

УДК 546.683.1'87'22/.24:(544.313.4+537.322)

<sup>1,2</sup> Козьма А.А., к.х.н., доц.; <sup>3</sup> Мучичка І.І., студ.; <sup>3</sup> Переш Є.Ю., д.х.н., проф.;  
<sup>3</sup> Барчій І.Є., д.х.н., проф.; <sup>2,3</sup> Габорець Н.Й., к.х.н., с.н.с.; <sup>3</sup> Зубака О.В., к.х.н., доц.

## ВПЛИВ ХІМІЧНОГО ПОТЕНЦІАЛУ НА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТАЛІЙ (I) БІСМУТ (III) ДИХАЛЬКОГЕНІДІВ TlBiS<sub>2</sub> (Se<sub>2</sub>, Te<sub>2</sub>)

<sup>1</sup>НДІ фізики і хімії твердого тіла, <sup>2</sup>кафедра фізичної та колоїдної хімії,  
<sup>3</sup>кафедра неорганічної хімії, <sup>1-3</sup>ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
 88000, Ужгород, вул. Підгірна 46; e-mail: Anton\_Kozma@yahoo.com

Хімічний потенціал  $\mu$  – це термодинамічна функція, яка дозволяє описувати стан систем з перемінною кількістю частинок [1-3]. До таких систем можна віднести термоелектричні матеріали, оскільки їх властивості обумовлені концентрацією та рухливістю частинок-носіїв струму [4].

В роботі [5] на прикладі металів та низки бінарних сполук (карбідів, оксидів, халькогенідів та ін.) показано, що величина термоелектрорушійної сили (термо-ЕРС) різних зразків тісно взаємопов'язана з їх хімічним потенціалом. У даній статті, на основі класичної теорії А.Ф. Йоффе [5], здійснено оцінку впливу величини хімічного потенціалу на термоелектричні параметри тернарних халькогенідів TlBiS<sub>2</sub> (Se<sub>2</sub>, Te<sub>2</sub>), які відносяться до перспективних термоелектриків [6-18].

Хімічний потенціал  $\mu$ , який можна розглядати як вільну енергію напівпровідника, визначається із виразу (1) [5]:

$$\mu = \bar{\varepsilon} - TS, \quad (1)$$

де  $\bar{\varepsilon}$  – середнє значення вільної енергії носіїв струму в потоці,  $T$  – абсолютна температура,  $S$  – ентропія.

Термо-ЕРС тісно пов'язана з процесами переносу носіїв струму. Для матеріалів складу TlBiS<sub>2</sub> (Se<sub>2</sub>, Te<sub>2</sub>) найбільш характерна електронна провідність [9, 11, 14-18]. Потік електронів  $j$  для напівпровідників  $n$ -типу складатиметься з потоків із усіма значеннями енергії  $\varepsilon$ :

$$j = \int_0^{\infty} j(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (2)$$

У такому випадку, середнє значення енергії електронів у потоці буде рівним

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \varepsilon j(\varepsilon) d\varepsilon}{\int_0^{\infty} j(\varepsilon) d\varepsilon}. \quad (3)$$

Якщо рівноважну функцію розподілу електронів за енергіями зобразити як  $f_0(\varepsilon)$ , а довжину вільного пробігу електрона –  $l(\varepsilon)$ , то рівняння (2) можна представити у вигляді (4):

$$j = C \int_0^{\infty} \frac{df_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} l(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon. \quad (4)$$

Підставивши останню формулу в (3), одержимо (5):

$$\bar{\varepsilon} = \frac{\int_0^{\infty} \frac{df_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} l(\varepsilon) \varepsilon^2 d\varepsilon}{\int_0^{\infty} \frac{df_0(\varepsilon)}{d\varepsilon} l(\varepsilon) \varepsilon d\varepsilon}. \quad (5)$$

Якщо  $S$  – це ентропія при переході одного електрона, тоді аналогічне значення  $S/e$  для одного кулона електричних зарядів, яке визначає величину термо-ЕРС  $\alpha$ , можна виразити через

$$\alpha = \frac{S}{e} = \frac{1}{e} \left( \frac{\bar{\varepsilon}}{T} - \frac{\mu}{T} \right) = \frac{k}{e} \left( \frac{\varepsilon}{kT} - \frac{\mu}{kT} \right), \quad (6)$$

де  $e$  – елементарний заряд,  $k$  – стала Больцмана.

