

ТЕХНОЛОГІЯ ОДЕРЖАННЯ І ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ СПОЛУК В СИСТЕМАХ $Tl_2S(Se) - TiS_2(Se_2)$.

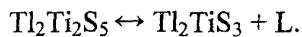
В.В. Беца, І.В. Галаговець, Є.Ю. Переш, Ю.В. Попик, І.Є. Барчій,
М.Ю. Сабов, С.С. Сабов, І.Д. Сейковський

Ужгородський державний університет, 29400, Ужгород, вул. Волошина, 54

В даній роботі досліджено характер хімічної взаємодії в системах $Tl_2S(Se) - TiS_2(Se_2)$, встановлено області гомогенності сполук Tl_4TiS_4 , Tl_2TiS_3 і Tl_4TiSe_4 , побудовано відповідні діаграми стану, розроблена методика і технологія одержання монокристалів Tl_4TiS_4 , Tl_2TiS_3 , Tl_4TiSe_4 . Показана перспективність монокристалічних зразків Tl_4TiS_4 в якості елементної бази термоелектричних перетворювачів енергії.

Вперше характер хімічної взаємодії в системах $Tl_2S(Se,Te) - TiS_2(Se_2,Te_2)$ досліджено нами в роботах [1 - 3].

В системі $Tl_2S - TiS_2$ були виявлені три сполуки: дві з конгруентним характером плавлення - Tl_4TiS_4 (798 K) і Tl_2TiS_3 (818 K), а також $Tl_2Ti_2S_5$, що утворюється по перитектичній реакції (713 K):



В інтервалі концентрацій 0-50 мол.% TiS_2 система характеризується трьома вітками первинної кристалізації: вихідного сульфиду талію та проміжкових сполук Tl_4TiS_4 та Tl_2TiS_3 . Вони перетинаються у евтектичних точках: 7 мол.% TiS_2 (583 K) і 42 мол.% TiS_2 (733 K). Евтектика між Tl_2TiS_5 і сульфідом титану (75 мол.% TiS_2) кристалізується при 673 K. Для Tl_4TiS_4 виявлено поліморфне перетворення. Вихідними компонентами для синтезу сполук служили $Tl_2S(Se)$, Ti і $S(Se)$, що містили основного компонента не менше 99,999 мол.%, а сірка - 99,9999 мол.%. Для цього їх додатково очищали: селен - багаторазовою вакуумною сублимацією; сірку - вакуумною переплавою, дисциляцією, зонною плавкою та послідовним піролізом; халькогеніди талію - направленою кристалізацією. Ступінь чистоти вихідних речовин (по вмісту домішок Si, Fe, Mg, Al, Cd, Sn, Cu, Ag, Bi, Pb) складала $2,1 \cdot 10^{-4}$ - $3,2 \cdot 10^{-5}$ мол.%

Синтез досліджуваних сполук здійснювали у відкачаних до 0,15 Па кварцових ампулах. Режим синтезу підбирали з врахуванням P - T та T - X діаграм стану компонентів, що вступали у реакцію. Нагрівання здійснювали з

витримкою 6 - 12 год. при температурах кипіння сірки та селена, щоб уникнути розриву ампул. Після цього підвищували температуру з швидкістю 50 - 100 K/год до такої, що перевищувала на 30 - 50 K температуру плавлення сплавів. На останній стадії синтезу вмістиме ампули витримували протягом 6 - 12 год. Температуру відпалу підбирали експериментально, його протяжність складала 720 год. Одержані зразки досліджували методами рентгено - фазового (РФА) та кількісного диференціально - термічного (КДТА) аналізів.

