

УДК 546.548.55

ОДЕРЖАННЯ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МОНОКРИСТАЛІВ Tl_4TiS_4

Сабов М.Ю., Беца В.В., Севрюков Д.В., Переш Є.Ю., Попик В.Ю., Галаговець І.В.

Ужгородський національний університет, 88000, м. Ужгород, вул. Підгірна, 46

Необхідність мініатюризації та розширення робочого температурного інтервалу термоелектричних перетворювачів енергії є підставою для пошуку нових матеріалів з високою термоелектричною ефективністю. Відомі на сьогодні термоелектричні матеріали мають коефіцієнти термо-ЕРС близько 300 мкВ/К [1]. Незначне покращення термоелектричних властивостей досягається легуванням термоелектричних матеріалів [2]. Для деяких монокристалів системи $Tl-Ti-S$, зокрема Tl_4TiS_4 , виявлені значення коефіцієнту термо-ЕРС, що перевищує довідникові показники матеріалів, які знайшли практичне використання [3]. Однак, систематичне вивчення термоелектричних властивостей даного матеріалу не проводилось.

Метою даної роботи було одержати монокристалічні зрізки Tl_4TiS_4 , провести їх ідентифікацію та вивчити термоелектричні властивості.

В процесі виконання роботи використовували елементарні компоненти наступної чистоти (масові частки): Талій марки Тl-000, сірка Ос.ч. 16-3. Елементарні вихідні компоненти додатково очищали. Оксидну плівку на поверхні талію знімали механічним шляхом. Процес очистки сірки полягав у вакуумній переплавці, багаторазовій вакуумній дистиляції та подальшому піролізі.

Синтез Tl_2S здійснювали із елементарних компонентів у полум'ї газового пальника, з наступною гомогенізацією протягом 3 дб в електричній печі опору при температурах, що перевищували його плавлення на 50-70 К. Ідентифікацію синтезованого Tl_2S здійснювали методами диференційного термічного (ДТА) та рентгенівського фазового (РФА) аналізів. Синтез вихідної шихти для вирощування кристалу Tl_4TiS_4 проводили за даними [4], який включав ступінчастий

нагрів вихідних компонентів (Tl_2S , елементарні титан і сірка взяті у стехіометричному співвідношенні) до температури 973 К і довготривалий відпал (720 год.) при 553 К. Синтез проводили в трубчатій однозонній електричній печі опору. Контроль і регулювання температури проводили за допомогою хромель-алюмелевої термопари. Одержану речовину ідентифікували методами ДТА і РФА. Термограма одержаної речовини та дані РФА добре узгоджуються з літературними [4,5]. Всі синтези здійснювали у відкачаних до 0.13 Па та запаяних кварцових ампулах.

Для вирощування монокристалів використовували метод спрямованої кристалізації Бріджмена у двох зонній печі опору. Температуру кожної із зон підтримували з точністю ± 0.5 К за допомогою високоточного регулятора температури РИФ-101. Для переміщення фронту кристалізації використовували механізм, який дозволяв змінювати швидкість переміщення в діапазоні 1-12 мм/добу. Для зменшення впливу механічних чинників на ріст кристалів використовували варіант переміщення ростової печі відносно нерухомо закріпленої ампули.

Ріст монокристалів проводили у спеціально підготовлених кварцових ампулах. Внаслідок високої в'язкості розплаву Tl_4TiS_4 , суттєвою виявилась проблема вибору форми ростової ампули та швидкості переміщення фронту кристалізації. Для вирощування монокристалів нами було використано конусоподібні ампули без перетяжок, з тим, щоб запобігти можливому розриву у перетяжці при кристалізації. Високою в'язкістю розплаву обумовлюється також вибір мінімальної, для даної установки, швидкості переміщення фронту кристалізації – 1.2 мм/добу. Температурний градієнт у точці кристалізації становив 1.3-2.2 К/мм.

Досліджувались також вплив температури відпалу та швидкості охолодження ростових ампул до кімнатної температури на розміри та якість вирощуваних кристалів. Зокрема, було встановлено, що для одержання кристалів без тріщин та інших неоднорідностей швидкість охолодження в зоні кристалізації не повинна перевищувати 30-50 К за годину. Таким чином одержували стійкі на повітрі монокристали Tl_4TiS_4 сірого кольору з металічним блиском. Максимальна довжина кристалів 25 мм, діаметр 12 мм.

За спеціально розробленою методикою проведено кількісний хімічний аналіз складових компонентів одержаних монокристалів Tl_4TiS_4 , що здійснювали титриметричними методами (відносна похибка визначення знаходилась в межах 0.01-0.3 ваг.%).

Визначенню кожного з елементів передувала відповідна пробопідготовка, що полягала в розчиненні наважки у суміші 15 мл HNO_3 та 3-5 мл Br_2 . Для знаходження кількості талію одержаний розчин розводили водою до об'єму 50-100 мл. Потім добавляли 1-2 г фториду калію і розчин NH_4OH до по-

яви світло-жовтого забарвлення (початок виділення $Tl(OH)_3$). Після цього 1М розчином монохлороцтової кислоти доводили рН до 2, що фіксувалося універсальним індикатором. Титрування здійснювали 0.01М розчином ЕДТА до переходу червоно-фіалкового забарвлення в жовте, в присутності 3-4 крапель етанольного розчину 1-(2-піридилазо)-2нафтолу [6]. Щоб визначити титан, аліквотну частину розчину розводили 2М розчином соляної кислоти у мірній колбі до об'єму 50 мл і перемішували. 15 мл розчину переносили в конічну колбу на 100 мл і нагрівали до кипіння. Титрування проводили 0.01М розчином ЕДТА до переходу синьо-фіалкового забарвлення в рожеве у присутності індикатора (еріохром чорний Т в суміші з хлоридом натрію у співвідношенні 1:50) [6]. Сульфур визначали у вигляді сульфату титруванням 0.05М $BaCl_2$ при рН 2-3, попередньо прокип'яченого (до повного вилучення залишків оксидів азоту та Br_2) розчину в присутності індикатора (спиртового розчину ніхромазо і ацетону) до появи голубого забарвлення [7].

Таблиця 1

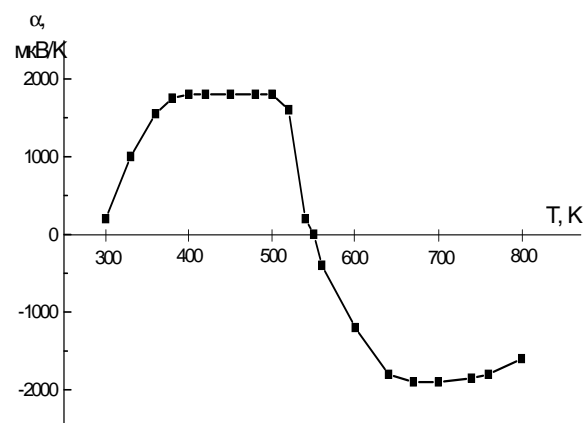
Результати кількісного хімічного аналізу монокристалів сполуки Tl_4TiS_4

Сполука	Масова частка, %					
	розрахована			знайдена		
	Tl	Ti	S	Tl	Ti	S
Tl_4TiS_4	82.27	4.82	12.91	82.25	4.88	12.87

На одержаних монокристалах Tl_4TiS_4 досліджували температурну залежність коефіцієнту термо-ЕРС. Вивчення термоелектричних параметрів здійснювали за методикою Гармана [7] на циліндричних монокристалічних взірцях Tl_4TiS_4 діаметром 0.8 мм та довжиною 10 мм.

Цікавою особливістю кристалів Tl_4TiS_4 є те, що в залежності від температури вони проявляють як додатню так і від'ємну термо-ЕРС. Додатня термо-ЕРС є характерною до температури 550 К, вище якої спостерігали від'ємні значення коефіцієнту термо-ЕРС. Максимальні позитивні і негативні значення коефіцієнту термо-ЕРС виявлені в температурному інтервалі 400-500 та 640-760 К, відповідно, і мають значення ± 1800 мкВ/К (рис.1). Термоелектрична добротність

при максимальних значеннях термо-ЕРС становить близько $1.4 \cdot 10^{-3} K^{-1}$.

Рис.1. Температурна залежність коефіцієнту термо-ЕРС монокристалічного взірця Tl_4TiS_4

Шляхом температурних "тренувань" кристалу за методикою [9], величину генерованої термо-ЕРС можна підвищити з 95 до 135 мВ (рис.2). В результаті такого "тренування" зростає коефіцієнт як додатної так і від'ємної термо-ЕРС до ± 2000 мкВ/К. Термоелектрична добротність також зростає приблизно на $0.15 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$.

Температурна залежність електропровідності монокристалу Tl_4TiS_4 у досліджуваному температурному інтервалі має напівпровідниковий характер і при нагріві від 300 до 600 К зростає від $1 \cdot 10^{-6} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (300 К) до $1 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ (600 К).

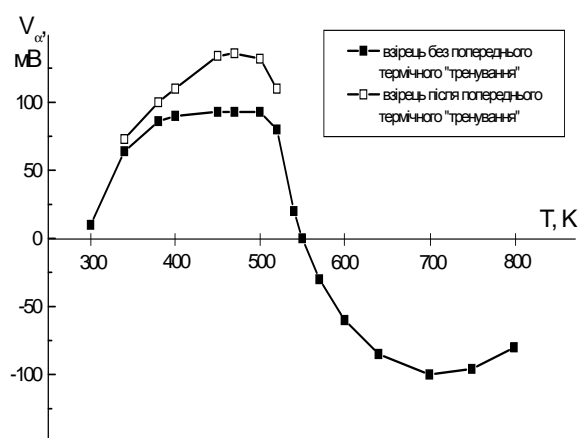


Рис.2. Температурна залежність генерованої напруги монокристалічного взірця Tl_4TiS_4 ($d=0.8$ мм, $h=10$ мм)

Таким чином, у результаті проведених досліджень встановлено, що одержаний взірець Tl_4TiS_4 є конкурентноспроможним матеріалом для виготовлення середньотемпературних перетворювачів енергії, оскільки як за величиною коефіцієнту термо-ЕРС так і за величиною генерованої нею напруги у 3-5 разів перевищує матеріали, що використовуються на практиці. Водночас,

практичному використанню даного матеріалу може перешкоджати довготривалість одержання, тому відкритою залишається проблема вдосконалення способу його одержання.

ЛІТЕРАТУРА

1. Анатчук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. - К., Наукова думка., 1975. - 704 с.
2. Анатичук Л.И., Семенюк І.А. Оптимальне керування властивостями термоелектричних матеріалів та приладів. Вид-во "Прут".- 1992. - 154 с.
3. Betsa V.V., Galagovetz I.V., Szabo M.Yu., Barchij I.J., Peresh E.Yu., Popik Yu.V. The Influence of Electron Processes at Adsorption on the Thermoelectric Properties of Tl_4TiS_4 Single Crystals// Europhysics Conference, 25-28 July 2000, Uzhgorod, Elementary Processes in Atomic Systems, Abstracts, P.84.
4. Барчий І.Е., Лазарев В.Б., Переш Е.Ю. Фазовые равновесия в системах $\text{Tl}_2\text{S}(\text{Se})-\text{TiS}_2(\text{Se}_2)$ // ЖНХ.-т.32, №7.-с.1786-1788.
5. Klepp K.O., Eulenberger G. Darstellung und Kristallstruktur von Tl_4TiS_4 , Tl_4SnS_4 und Tl_4TiSe_4 // Z. Naturforsch. - 1984. - Bd.39b. - S.705-712.
6. Harman, J.H. Cahn, M.J. Logan. Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect // J. Of Applied Physics.-1959.- V.30, №9.-P.1351-1359.
7. Гусев А.И., Тинцова В.Г., Иванов В.М. Руководство по аналитической химии редких элементов М.: Химия, 1978.- 432 с.
8. С.А.Моросанова, Г.В.Прохорова, Е.Н.Семеновская Методы анализа природных и промышленных объектов М.:Изд-во МГУ, 1988.-95 с.
9. Беца В.В., Попик Ю.В. Спосіб керування термоелектричними властивостями напівпровідника // Патент України №20443А.-1997.

CRYSTAL GROWTH AND THERMOELECTRICAL PROPERTIES OF Tl_4TiS_4 SINGLE CRYSTALS

Sabov M.Yu., Betsa V.V., Sevrjukov D.V., Peresh E.Yu., Popyk V.Yu., Halagovets I.V.

Tl_4TiS_4 single crystals were grown by Bridgman technique and identified by differential thermal analysis and X-ray diffraction. The temperature dependence of thermo-EMF were investigated. The high thermoelectric effectivity of Tl_4TiS_4 single crystals were established.