

УДК 546.683'81'23:(543.572.2+537.322)

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

## ОСОБЛИВОСТІ УТВОРЕННЯ ТА ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІВ СПОЛУКИ $Tl_2SnSe_3$

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

Монокристали  $Tl_2SnSe_3$ , завдяки високим показникам коефіцієнта термо-ЕРС, відноситься до перспективних термоелектриків [1, 2]. Зазначена сполука утворюється на двох квазібінарних перерізах  $Tl_2Se-SnSe_2$  [3] та  $TlSe-SnSe$  [4, 5]. Механізм її утворення із бінарних сполук  $Tl_2Se$  і  $SnSe_2$  досліджено в [6].

Метою даної роботи було встановлення особливостей утворення  $Tl_2SnSe_3$  у процесі взаємодії  $TlSe$  з  $SnSe$ , а також дослідження термоелектричних властивостей полікристалів цієї сполуки.

Згідно з даними [4], у квазібінарній системі  $TlSe-SnSe$  існують дві проміжні сполуки –  $Tl_2SnSe_3$ , що плавиться конгруентно при 732 К, і  $TlSnSe_2$ , яка утворюється за перитектичною реакцією при 670 К у результаті взаємодії розплаву з високотемпературною модифікацією  $SnSe$  (рис. 1).

З метою оптимізації технологічних умов синтезу перспективного термоелектрика  $Tl_2SnSe_3$  досліджено процес його утворення в неізотермічних умовах.

Вихідними компонентами слугували бінарні  $TlSe$  і  $SnSe$ , які синтезували з елементарних речовин наступного ступеня чистоти: талій марки ТІ-000, станум ОВЧ-000, селен ос.ч.17–3. Ідентифікацію бінарних продуктів взаємодії здійснювали методами диференційного термічного (ДТА) і рентгенівського фазового (РФА) аналізів. ДТА здійснювали за методикою [7], температуру реєстрували хромель-алюмелевою термопарою з точністю  $\pm 5$  К. РФА проводили методом порошку на

дифрактометрі ДРОН-4.07 (CuK $\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр,  $\lambda=0.1542$  нм) [8]. Індексуювання порошкограм здійснювали за допомогою програми POWDERCELL 2.4 [9].

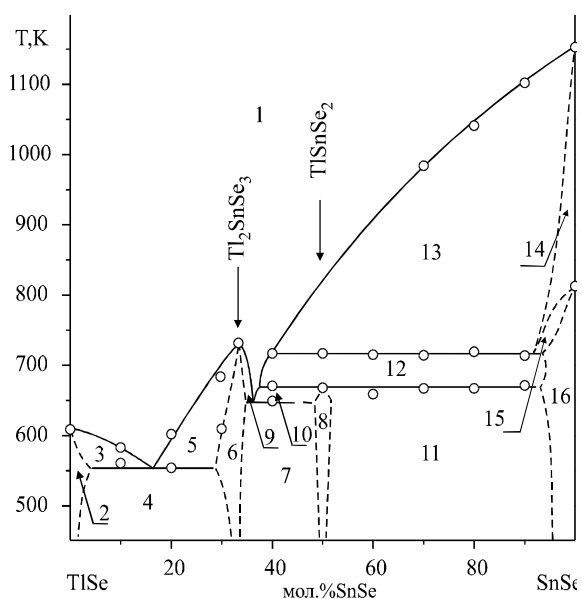
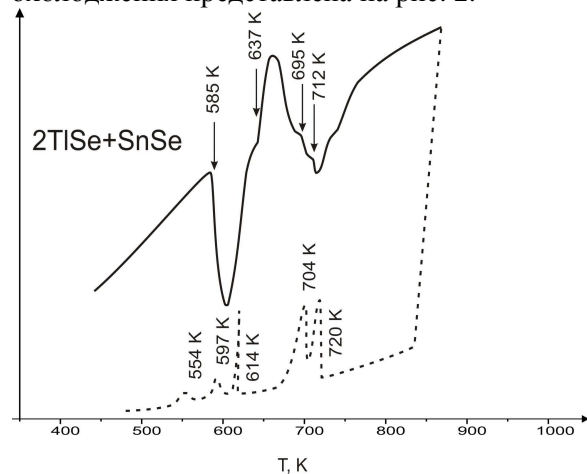


Рис. 1. Діаграма стану системи  $TlSe-SnSe$  [4].

Процес взаємодії  $TlSe$  з  $SnSe$  у мольному співвідношенні 2:1 ( $2TlSe+SnSe=Tl_2SnSe_3$ ) вивчали в неізотермічних умовах експерименту методом ДТА. Бінарні селеніди подрібнювали в порошок (розміром до 40 мкм) і ретельно перемішували у необхідному стехіометричному співвідношенні. