

УДК 546.05+537.322+546.683'87'23

ОДЕРЖАННЯ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ СПОЛУК $TlBiSe_2$ І Tl_9BiSe_6

Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Беца В.В.,
Соломон А.М., Цигика В.В., Сабов М.Ю.

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

Сполуки $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6 утворюються в системі $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ [1-4], яка виступає граничним квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ [5].

Для аморфних та полікристалічних плівок, масивних моно- та полікристалів сполуки $TlBiSe_2$ відомі термоелектричні властивості тільки при 300 К. При цій температурі значення коефіцієнта термо-ЕРС (α) для різних зразків складає $-(48-350)$ мкВ/К [6-8]. Для сполуки Tl_9BiSe_6 наведена температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС в інтервалі 100–400 К [9]. При 300 К α має значення 400 [9] або 750 мкВ/К [10]. В літературних джерелах відсутні дані про температурну залежність термоелектричних властивостей зазначених тернарних сполук в інтервалі 300–600 К.

Враховуючи неповноту та суперечливість відомих результатів, а також зважаючи на те, що телурвмісні аналоги ($TlBiTe_2$ і Tl_9BiTe_6) володіють високими термоелектричними показниками при температурах понад 300 К [11, 12], у даній роботі проведено дослідження термоелектричних властивостей полікристалічних зразків сполук $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6 в діапазоні температур 300–600 К.

Тернарна сполука $TlBiSe_2$ плавиться конгруентно при 980 або 993 К [1-3, 13], кристалізується в гексагональній або кубічній модифікації [14, 15]. Автори [4] фіксували поліморфізм при 590 К, який не підтвердився в роботах [2, 13, 16]. Сполука Tl_9BiSe_6 плавиться конгруентно при 786 К [1], кристалізується в гексагональній сингонії [17]. В роботі [5] фіксували поліморфне

перетворення при 553 К. Деякі фізико-хімічні властивості зазначених тернарних сполук представлені в працях [1, 18].

Синтез вихідних бінарних селенідів талію (I) та бісмуту (III) проводили з елементарних компонентів наступного ступеня чистоти: талій марки ТІ-000, бісмут ос.ч.11–4, селен ос.ч.17–3 [19]. Сполуки $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6 одержували сплавленням у вакуумованих до 0,13 Па кварцових ампулах стехіометричних кількостей бінарних Tl_2Se та Bi_2Se_3 . Максимальна температура синтезу складала 1023 К (витримка 50 год), гомогенізацію здійснювали при температурі 423 К протягом 75 год. Ідентифікацію тернарних сполук проводили методами ДТА і РФА. ДТА здійснювали за методикою [20], температуру реєстрували хромель-алюмелевою термопарою з точністю ± 5 К. РФА проводили методом порошку на дифрактометрі ДРОН-3М ($Cu_{K\alpha}$ -випромінювання, Ni-фільтр) [21]. Інтенсивність рефлексів оцінювали за площиною піків і нормували за стобальною шкалою. Кристалохімічні параметри тернарних сполук розраховували з використанням програми Unit Cell [22]. Одержані результати добре узгоджувалися з літературними даними [2, 3, 14, 17].

Дифрактограми $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6 (рис. 1), загартованих при різних температурах (нижче і вище очікуваних фазових перетворень), виявились ідентичними, що свідчить про відсутність поліморфних перетворень у досліджуваних тернарних сполуках.

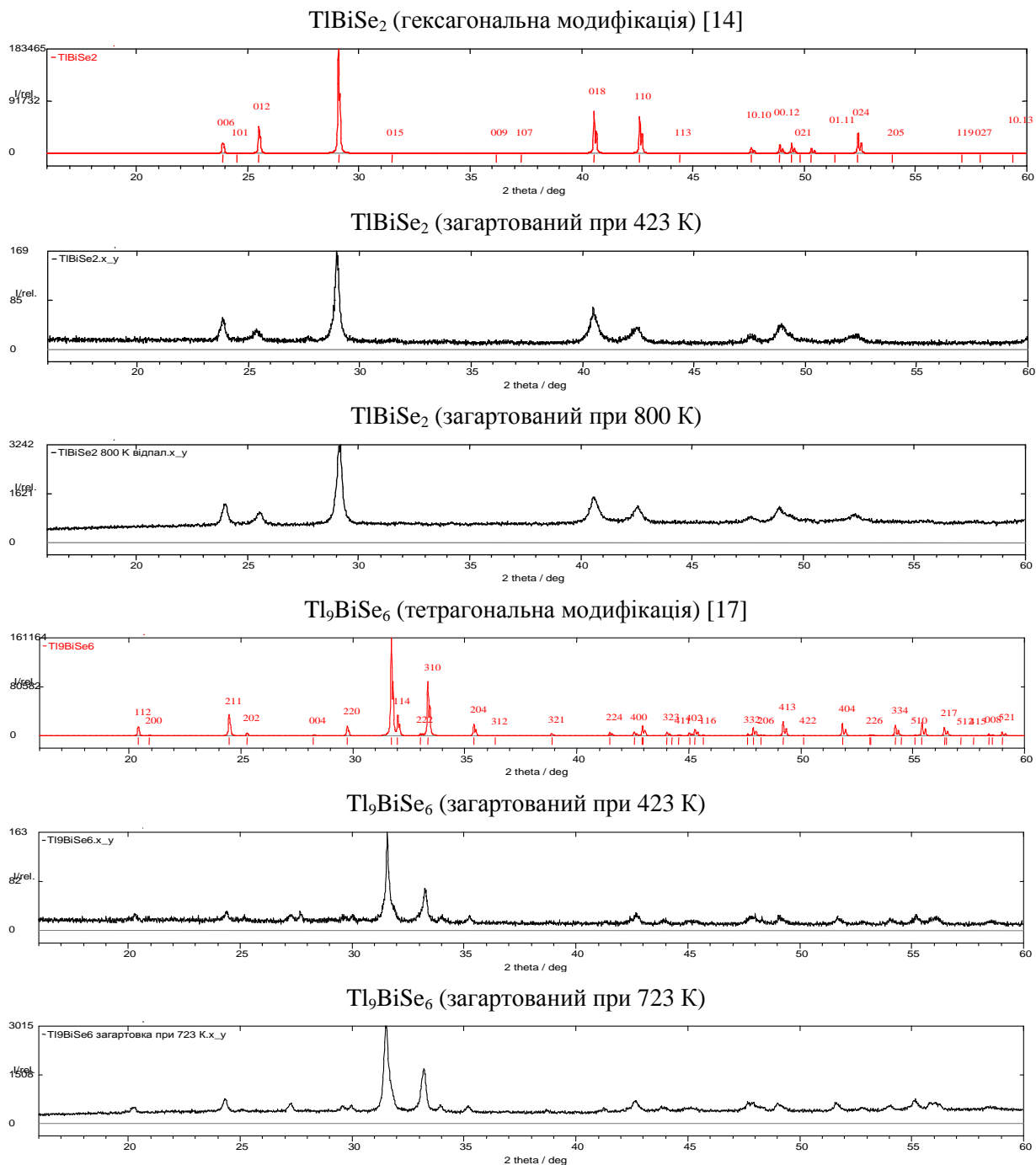


Рис. 1 Дифрактограми сполук TlBiSe₂ і Tl₉BiSe₆, загартованих при різних температурах, та їх порівняння з літературними даними [14, 17].

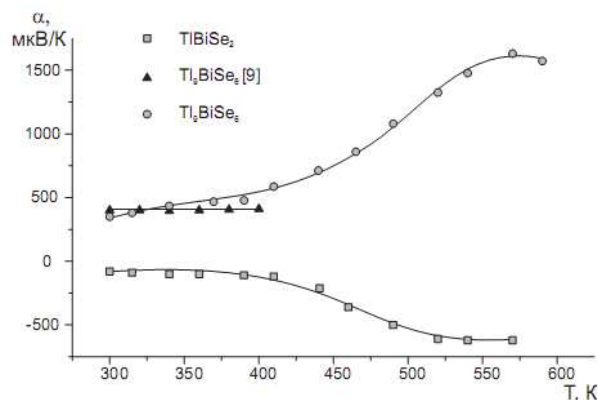


Рис. 2 Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС сполук $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6

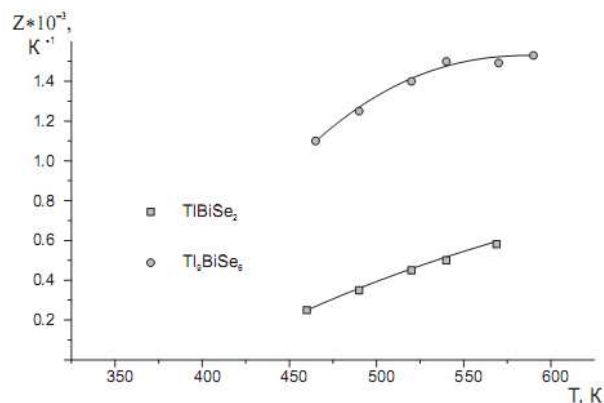


Рис. 3 Температурна залежність термоелектричної добротності сполук $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6

Термоелектричні властивості досліджували методом Хармана [23] в температурному інтервалі 300–600 К на полікристалічних зразках циліндричної форми ($d=8-9$ мм, $l=5-8$ мм). Зразки готували із синтезованих тернарних сполук, які подрібнювали в порошок і просіювали крізь каліброване сито, стандартизоване відповідно до вимог ТУ У-36.6-2210200135-001-2003, марки УКС-СЛ з діаметром отворів 0,04 мм. Порошок пресували під тиском 40 МПа. Одержані пресовані зразки додатково відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 423 К протягом 3–5 год.

Температурна залежність коефіцієнта термо-ЕРС сполук $TlBiSe_2$ і Tl_9BiSe_6 , а також літературні дані для Tl_9BiSe_6 в інтервалі 300–400 К [9] представлені на рис. 2. Для $TlBiSe_2$ коефіцієнт термо-ЕРС у дослідженому температурному діапазоні має від'ємне значення, що свідчить про n-тип провідності зразка. При 300 К $\alpha = -80$ мкВ/К, максимальне значення $\alpha = -620$ мкВ/К (515–590 К). Зразок Tl_9BiSe_6 у всьому температурному інтервалі проявляє додатне значення коефіцієнта термо-ЕРС (р-тип провідності): $\alpha_{300\text{ К}} = 350$ мкВ/К і $\alpha_{\text{max}} = 1630$ мкВ/К (570 К). Максимальні значення термоелектричної добротності ($Z_T \cdot 10^{-3}, K^{-1}$) складають 0,6 (590 К) для $TlBiSe_2$ та 1,53 (590 К) для Tl_9BiSe_6 (рис. 3).

Виходячи із співвідношення $Z = \alpha^2 \sigma \chi^{-1}$ [24] (де Z_T – термоелектрична добротність, α – коефіцієнт термо-ЕРС, σ – питома

електропровідність, χ – теплопровідність), можна зробити висновок, що значне зростання величини термоелектричної добротності з 460 К пов'язане зі збільшенням коефіцієнту термо-ЕРС.

Таким чином, проведені дослідження показали, що сполука Tl_9BiSe_6 володіє конкурентоспроможними термоелектричними властивостями порівняно з використовуваними в техніці, зокрема $PbTe$, Bi_2Te_3 , TAGS “ $(GeTe)_{1-x}(AgSbTe_2)_x$ ” [25], що дозволяє її рекомендувати в якості робочого елемента термоелектричних пристроїв.

Література

1. Барчий И.Е., Переш Е.Ю., Лазарев В.Б., Ворошилов Ю.В., Ткаченко В.И. Фазовые равновесия в системах $Tl_2Se(Te)-Bi_2Se_3(Te_3)$, $Tl_9Bi-Se(Te)$ и свойства образующихся соединений. // Неорг. материалы. –1988. – Т.24, №11. –С. 1791–1795.
2. Збигли К.Р., Раевский С.Д. Диаграмма состояния системы $Tl_2Se-Bi_2Se_3$ // Неорг. материалы. –1984. –Т.20, №2. –С. 211–214.
3. Бабанлы М.Б., Замани И.С., Азизулла Ахмаджар, Кулиев А.А. Фазовые равновесия и термодинамические свойства системы $Tl_2Se-Bi_2Se_3-Se$ // ЖНХ. –1990. –Т.35, №5. –С. 1285–1289.
4. Бабанлы М.Б., Поповкин Б.А., Замани И.С., Гусейнова Р.Р. Фазовые равновесия в системе $Tl-Bi-Se$ // ЖНХ. –2003. –Т.48, №12. –С. 2091–2096.

5. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Цигика В.В. Фазові рівноваги на квазібінарних перерізах квазіпотрійної системи $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ // Укр. хім. журнал. –2010. –Т.76, №4. – С. 80–84.
6. Войнова Л.Г., Базакуца В.А., Дембовский С.А., Лисовский Л.Г., Сокол Е.П., Канцер Ч.Т. Термоэлектрические параметры тонких слоёв $TlBiS_2, TlBiSe_2, TlBiTe_2$ // Изв. вузов. Физика, – 1971. – Т.14, №5. –С. 154-155.
7. Новоселова А.В., Лазарев В.Б. и др. Физико-химические свойства полупроводников. М.: Наука. –1979. –340 с.
8. Гицу Д.В., Гринчешен Й.Н., Попович Н.С., Чебановский А.В. Физико-химические и электрофизические свойства сплавов разреза $TlSbSe_2-TlBiSe_2$ // Неорган. материалы. –1980. –Т.16, №6. –С. 1111-1112.
9. Wolfing B., Kloc C., Ramirez A., Bucher E. Thermoelectric properties of the compounds Tl_9X-Q_6 (X= antimony, bismuth; Q=selenium, tellurium) // 18th International Conference on Thermoelectrics. Baltimore, MD, USA, 08-09/02/1999. –P.546-549.
10. Переш Є.Ю., Різак В.М., Семрад О.О. Хімія твердого тіла. Частина II. Ужгород: в-во "Закарпаття". –2002. –244 с.
11. Kurosaki K., Kosuga A., Yamanaka S. Thermoelectric properties of $TlBiTe_2$ // Journal of Alloys and Compounds. –2003. –V.351. –P. 279–282.
12. Yamanaka S., Kosuga A., Kurosaki K. Thermoelectric properties of Tl_9BiTe_6 // Journal of Alloys and Compounds. –2003. –V.352. –P. 275–278.
13. Гицу Д.В., Канцер В.Г, Попович Н.С. Тройные узкозонные полупроводники $A^{III}B^V C^{VI}_2$ и их твердые растворы. Кишинев: "Штиинца". – 1986. –308 с.
14. Ман Л.И., Семилетов С.А. О структуре тонких пленок соединения $TlBiSe_2$ // Кристаллография. –1962. –Т.7, №6. –С. 844–849.
15. Khang Hoang and Mahanti S.D. Atomic and electronic structures of thallium-based III-V-VI₂ ternary chalcogenides: Ab initio calculations // Physycal review. –2008.–В.77. –P. 205107: 1-7.
16. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Цигика В.В. Фізико-хімічна взаємодія у квазіпотрійній системі $SnSe_2-TlBiSe_2-Bi_2Se_3$ // Вісник УжНУ. Серія "Хімія". –2009. Вип.21. – С. 6-12.
17. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. Фазовые равновесия в системе $Tl-Pb-Te$ и кристаллическая структура соединений $Tl_4B(IV)X_3$ и $Tl_9B(V)X_6$. // Неорган. материалы. –1988, –Т.24, №6, –С. 1479-1484.
18. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Сабов М.Ю., Глух О.С., Цигика В.В. Температурна залежність теплоємності сполук $TlSb(Bi)Se_2$ і $Tl_9Sb(Bi)Se_6$ // Вісник УжНУ. Серія "Хімія". –2009. Вип.22. –С. 87-91.
19. Оболочник В.А. Селениды. – М.: Металургія. – 1972. –296 с..
20. Берг Л.Г. Введение в термографию. – М.: Наука. –1969. –395 с.
21. Липсон Г., Стипл Г. Интерпретация порошковых рентгенограмм. – М.: Мир. –1972. –384 с.
22. Holland T.J.B., Redfern S.A.T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. // Mineralogical Magazine. –1997. –V.61. –P. 65-77.
23. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M.J. Measurement of Thermal Conductivity by Utilization of the Peltier Effect. // J. of Applied Physics. –1959. –V.30, №9. –P. 1351-1359.
24. Йоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. – М-Л. –1956. –105 с.
25. See, for example Rowe D.M., CRC Handbook of Thermoelectrics, CRC Press, New York. –1995.

OBTAINING AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE SAMPLES $TlBiSe_2$ AND Tl_9BiSe_6

**Kozma A.A., Barchij I.Y., Peresh E.Yu., Betza V.V.,
Solomon A.M., Tsygyka V.V., Sabov M.Yu.**

The work is devoted the determination of the thermoelectric parameters polycrystalline samples of $TlBiSe_2$ and Tl_9BiSe_6 ternary compounds. The thermoelectric properties were investigated in the temperature region 300–600 K using the Harman method. Established, that of the polycrystals Tl_9BiSe_6 are characterize by the high thermoelectric parameters $\alpha_{Tmax}=1630$ mkV/degree, $Z_T=1,53 \times 10^{-3} K^{-1}$.