Отже, як бачимо із (6), термо-ЕРС безпосередньо пов'язана з хімічним потенціалом. Увівши величини  $\varepsilon^*$  і  $\mu^*$ , які відповідають приведеній енергії електрона та хімічному потенціалу відповідно, залежність (6) можна представити як

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[ \frac{\int_0^{\infty} \frac{df_0(\varepsilon^*)}{d\varepsilon^*} l(\varepsilon^*) \varepsilon^{*2} d\varepsilon^*}{\int_0^{\infty} \frac{df_0(\varepsilon^*)}{d\varepsilon^*} l(\varepsilon^*) \varepsilon^* d\varepsilon^*} - \mu^* \right]. \quad (7)$$

Звідси можна знайти  $\mu^*$ :

$$\mu^* = \frac{\int_0^{\infty} \frac{df_0(\varepsilon^*)}{d\varepsilon^*} l(\varepsilon^*) \varepsilon^{*2} d\varepsilon^*}{\int_0^{\infty} \frac{df_0(\varepsilon^*)}{d\varepsilon^*} l(\varepsilon^*) \varepsilon^* d\varepsilon^*} - \alpha \frac{e}{k}. \quad (8)$$

Вирази (1) – (8) добре характеризують взаємозалежність між приведеним хімічним потенціалом та термо-ЕРС, але розрахунки за цими рівняннями представляють певну складність. У таких випадках доцільно використати формулу Писаренко Н.Л. [5], яка більш зручна з практичної точки зору:

$$\alpha = \frac{k}{e} \left[ A + \ln \frac{2(2\pi m^* kT)^3}{h^3 n} \right], \quad (9)$$

де  $A$  – коефіцієнт Відемана-Франца,  $m^*$  – ефективна маса електрона,  $h$  – стала Планка.

Наведений вираз (9) застосовний для напівпровідників з одним типом носіїв. Тернарні халькогеніди  $TlBiS_2$  ( $Se_2, Te_2$ ) відповідають зазначеній умові, бо, як зазначалося вище, для них найбільш характерна електронна провідність [9, 11, 14-18].

Представлений у формулі (9) коефіцієнт Відемана-Франца пов'язаний з хімічним потенціалом (10):

$$A = \left[ \frac{(r+3)}{(r+1)} \times \frac{F_{r+2}(\mu^*)}{F_r(\mu^*)} - \frac{(r+2)^2}{(r+1)^2} \times \frac{F_{r+1}(\mu^*)}{F_r^2(\mu^*)} \right],$$

де  $r$  – показник степеня в залежності довжини вільного пробігу електронів від їх кінетичної енергії,  $F_r(\mu^*)$  – інтеграли Фермі, які виражаються рівнянням (11):

$$F_r(\mu^*) = \int_0^{\infty} \frac{x^r dx}{e^{x-\mu^*} + 1}. \quad (11)$$

У випадку сполук  $TlBiS_2$  ( $Se_2, Te_2$ ) функції Фермі матимуть вигляд, аналогічний до [5]:

$$\int_0^{\infty} \frac{f(\varepsilon) d\varepsilon}{e^{\frac{\varepsilon-\mu}{kT}} + 1} = \int_0^{\mu} f(\varepsilon) d\varepsilon + \frac{\pi^2}{6} (kT)^2 \times \left( \frac{df(\varepsilon)}{d\varepsilon} \right)_{\varepsilon=\mu} + \frac{7\pi^4}{360} (kT)^4 \left( \frac{d^3 f}{d\varepsilon^3} \right)_{\varepsilon=\mu} + \dots \quad (12)$$

За наведеними вище виразами здійснено розрахунок  $\mu^*$ . Необхідні значення  $\alpha$  брали із [9-11, 15-18]. Відзначимо також, що величина коефіцієнту термо-ЕРС суттєво залежить від технологічних особливостей синтезу та обробки зразків. Саме тому для кожної сполуки одержували від 3 до 5 значень приведенного хімічного потенціалу.

Встановлено, що для сполуки  $TlBiSe_2$  при кімнатній температурі найбільш характерним є інтервал значень  $2,6 \leq \mu^* \leq 6,5$ .

Для  $TlBiS_2$  і  $TlBiTe_2$  діапазон аналогічних величин є ширшим та відповідно складає  $2,7 \leq \mu^* \leq 14,2$  й  $2,6 \leq \mu^* \leq 12,1$ . Зауважимо, що для цих халькогенідів одержано зразки [17, 18], які можна віднести до сильно вироджених напівпровідників, і їх приведений хімічний потенціал досягає високих значень 14,2 (для  $TlBiS_2$ ) і 12,1 (для  $TlBiTe_2$ ). Згідно з [15], такі термоелектрики мають меншу перспективу практичного застосування, бо при значному виродженні електронного газу вони стають подібними до металів – їх термо-ЕРС понижується, а електронна складова теплопровідності суттєво зростає.

Отже, величина хімічного потенціалу безпосередньо впливає на термоелектричну ефективність розглянутих халькогенідів  $TlBiS_2$  ( $Se_2, Te_2$ ). Підсумовуючи вищесказане відзначимо, що за інтервалом значень  $\mu^*$  до найбільш перспективних матеріалів слід віднести зразки талій (I) бісмут (III) диселеніду  $TlBiSe_2$ .

### Список використаних джерел

1. Kaplan T.A. The Chemical Potential. *J. Stat. Phys.* 2006, 122(6), 1237-1260.
2. Cook G., Dickerson R.H. Understanding the chemical potential. *Am. J. Phys.* 1995, 63(8), 737-742.
3. Румер Ю.Б., Рывкин М.Ш. Термодинамика, статистическая физика и кинетика. М: Наука, 1972. С. 400.
4. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов. *Успехи физ. наук.* 2010, 180(8), 821-838.
5. Йоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.: б. в., 1956. С. 105.
6. Декларацийний патент №12561/3У/15. Матеріал з підвищеною термоелектричною потужністю на основі твердого розчину системи

TlBiSe<sub>2</sub>-Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>. Козьма А.А., № у 201502536, опубл. 20.07.2015.

7. Alharbi S.R., Nagat A.T., Saed E.M., Al-Hossainy M.H., Hussein S.A. Growth and thermal transport properties of some ternary Thallium Dichalcogenide semiconductor compounds. *Life Sci. J.* 2013, 10(2), 1233-1237.

8. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В. Термоелектричні властивості евтектичних сплавів систем TlBiSe<sub>2</sub>-SnSe<sub>2</sub> (Tl<sub>2</sub>SnSe<sub>3</sub>, Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>) і Tl<sub>4</sub>SnSe<sub>4</sub>-Tl<sub>9</sub>BiSe<sub>6</sub>. *Укр. хім. журн.* 2011, 77(9), 23-26.

9. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В., Беца В.В., Соломон А.М., Сабов М.Ю. Одержання та термоелектричні властивості полікристалічних сполук TlBiSe<sub>2</sub> і Tl<sub>9</sub>BiSe<sub>6</sub>. *Науковий вісник Ужгородського ун-ту. Серія «Хімія».* 2010, 23, 22-25.

10. Popovich N.S. Thermoelectric properties of the TlBiS<sub>2</sub>-PbS alloys. *Czech. J. Phys.* 2005, 55(6), 739-748.

11. Kurosaki K., Kosuga A., Yamanaka S. Thermoelectric properties of TlBiTe<sub>2</sub>. *J. Alloys Compd.* 2003, 351(1-2), 279-282.

12. Anagnostopoulos A., Bogevolnov V.B., Ivankiv I.M., Shevchenko O.Yu., Perepelkin A.D., Yafyasov A.M. The electrophysical properties of the surface

layer of the semiconductor TlBiSe<sub>2</sub>. *Phys. Stat. Sol. B.* 2002, 231(2), 451-456.

13. Mitsas C.L., Siapkias D.I., Polychroniadis E.K., Valassiades O., Paraskevopoulos K.M. Growth, electrical and optical properties of TlBiSe<sub>2</sub> single crystals. *Phys. Stat. Sol. A.* 1993, 136(2), 483-495.

14. Лазарев В.Б., Беруль С.И., Сомов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах A<sup>I</sup>-B<sup>V</sup>-C<sup>VI</sup>. М.: Наука, 1982. С. 148.

15. Гицу Д.В., Попович Н.С., Шура В.Г. Физико-химические и электрофизические свойства сплавов разреза TlBiTe<sub>2</sub>-2PbTe. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1980, 16(12), 2130-2132.

16. Гицу Д.В., Гринчешен Й.Н., Попович Н.С., Чебановский А.В. Физико-химические и электрофизические свойства сплавов разреза TlSbSe<sub>2</sub>-TlBiSe<sub>2</sub>. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1980, 16(6), 1111-1112.

17. Войнова Л.Г., Базакуца В.А., Дембовский С.А., Лисовский Л.Г., Сокол Е.П., Канцер Ч.Т. Термоэлектрические параметры тонких слоев TlBiS<sub>2</sub>, TlBiSe<sub>2</sub>, TlBiTe<sub>2</sub>. *Изв. вузов. Физика.* 1971, 14(5), 154-155.

18. Дембовский С.А., Лисовский Л.Г., Бунин В.М., Канищева А.С. О соединениях TlBiSe<sub>2</sub>, TlSbS<sub>2</sub> и TlBiS<sub>2</sub>. *Изв. АН СССР. Неорган. материалы.* 1969, 5(11), 2023-2024.

Стаття надійшла до редакції: 23.10.2015.

## INFLUENCING OF CHEMICAL POTENTIAL ON THERMOELECTRIC PROPERTIES THE THALLIUM (I) BISMUTH (III) DICHALCOGENIDES TlBiS<sub>2</sub> (Se<sub>2</sub>, Te<sub>2</sub>)

**Kozma A.A., Muchychka I.I., Peresh E.Yu., Barchiy I.E., Haborets N.J., Zubaka O.V.**

Using a fundamental of the theory A.F. Ioffe influencing value of chemical potential on thermoelectric properties ternary chalcogenides TlBiS<sub>2</sub>, TlBiSe<sub>2</sub> and TlBiTe<sub>2</sub> is estimated. Is established, that depending on technological conditions of obtaining is samples, the chemical potential is inflected in a definite spacing. For compounds TlBiSe<sub>2</sub> at a room temperature reduced chemical potential is in range of values  $2,6 \leq \mu^* \leq 6,5$ . For TlBiS<sub>2</sub> and TlBiTe<sub>2</sub> this spacing more broad:  $2,7 \leq \mu^* \leq 14,2$  and  $2,6 \leq \mu^* \leq 12,1$  accordingly. Thus, by selected yardstick to the most perspective materials it is possible to relate samples the thallium (I) bismuth (III) diselenide.