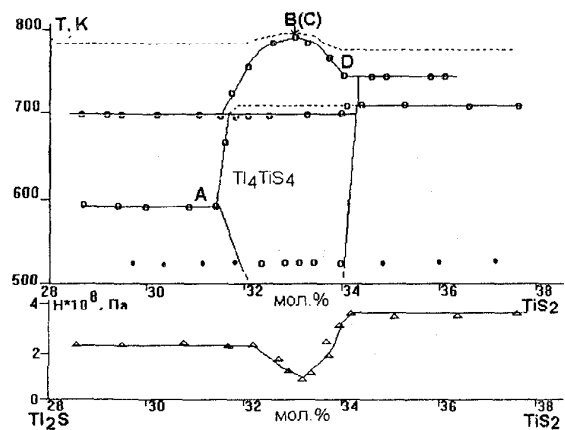


Рис. 1 Область гомогенності сполуки Tl_4TiS_4 : 1-однофазна область, 2-двофазна область, 3-ізотерма мікротвердості в області існування.

Для вивчення області гомогенності сполук Tl_4TiS_4 і Tl_2TiS_3 синтезували по 15 сплавів в концентраційних інтервалах 29 - 38 мол.% TiS_2 і 46 - 54 мол.% TiS_2 відповідно. Максимальна температура синтезу 1223 K, відпал проводили при 548 K. На основі одержаних результатів

побудовані діаграми стану в межах існування сполук Tl_4TiS_4 і Tl_2TiS_3 , що приведені на рис. 1 і 2

Встановлено, що температурний максимум в області існування Tl_4TiS_4 відповідає стехіометричному складу, який плавиться при 796 К. Співвідношення Tl_4TiS_4 взаємодіючих компонентів в точці А відповідно складає $(Tl_2S)_{68,0}(TiS_2)_{32,0}$ в точці Д із сторони TiS_2 - $(Tl_2S)_{65,5}(TiS_2)_{34,5}$. Для визначення межі утворення твердих розчинів на основі Tl_4TiS_4 при температурах, нижче евтектичних, шляхом вимірювання мікротвердості досліджували сплави ізотермічного перерізу (523 К). Показано, що область гомогенності при цій температурі не перевищує 2 мол. %.

Область гомогенності Tl_2TiS_3 з боку Tl_2S при 736 К (точка А на рис.2) обмежена складом $(Tl_2S)_{51,2}(TiS_2)_{48,8}$, а з боку TiS_2 при 715К (точка Д) - $(Tl_2S)_{47,0}(TiS_2)_{53,0}$. Ширина області при вказаних температурах не перевищує 4,2 мол.%. Температурний максимум зміщений відносно стехіометричного складу в бік Tl_2S на 0,25 мол.% і відповідає складу $(Tl_2S)_{49,75}(TiS_2)_{50,25}$. Максимальна температура плавлення - 812 К.

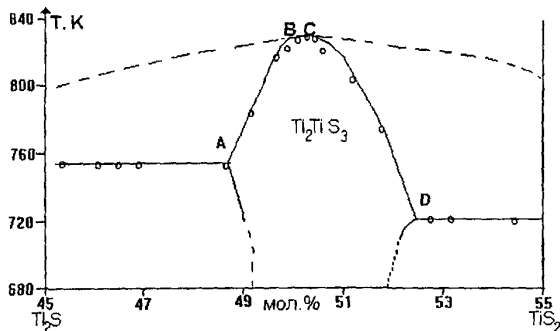


Рис. 2. Область гомогенності сполуки Tl_2TiS_3 .

Для дослідження характеру хімічної взаємодії в області існування сполуки Tl_4TiSe_4 було синтезовано 14 сплавів в інтервалі концентрацій 25 – 39 мол.% $TiSe_2$. На основі результатів РФА, КДТА побудована діаграма стану в області існування Tl_4TiSe_4 (рис. 3).

Аналіз цієї діаграми показує, що з боку Tl_2Se при 736 К твердий розчин на основі Tl_4TiSe_4 обмежений складом $(Tl_2Se)_{70,0}(TiSe_2)_{30,0}$, а з боку $TiSe_2$ (717 К) -

складом $(Tl_2Se)_{64,5}(TiSe_2)_{35,5}$. Максимальна температура плавлення 782К відповідає сплаву, зміщеному відносно стехіометричного складу в бік $TiSe_2$ на 0,4 мол.%. При пониженні температури область гомогенності звужується і при 548К обмежується складами з боку Tl_2Se - $(Tl_2Se)_{68,0}(TiSe_2)_{32,0}$, а з боку $TiSe_2$ - $(Tl_2Se)_{65,25}(TiSe_2)_{34,75}$.

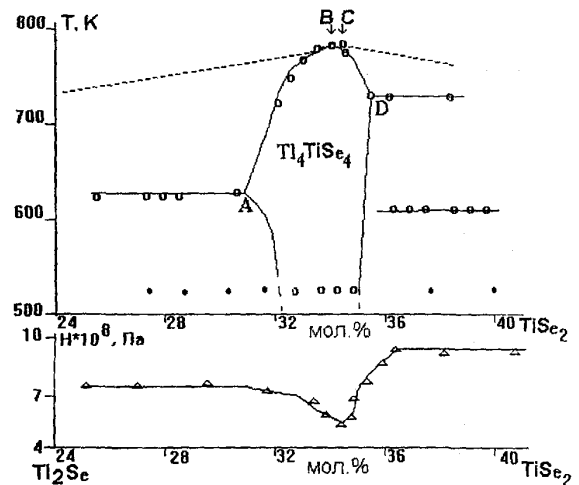
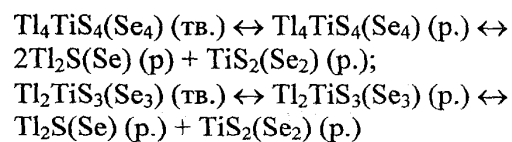


Рис. 3. Область гомогенності сполуки Tl_4TiSe_4 : 1 - однофазна область, 2 - двофазна область, 3 -ізотерма мікротвердості в області існування Tl_4TiSe_4 .

Вперше дана кількісна оцінка термічної стабільності сполук Tl_4TiS_4 і Tl_2TiS_3 у розплаві. Виходячи з наближених розрахунків ізобарно - ізотермічних потенціалів, а також аналізу діаграм стану відповідних систем проведений розрахунок ступеня (α) та константи (K) дисоціації сполук з конгруентним характером плавлення. Найбільш ймовірна схема дисоціації виражена слідуючими рівняннями:



В таблиці 1 представлені деякі фізико- хімічні параметри та результати розрахунків параметрів дисоціації цих сполук.

Таблиця 1.
Фізико - хімічні параметри сполук в системах
 $Tl_2S(Se) - TiS_2(Se_2)$ з конгруентним характером
плавлення.

Сполука	$T_{пл.},$ К	$d,$ г/см ³	$H,$ кДж/моль	$S,$ Дж/моль·К	α	$K_{дис.}$
Tl_4TiS_4	798	$6.48 \cdot 10^{-2}$	117.2	147.3	0.26	$4.1 \cdot 10^{-2}$
Tl_2TiS_3	780	$6.93 \cdot 10^{-2}$	84.0	107.6	0.24	$5.1 \cdot 10^{-2}$
Tl_4TiSe_4	812	$6.27 \cdot 10^{-2}$	136.2	167.7	0.20	$4.4 \cdot 10^{-2}$

Примітка: D - густина; H - ентальпія плавлення; S - ентропія плавлення; α - ступінь дисоціації; K - константа дисоціації.

Аналіз даних таблиці свідчить про хорошу термодинамічну стабільність сполук у розплаві. Ізоелектронне заміщення атомів сірки на селен супроводжується пониженням температури плавлення та значень ентальпії і ентропії плавлення. Величина ступеня дисоціації змінюється у незначній мірі. Приведені вище діаграми стану були взяті за основу при розробці технологічних режимів вирощування монокристалів з конгруентним плавленням. При цьому для вирощування монокристалів сполуки Tl_4TiS_4 використовувалася вихідна шихта стехіометричного складу, а для сполуки Tl_2TiS_3 - зміщеного від стехіометрії в бік TiS_2 на 0,25 мол.%, а для сполуки Tl_4TiSe_4 - в бік TiS_2 на 0,4 мол.%. Вирощування монокристалів здійснювали методом Бріджмена-Стокбаргера. Швидкість переміщення фронту кристалізації складала 0,3 - 0,45 мм/год, а градієнт температури в зоні кристалізації - 2-4 К/мм. Для дослідження термоелектричних властивостей вирощувались зразки циліндричної форми діаметром (7 - 9) мм і довжиною (20 - 30) мм.

Термоелектричні властивості досліджуваних зразків вивчалися методом Хармана [4,5]. Для цього нами виготовлена вимірювальна кювета, схема якої представлена на рис. 4. Зразок циліндричної форми 1 з молібденовим контактом 2 і термопарою 13 ставиться на кварцову пластинку 3. Зразок поміщають у нагрівник циліндричної форми 5, потім до верхнього контакту 6 з термопарою 12 для створення градієнта температури пружиною 9 притискається мідний стержень 7 з надітим на нього допоміжним нагрівником 8. Вимірювання параметрів зразків можна проводити як у вакуумі, так і

в атмосфері різних газів. Установка дає можливість одночасно вимірювати коефіцієнт термоерс α , питому електропровідність σ і термоелектричну добротність Z ($Z = \alpha^2 \sigma / \chi$, де χ - коефіцієнт теплопровідності) в інтервалі температур 300 - 1000 К.

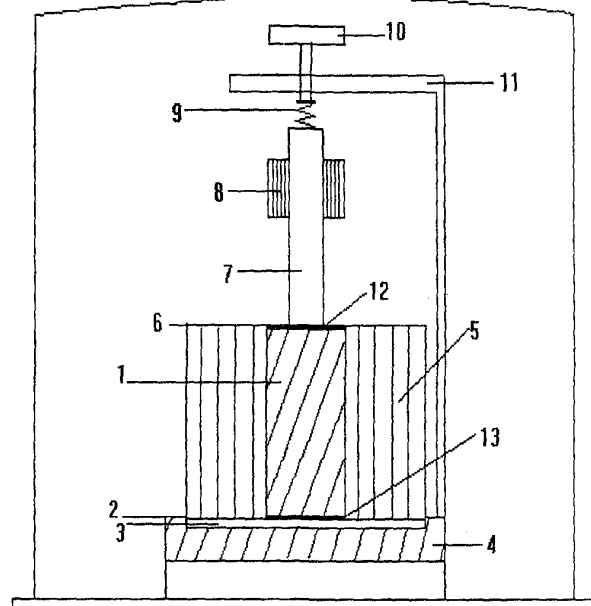


Рис.4. Схема для вимірювання термоелектричних параметрів напівпровідникових зразків: 1 - зразок; 2 - нижній контакт; 3 - кварцова пластинка; 4 - металева основа; 5 - нагрівник; 6 - верхній контакт; 7 - мідний стержень; 8 - нагрівник; 9 - пружина; 10 - регулюючий гвинт; 11 - тримач металевий; 12 і 13 - термопари мідь - константан.

Монокристалам Tl_4TiS_4 властива чітко виражена анізотропія термоелектричних властивостей. Термоерс вздовж осі росту кристалу в інтервалі температур 300 - 650 К в 2 - 3 рази більша, ніж в напрямках, перпендикулярних до осі росту [6]. Оскільки α має складну температурну залежність, то його величина залежить від різниці температур на контактах зразка. Тому вимірювання α проводилися при $\Delta T \leq 10$ К. При цьому встановлено, що величина α суттєво залежить від кількості циклів нагрів-охолодження та тривалості витримки зразка при фіксованій температурі.

На рис.5 (кр. 1) приведено температурну залежність α добре тренованого зразка проведенням циклів у вакуумі: нагрів до 750К - охолодження до 300 К. Після 7 таких циклів зразки мають від'ємну

термоерсв області 300 - 450 К, в інтервалі 450 - 500 К відбувається зміна знаку термоерс. Тривала експозиція тренуваного у вакуумі зразка в умовах навіть розрідженої атмосфери (р 0,05 атм.) суттєво впливає як на величину α , так і на характер її температурної залежності (кр. 2). Якщо ж на протязі 48 год. провести 3 тренувальні цикли у вакуумі, то характер температурної залежності α (Т)

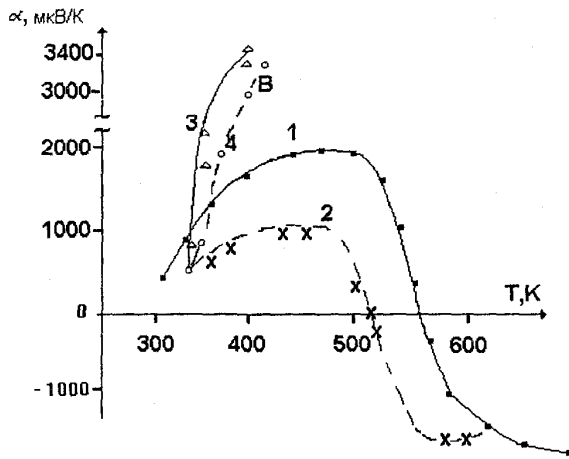


Рис.5 Температурна залежність термоерс для Tl_4TiS_4

(кр.3) не відтворюється до вихідного. Навіть після десятого циклу вимірів у вакуумі температурна залежність α ще не у всьому досліджуваному інтервалі температур співпадає із кривою 1.

Електропровідність монокристалічних зразків при 300К $\sigma \sim 1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$. Кілька тренувальних циклів зразка нагрів-охолодження приводить до суттєвого зростання σ (рис. 6). Наявність повітря у вимірювальній кюветі обумовлює зменшення провідності. Із залежності $\ln \sigma = f(1/T)$ в інтервалі температур 300 -600К (крива 2) оцінена ширина забороненої зони $\Delta E \sim 0,95 \text{ eV}$.

Оскільки в досліджуваному інтервалі температур α змінює знак, то термоелектрична добротність Z також проявляє складний характер температурної залежності (рис. 7). Як бачимо, в області температур 340 - 430К величина $Z \sim 2,2 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, а в межах 490 - 540 К $Z \sim 1,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. По величині Z монокристалічні зразки Tl_4TiS_4 у вказаних інтервалах температур є

конкурентно спроможними із матеріалами, що широко використовуються в сучасних термоелектричних перетворювачах енергії.

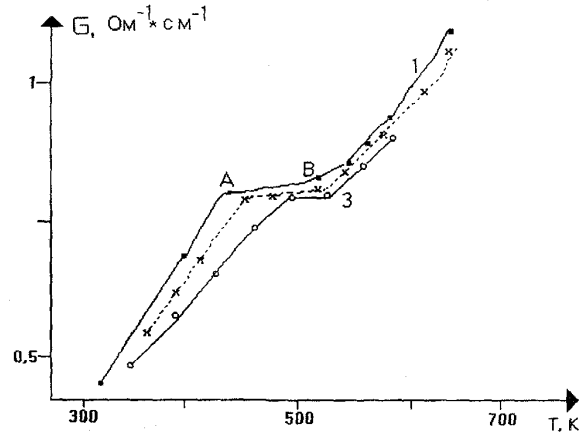


Рис. 6 Температурна залежність електропровідності Tl_4TiS_4

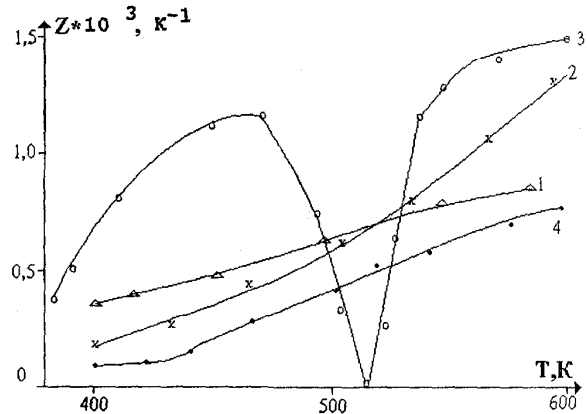


Рис. 7 Температурна залежність термоелектричної добротності Tl_4TiS_4

Проведено також термоелектричні дослідження сполуки Tl_4TiSe_4 . Як по величині термоерс так і по величині термоелектричної добротності ці зразки виявилися значно гіршими за Tl_4TiS_4 (рис. 5, кр. 5). Суттєвим недоліком зразків Tl_4TiSe_4 є і те, що вони дуже нестійкі до циклу нагрів - охолодження.

В якості заключення відмітимо наступне:

а) В даній роботі досліджено характер хімічної взаємодії в системах $Tl_2S(Se) - TiS_2(Se_2)$, встановлено області гомогенності сполук Tl_4TiS_4 , Tl_2TiS_3 і Tl_4TiSe_4 , побудовано відповідні діаграми стану.

б) Розроблена методика і технологія одержання монокристалів Tl_4TiS_4 , Tl_2TiS_3 , Tl_4TiSe_4 .

в) Показана перспективність моно

кристалічних зразків Tl_4TiS_4 в якості елементної бази термоелектричних перетворювачів енергії.

ЛІТЕРАТУРА.

1. Барчий И.Е., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. Фазовые равновесия в системах $Tl_2S(Se) - TiS_2(Se_2)$. // Ж. неорг. химии, - 1987. - Т.32. N7. - с.1786 - 1788
2. Барчий И.Е., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. Системы $Tl_2X - TiX_2$ (X -S,Se,Te). // В кн. VII Всесоюз. совещание по физико - хим. анализу. Тез. докл. Фрунзе, 1988. - с.444
3. Барчий И.Е., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Ворошилов Ю.В., Ткаченко В.И. Фазовые равновесия в системах $Tl_2Se(Te) - Bi_2Se_3(Te_3)$, $Tl_3Bi - Se(Te)$ и свойства образующихся соединений. // Изв. АН СССР, Неорг. материалы. -1988. - Т.24, N11. - с.1791 - 1795
4. Harman T.C., Cahn J.H., Logal M.I. Measurement of thermal conductivity by utilization of the Peltier effect. // J. Appl. Phys., 1959, V.30, N9, p.1351 - 1359
5. Айрапетянц С.В. Измерение термоэлектрических свойств полупроводников по методу Хармана при высоких температурах. - В кн. Термоэлектрические свойства полупроводников. -М. - Л. Изд. - во АН СССР - 1963 с.43 - 47
6. Беца В.В., Галаговец І.В., Переш Е.Ю., Сабов М.Ю., Сабов С.С. Технологія одержання і термоелектричні властивості монокристалів $Tl_4TiS(Se)_4$. // 36. тез. міжрегіональної науково-практ. конф. Ужгород, 1998, с.123

OBTAINING AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF SINGLE CRYSTALS FORMED IN $Tl_2S(Se) - Ti_2S_2(Se_2)$ SYSTEMS

V.V. Betsa, I.V. Galagovec, E.Yu.Peresh, Yu.V.Popic, I.E.Barchij, M.V. Sabov, S.S. Sabov

Uzhgorod State University, Uzhgorod, 54 Voloshin str. 294000

The phase relation in $Tl_2S(Se) - Ti_2S_2(Se_2)$ systems have been established. The homogenous regions have been established to $Tl_4TiS_4 - TiS_2(Se_2)$ and Tl_4TiSe_4 . Single crystals have obtained by Bridgman technique.