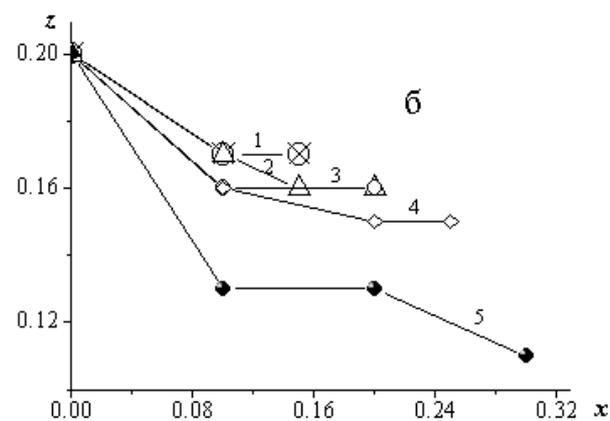
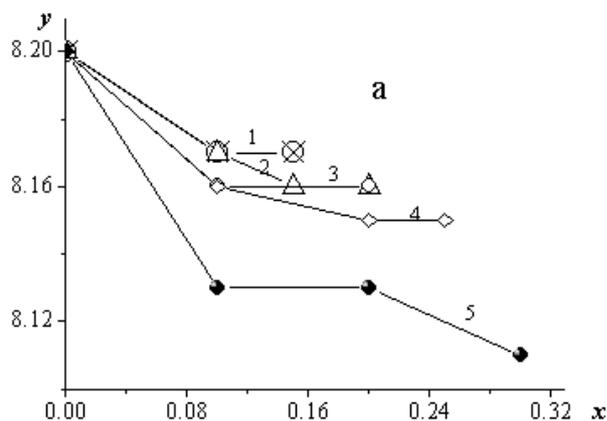
В случае замещения  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}^{3+}$  снижение температуры перехода в сверхпроводящее состояние, вероятно, связано как с уменьшением ионных радиусов катионов РЗЭ по сравнению с ионами висмута, так и с тем, что, в отличие от ионов вис-

мута, катионы РЗЭ не могут проявлять степень окисления +5.

Анализируя данные электрофизических измерений (табл. 1), можно предположить наличие связи между степенью замещения  $x$  и критической температурой ( $T_c$ ). Так, температура перехода в сверхпроводящее состояние для образцов с замещениями  $\text{Bi}^{3+}/\text{Ln}$  снижается, по сравнению с чистой Bi-2212-фазой. С увеличением степени замещения  $x$  для образцов  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ , где Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu, происходит снижение критической температуры.

Для изучения взаимосвязи между содержанием кислорода и степенью замещения  $x$  было определено общее содержание кислорода ( $y$ ) и содержание мобильного кислорода ( $z$ ) в образцах  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) (рисунк, а, б). Из рисунка видно, что увеличение  $x$  до 0.1 приводит к понижению общего содержания кислорода  $y$  до 8.17 для Ln — La, 8.17 — для Ln — Nd, 8.16 — для Ln — Y, Ho, 8.13 — для Ln — Lu по сравнению с чистой Bi-2212-фазой ( $y=0.2$ ).

Дальнейшее возрастание степени замещения  $x$  существенно не влияет на содержание общего кислорода, поскольку происходит замещение трехвалентного висмута на трехвалентный катион редкоземельного элемента, кроме того, разница в радиусах катионов  $\text{Bi}^{3+}$  и  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln}^{3+}$  — La, Nd, Y) не является значительной. Только для Ln — Ho при



Зависимость содержания общего кислорода  $y$  (а) и активного кислорода  $z$  (б) от степени замещения  $x$  для соединений состава  $\text{Bi}_{2-x}\text{Ln}_x\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_y$ : 1 — Ln — La, 2 — Ln — Nd, 3 — Ln — Y, 4 — Ln — Ho, 5 — Ln — Lu.

$x=0.2$  и Ln – Lu при  $x=0.3$  значения  $y$  уменьшаются до 8.15 и 8.11 соответственно. Для этих катионов разница в ионных радиусах является более существенной. При замещении трехвалентного катиона  $Bi^{3+}$  на трехвалентный катион редкоземельного элемента  $Ln^{3+}$  зависимость содержания активного кислорода ( $z$ ) от степени замещения  $x$  (рисунок, б) идентична зависимости общее содержание кислорода  $y$  — степень замещения  $x$  (рисунок, а). Избыточный кислород при этом, наиболее вероятно, занимает вакантные позиции в слоях  $Bi_2O_2$ , что согласуется с данными работ [6, 8].

Показано, что для соединений состава  $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) не наблюдается однозначной связи между значением содержания общего кислорода (а соответственно и кислородного индекса  $z$ ) и степенью замещения  $x$ , а также между величинами  $T_c$  и кислородной стехиометрией (табл. 1). Величина кислородного индекса  $z$ , скорее всего, определяется ионным радиусом катиона редкоземельного элемента.

Исследование влияния условий термообработки, в частности режима прокаливания образцов  $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) в токе кислорода, на кислородную стехиометрию проводили на образцах с  $x=0.1$  как наиболее оптимальных по содержанию редкоземельного элемента. В табл. 2 приведены значения критической температуры  $T_c$ , общего содержания кислорода  $y$  и активного кислорода  $z$  в зависимости от режимов охлаждения. Как видно из таблицы, дополнительная термическая обработка образцов состава  $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_y$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) влияет на сверхпроводящие характеристики образцов. Прокаливание в атмосфере кислорода приводит к потере образцами сверхпроводящих свойств при температурах выше 77 К. Существенного влияния на содержание кислорода окисление ВТСП материалов не имеет. Незначительное изменение индексов  $y$  и  $z$  находится в пределах ошибки титрования.

Таким образом, определены границы гомогенности в системах  $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_{8+z}$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu) и исследован фазовый состав синтезированных образцов. Показано наличие взаимосвязи между составом образцов и критической температурой. Установлено также, что в отличие от соединений типа Ln123 для образцов состава Bi-2212 изменение величины кислородного

Т а б л и ц а 2

Электрофизические свойства и содержание кислорода в зависимости от условий термообработки образцов состава  $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_{8+z}$ , где Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu

Состав	$T_c$	$y$	$z$	$y_2$	$z_2$
$Bi_2Sr_2CaCu_2O_{8+z}$	94	8.2	0.2	8,18	0,18
$Bi_{1,9}La_{0,1}Sr_2CaCu_2O_{8+z}$	93	8.17	0.17	8.17	0.17
$Bi_{1,9}Nd_{0,1}Sr_2CaCu_2O_{8+z}$	92	8.17	0.17	8.15	0.15
$Bi_{1,9}Y_{0,1}Sr_2CaCu_2O_{8+z}$	92	8.16	0.16	8.15	0.15
$Bi_{1,9}Ho_{0,1}Sr_2CaCu_2O_{8+z}$	92	8.16	0.16	8.13	0.13
$Bi_{1,9}Lu_{0,1}Sr_2CaCu_2O_{8+z}$	91	8.13	0.13	8.13	0.13

Примечание.  $T_c$ ,  $y$ ,  $z$  — отжиг в атмосфере воздуха;  $y_2$ ,  $z_2$  — в токе кислорода.

индекса не приводит к изменению структуры кристаллической решетки и практически не меняет критическую температуру.

РЕЗЮМЕ. Твердофазним методом з попереднім одержанням прекурсору синтезовано матеріали складу  $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_{8+z}$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu,  $0 \leq x \leq 0.5$ ). Досліджено область гомогенності, структурні та електрофізичні характеристики, кисневу стехіометрію систем  $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_{8+z}$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu,  $0 \leq x \leq 0.5$ ) від ступеня заміщення  $x$  та температури переходу у надпровідний стан  $T_c^{on}$ . Вивчено вплив умов термічної обробки на величину кисневого індексу та критичну температуру. Показано, що межі гомогенності зменшуються від  $Lu^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.3$ ) до  $La^{3+}$  ( $0 \leq x \leq 0.15$ ).

SUMMARY. The samples  $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_{8+z}$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu,  $0 \leq x \leq 0.5$ ) were synthesized using the solidphase technique with precursor.  $Bi_{2-x}Ln_xSr_2CaCu_2O_{8+z}$  (Ln — La, Nd, Y, Ho, Lu,  $0 \leq x \leq 0.5$ ), a homogeneity region, structural parameters, electrophysical properties, oxygen stoichiometry depend on their composition ( $x$ ) and  $T_c^{on}$  value was study. Establishing, that the homogeneity region becomes narrower when going from  $La^{3+}$   $0 \leq x \leq 0.15$  to  $Lu^{3+}$   $0 \leq x \leq 0.3$ . Shown, that the value of  $T_c^{on}$  does not depend on the value of oxygen index  $z$ .

1. Третьяков Ю.Д., Е.А. Гудилин Е.А. // Успехи химии. -2000. -89, № 1. -С. 1—34.
2. Высокотемпературная сверхпроводимость / Под ред. А.А. Киселева. -Л.: Машиностроение, 1990. -Вып. 1.
3. Tsu F.I., Wang J.L., Babcock S.E. et al. // Physica C. -2001. -349. -P. 8—18.
4. Pham A.O., Herviev M., Maignan A. // Ibid. -1992. -194. -P. 243—252.
5. Krishnaraj P., Lelovic M., Eror N.G. et al. // Ibid.

- 1995. -246, № 3–4. -Р. 271—276.
6. Бобылев И.Б., Зюзева Н.Л., Дерягина Л.Н. и др. // Неорган. материалы. -2000. -36, № 11. -С. 1362—1368.
  7. Antson O.K., Karlemo T.T., Karppinen M.J., Ullakko K.M. // Physica C. -1991. -173. -Р. 65—74.
  8. Черняев С.В., Кудра М.М., Можжев А.П. // Журн. неорган. химии. -1993. -38, № 4. -С. 571—576.
  9. Неділько С., Войтенко Т. // Вісн. Львів. ун-ту. Сер. Хім. -2004. -Вип. 45. -С. 67—73.
  10. Шварценбах. Г., Флашка Г. Комплексонометрическое титрование. -М.: Химия, 1970.
  11. Захарчук Н.Ф., Федина Т.П., Борисова Н.С. // Сверхпроводимость: физика, химия, техника. -1991. -4, № 7. -С. 1391—1399.

Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко

Поступила 23.06.2006

УДК 546.548.55

**Д.В. Севрюков, М.Ю. Сабов, Є.Ю. Переш, І.В. Галаговец, І.Є. Барчій, В.В. Беца**

### **ВПЛИВ УМОВ СИНТЕЗУ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ $Ti_4TiS_4$**

Запропоновано новий спосіб отримання синтезу  $Ti_4TiS_4$ , вивчено вплив технологічних умов синтезу на термоелектричні властивості  $Ti_4TiS_4$ . Встановлено, що оптимізація умов синтезу звужує інтервал максимальних додатних значень коефіцієнту термо-ЕРС на 60 градусів та зменшує температуру зміни знаку коефіцієнту термо-ЕРС. Негативний ефект зменшення робочого інтервалу температур компенсується вищими значеннями коефіцієнту термо-ЕРС у діапазоні температур 400—470 К.

Попередні дослідження термоелектричних властивостей монокристалічних зрізів  $Ti_4TiS_4$  показали їх конкурентоспроможність за термоелектричними параметрами з матеріалами, що вже використовуються на практиці [1]. Запропонований авторами [1] метод вирощування монокристалів  $Ti_4TiS_4$  (спрямована кристалізація за Бріджменом) та його технологічні умови (швидкість переміщення фронту кристалізації, температурний градієнт у точці кристалізації, форма ростової ампули) є близькими до оптимальних. Однак тривалість синтезу (більше 30 діб) вихідної шихти із бінарного  $Ti_2S$  та елементарних Ti і S ставить під сумнів економічну доцільність практичного використання  $Ti_4TiS_4$  у робочих елементах термоелектричних пристроїв.

Метою даного дослідження було не тільки оптимізувати умови синтезу  $Ti_4TiS_4$ , але і вивчити їх вплив на термоелектричні властивості  $Ti_4TiS_4$ . Пов'язано це з тим, що фізичні властивості твердих речовин атомарної будови суттєво залежать від умов синтезу.

Удосконалити умови синтезу можна було зміною як зовнішніх умов (у нашому випадку це, в першу чергу, температура), так і внутрішніх — фізико-хімічної природи реакційної суміші шляхом використання інших вихідних компонентів. З огляду на те, що завдання полягало в оптимізації режиму синтезу при одночасному збереженні ви-

соких термоелектричних характеристик  $Ti_4TiS_4$ , було вирішено здійснити це при мінімальних змінах умов, щоб не викликати погіршення термоелектричних властивостей.

У зв'язку з цим для вдосконалення температурних режимів синтезу  $Ti_4TiS_4$  було проведено термографічне дослідження процесу взаємодії стехіометричних кількостей  $Ti_2S$ , елементарних титану та сірки.

Сульфід талію (I) синтезували у відкачаних кварцевих ампулах шляхом сплавлення талію марки ТІ-000 та сірки ос.ч. 16-3 у полум'ї газового пальника з наступною гомогенізацією продукту протягом трьох діб в електричній печі опору при температурі, що перевищувала плавлення  $Ti_2S$  на 50—70 К. Ідентифікацію синтезованого  $Ti_2S$  здійснювали методом диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів. Термограма одержаної сполуки характеризується одним ендотермічним ефектом при 724 К. За даними РФА побудовано штрих-діаграму сполуки  $Ti_2S$ , яка добре узгоджується з дифрактограмою, розрахованою теоретично на основі літературних даних. Результати ДТА і РФА однозначно підтверджують утворення сполуки  $Ti_2S$ .

Для вивчення процесу взаємодії вихідних компонентів при синтезі  $Ti_4TiS_4$  дрібнодисперсну і ретельно перемішану суміш  $Ti_2S$ , S і Ti (йодидний, 99.999 % мас. Ti), взяту у стехіометричному

© Д.В. Севрюков, М.Ю. Сабов, Є.Ю. Переш, І.В. Галаговец, І.Є. Барчій, В.В. Беца, 2007