

УДК 546.04.03:(546.683+546.221+546.23+546.24+546.81)

<sup>1</sup>Переш Є.Ю., д.х.н., проф.; <sup>2</sup>Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.;  
<sup>1</sup>Сабов М.Ю., к.х.н., доц.; <sup>1</sup>Барчій І.Є., д.х.н., проф.; <sup>1</sup>Кун Г.В., к.х.н., доц.

## СПОЛУКИ $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$ , $Tl_4PbSe_3(Te_3)$ , $Tl_2SnS_3$ , $Tl_4SnS_4$ : ВЛАСТИВОСТІ ТА ЇХ ЗАКОНОМІРНОСТІ

<sup>1</sup>Кафедра неорганічної хімії

<sup>2</sup>НДІ Фізики і хімії твердого тіла

ДВНЗ «Ужгородський національний університет», хімічний факультет,  
вул. Підгірна 46, м. Ужгород, 88000; e-mail: malakhovska@rambler.ru

Однією з актуальних проблем напів-провідникового матеріалознавства є впровадження енергозберігаючих технологій та альтернативних джерел енергії. Це стимулює пошук та розробку нових термоелектричних матеріалів з перспективними характеристиками. Значний інтерес, як з наукової та прикладної точок зору, приділяється халькогенідних сполукам, що утворюються в системах  $Tl-Sn(Pb)-S(Se,Te)$ , які володіють конкурентоздатними параметрами. До них можна віднести сполуки типу  $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3,Te_3)$  (I) і  $Tl_2SnS_3$ ,  $Tl_4SnS_4$  (II).

Фазові рівноваги на квазібінарних перерізах систем  $Tl-Sn(Pb)-S(Se,Te)$ , підбір технологічних умов синтезу і отримання монокристалів проміжних сполук, а також їх властивості вивчені та описані нами раніше [1-7]. У даній роботі представлені результати дослідження деяких фізико-хімічних та термоелектричних властивостей сполук  $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$  і  $Tl_4PbSe_3(Te_3)$ . Властивості сполук  $Tl_2SnS_3$  і  $Tl_4SnS_4$ , розглянуто окремо оскільки різні валентності Стануму в сполуках I і II призводять до суттєвої відмінності їх кристалічних структур, а, отже, і до різних властивостей окремо взятих типів сполук. З цієї ж причини не проводилась і порівняльна характеристика сполук I і II.

### Результати та їх обговорення

В якості вихідних компонентів використовували прості речовини наступної чистоти: талій марки ТІ-000, олово та свинець ОСЧ-000, сірка ОСЧ 16-3, селен ОСЧ 17-3 і телур Тв-4. Талій додатково очищали від оксидної плівки.

Синтез бінарних халькогенідів Талію (I), Стануму та Плюмбуму (II) проводили сплавленням стехіометричних кількостей елементарних компонентів у вакуумованих кварцових ампулах, використовуючи прямий однотемпературний метод. Аналогічний метод використовували для отримання тернарних халькогенідів. У всіх випадках, умови синтезу підбирали на основі Т-х діаграм стану компонентів, які приймали участь у хімічній взаємодії [1-3, 5, 6]. Нагрів проводили із швидкістю 40-60 К/год. Максимальна температура синтезу перевищувала на 50-70 К температуру плавлення сполук. Витримка максимальній температурі складала 24 год. Гомогенізуючий відпал здійснювали (в залежності від об'єкта синтезу) при температурі 473-523 К протягом 3-4 діб, а охолодження в режимі виключеної печі.

Ідентифікацію сполук проводили методами ДТА та РФА. ЕРС термодар фіксували за допомогою цифрових вольтметрів Ур 7701-08 з точністю  $10^{-6}$  В. Термо-ЕРС на молібденових контактах реєстрували мілівольтметром типу Ф283. Це дозволяло вимірювати і термоелектричну добротність зразків методом Хармана [8-10].

Деякі властивості досліджених зразків представлені в табл., а залежність зміни температури плавлення від середніх значень заряду ядер сполук  $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3,Te_3)$  на рис. 1.

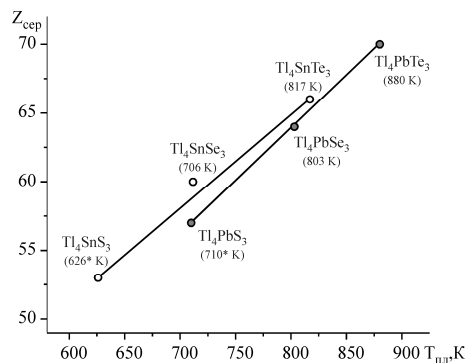
Аналіз зміни температури плавлення сполук  $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$  і  $Tl_4PbS_3(Se_3,Te_3)$  (рис. 1) показує, що при замінах  $S \rightarrow Se \rightarrow Te$  вони збільшуються. Таку закономірність не можна пояснити зростанням у вказаному напрямі головного квантового числа  $n$  і

металічної компоненти хімічного зв'язку, оскільки збільшення згаданих характеристик повинно було б супроводжуватися деформацією (або частковим розрушенням) структурних фрагментів кристалічної ґратки

сполук, що, в свою чергу, привело б до зменшення термодинамічної стійкості і температури плавлення сполук. У нашому ж випадку спостерігається зворотна закономірність.

**Таблиця.** Фізико-хімічні та термоелектричні характеристики сполук  $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3,Te_3)$ ,  $Tl_2SnS_3$  і  $Tl_4SnS_4$

Склад	ПГ [1-5, 11]	$T_{пл}, K$	$\alpha_{T_{макс}},$ мкВ/град	$Z_T \times 10^{-3}, K^{-1}$	$\rho, \text{Ом} \times \text{м}$ (298K)	$Z_{ср}$
$Tl_4SnS_3$	P4/ncc	626	1820 (422 K); 388 (488 K)	2.2 (420 K)	$3 \times 10^3$	52.75
$Tl_4SnSe_3$	P4/ncc	706	1350 (516 K)	1.5 (545 K)	$4 \times 10^2$	59.50
$Tl_4SnTe_3$	I4/mcm	817	-2730 (507 K)	1.07 (495 K)	$1 \times 10^3$	66.25
$Tl_4PbSe_3$	P4/ncc	803	-2105 (401 K)	2.1 (401–411 K)	$2 \times 10^4$	63.50
$Tl_4PbTe_3$	I4/mcm	880	-1875 (511 K); 175 (352 K)	1.8 (503 K)	$0.3 \times 10^4$	70.25
$Tl_4SnS_4$ (зразок 1)	P2 <sub>1</sub> /c	741	-2576 (445 K)	1.9 (480 K)	$2 \times 10^1$	48.67
$(Tl_2S)_{0.665}(SnS_2)_{0.335}$ (зразок 2)		–	1135 (493 K)	0.8 (493 K)	$6 \times 10^4$	–
$(Tl_2S)_{0.670}(SnS_2)_{0.330}$ (зразок 3)		–	-3017 (531 K)	2.7 (531 K)	$4 \times 10^3$	–
$Tl_2SnS_3$ (зразок 4)	C2/m	699	-8000 (461 K)	–	$9 \times 10^3$	43.33
$(Tl_2S)_{0.499}(SnS_2)_{0.501}$ (зразок 5)		–	-7955 (483 K)	2.36 (494 K)	$8 \times 10^4$	–
$(Tl_2S)_{0.501}(SnS_2)_{0.499}$ (зразок 6)		–	583 (314 K)	–	$0.7 \times 10^1$	–



\*- температура перитектичного утворення сполук

**Рис. 1.** Залежність температури плавлення (або перитектичного утворення) від середнього заряду ядер сполук  $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$  і  $Tl_4PbS_3(Se_3,Te_3)$ .

Таким чином, на перший план виходить іонна складова хімічного зв'язку, зокрема, її збільшення в напрямку  $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ , що, очевидно, стабілізує кристалічну структуру і є причиною збільшення температури плавлення тернарних сполук при відповідних замінах. З цієї ж причини спостерігається збільшення температури плавлення при

переході від станум- до плумбумвмісних тернарних сполук.

Водночас, аналізуючи причину підвищення температури плавлення сполук  $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$  і  $Tl_4PbS_3(Se_3,Te_3)$  при заміні  $Sn \rightarrow Pb$ , не можна не відзначити і ролі релятивістського ефекту, який характерний для елементів 6-го періоду, наприклад, Tl, Pb, Bi. Проявляється він у тому, що для елементів з великими порядковими номерами великий і заряд ядра, прискорюється швидкість руху електронів, зростає ефективна маса електронів і їх орбіталі стискаються, збільшуються сили притягання між ядром і електронами [12]. Це і є причиною стабілізації кристалічної структури плумбумвмісних сполук, а відтак і підвищення їх температури плавлення порівняно із станумвмісними аналогами.

Виявити певну кореляцію між коефіцієнтом термо-ЕРС ( $\alpha$ ) досліджених сполук досить важко, оскільки значення останнього залежить від багатьох факторів,

вплив яких часто є протилежним. Пов'язано це з тим, що параметри, які впливають на коефіцієнт термо-ЕРС, безпосередньо залежать від особливостей зонної будови відповідних кристалів.

Водночас мірою ефективності термоелектричних матеріалів є показник добротності, який прямопропорційний електропровідності та обернено пропорційний теплопровідності [11]. Звідси, ефективний термоелектричний матеріал повинен володіти високою електропровідністю і аномально низькою теплопровідністю кристалів, щоб тепло разом з електричним струмом відводилось від активного елементу лише в одному напрямку. Зменшення теплопровідності досягається за рахунок розсіювання фононів на рухливих важких атомах, що здатні коливатися в пустотах аніонної підґратки, побудованої з міцних ковалентних зв'язків. При цьому електропровідність не зменшується, оскільки її величина залежить від концентрації та рухливості електронів, які рухаються по жорстким ковалентним зв'язкам аніонного каркасу.

Перспективними термоелектриками вважаються вузькозонні напівпровідники. Серед розмаїття халькогенідних матеріалів такими є телурвмісні сполуки. Однак, отримані нами результати показали, що із досліджених халькогенідних сполук саме сульфурвмісні тернарні сполуки мають вищу термоелектричну добротність ( $Tl_4SnS_3$ , табл.). Частково це може бути зв'язано з тим, що при ізовалентній заміні  $S \rightarrow Se \rightarrow Te$  для одностипних сполук, як вже відмічалось вище, збільшується іонна складова хімічного зв'язку, електропровідність суттєво не змінюється, а це призводить до зниження показників термоелектричної добротності матеріалів (табл.).

Аналіз та співставлення даних табл. показує, що при збільшенні ступеня окиснення Стануму для тернарних тіосполук зменшується електропровідність і термоелектрична добротність. При цьому, можливе збільшення теплопровідності в напрямку  $Tl_4SnS_3 \rightarrow Tl_4SnS_4 \rightarrow Tl_2SnS_3$ , очевидно, пов'язано з особливостями кристалічної структури, зокрема з пониженням симетрії (табл.).

Вивчення термоелектричних характеристик (табл.) трьох різних зразків

монокристалів  $Tl_4SnS_4$  – стехіометричного складу (зразок 1), з відхиленням (в межах області гомогенності) від стехіометрії складів  $(Tl_2S)_{0.665}(SnS_2)_{0.335}$  (зразок 2) та  $(Tl_2S)_{0.670}(SnS_2)_{0.330}$  (зразок 3) показало, що зразки 1 і 3, характеризуються від'ємними значеннями термо-ЕРС ( $\alpha_T$ ), що відповідає n-типу провідності. Збільшення концентрації  $SnS_2$  в монокристалічних зразках (2) приводить до зміни знаку коефіцієнта термо-ЕРС та пониження значень  $\alpha_T$  (рис. 2). Максимальне значення термоелектричної добротності ( $2.7 \times 10^{-3}, K^{-1}$ ) спостерігаються для зразка 3 при температурі 531 K (рис. 3).

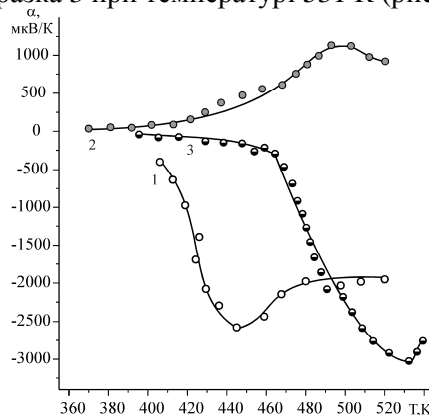


Рис. 2. Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС монокристалів  $Tl_4SnS_4$  складів 1, 2 і 3.

Монокристали  $Tl_4SnS_4$  проявляють високі показники термоелектричної добротності в широкому температурному інтервалі. Встановлено, що відхилення від стехіометрії кристалів  $Tl_4SnS_4$  (в межах області гомогенності) у бік збільшення  $Tl_2S$  приводить до збільшення кількості важких атомів талію в катіонній підґратці, завдяки чому теплопровідність зменшується, а добротність зразків, відповідно, зростає.

Найбільші показники термоелектричної добротності отримані для монокристалічних зразків  $Tl_2SnS_3$  складу  $(Tl_2S)_{0.499}(SnS_2)_{0.501}$  (зразок 5). У діапазоні температур 460-495 K термоелектрична добротність даних кристалів змінюється від 2.0 до  $2.36 \times 10^{-3}, K^{-1}$ .

Зазначимо, що всі досліджені кристали проявляють відносно високі показники термоелектричної добротності ( $0.8 \div 2.7 \times 10^{-3}, K^{-1}$ ). Найбільш перспективні з них ( $Tl_4SnS_3$ ,  $Tl_4PbSe_3$ ,  $Tl_4SnS_4$  і  $Tl_2SnS_3$ ) можуть бути рекомендованими для використання в якості робочих елементів термоелектричних пристроїв.

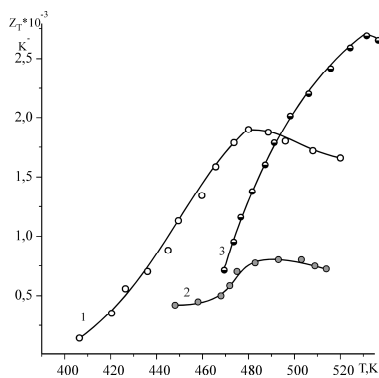


Рис. 3. Температурна залежність термоелектричної добротності монокристалів  $Tl_4SnS_4$  складів 1, 2 і 3.

### Список використаних джерел

1. Малаховська-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчий І.Є., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги на квазибінарних розрізах системи  $Tl-Sn-S$ . *Журн. неорган. хімії*. 2011, 56(1), 122-127.
2. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчий І.Є., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги в системі  $Tl_2Se-SnSe$ , одержання та властивості монокристалів сполуки  $Tl_4SnS_3$ . *Укр. хім. журн.* 2009, 75(2), 89-91.
3. Малаховська-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Барчий І.Є., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги в системі  $Tl_2Se-PbSe$ , одержання та властивості монокристалів  $Tl_4PbSe_3$ . *Неорган. матеріали*. 2011, 47(7), 784-786.
4. Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Peresh E.Yu., Pavlyuk V., Marciniak B. Crystal structure of  $Tl_4PbSe_3$  ternary compound. *Chem. Met. Alloys*. 2009, 2, 15-17.

5. Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Барчий І.Є., Переш Є.Ю. Деякі особливості фізико-хімічної взаємодії у системі  $Tl_2Te-PbTe$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. «Хімія»*. 2008, 19, 8-10.
6. Малаховська-Росоха Т.О. Характер фізико-хімічної взаємодії у системі  $Tl_2Te-SnTe$ . *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. «Хімія»*. 2011, 26, 16-18.
7. Malakhovskaya-Rosokha T.A., Filep M.J., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Fedorchuk A.O., Plucinski K.J. IR operation by third harmonic generation of  $Tl_4PbTe_3$  and  $Tl_4SnS_3$  single crystals. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2013, 2410-2413.
8. Шалимова К.В. Практикум по полупроводникам и полупроводниковым приборам. М.: Высшая школа, 1963. С. 464.
9. Ковтанюк Н.Ф., Концевой Ю.А. Измерение параметров полупроводниковых материалов. М.: Металлургия, 1970. С. 429.
10. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M.J. Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect. *J. of Applied Physics*. 1959, 30(9), 1351-1359.
11. Ajavon A., Eholie R., Piffard Y., Tornoux M. Section  $SnS_2-Tl_2S$  du systeme ternaire Thallium – Etain – Soufre. *Revue de Chimie Minerale*. 1983, 20(3), 421-425.
12. Семрад О.О. Періодичність хімічних елементів у світлі сучасних фактів. *Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. «Хімія»*. 2007, 18, 183-190.
13. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов. *Успехи физических наук*. 2010, 180(8), 821-838.

Стаття надійшла до редакції: 03.11.2015.

## COMPOUNDS $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$ , $Tl_4PbSe_3(Te_3)$ , $Tl_2SnS_3$ , $Tl_4SnS_4$ : PROPERTIES AND THEIR REGULARITIES

Peresh E.Yu., Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Barchiy I.E., Kun G.V.

The results of a study of some physicochemical and thermoelectric properties of compounds  $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3,Te_3)$  are presented. The properties of compounds  $Tl_2SnS_3$  and  $Tl_4SnS_4$ , considered separately because different valence states of tin in the compounds results a significant differences in their crystal structures and properties.

The analysis of the properties for compounds  $Tl_4SnS_3(Se_3,Te_3)$  and  $Tl_4PbS_3(Se_3,Te_3)$  were carried out. It was established that the melting points vs average charge increases linearly for compounds  $Tl_4Sn(Pb)S_3(Se_3,Te_3)$  and  $Tl_4Se_3(Te_3)$  by substitutions  $S \rightarrow Se \rightarrow Te$ , which is due to the growth of ionicity under the appropriate replacements. Also found that the vast majority of the investigated compounds have high values the figure of merit. However, a clear correlation between the thermoelectric (such as, Seebeck coefficient, figure of merit) and the physico-chemical properties not were found.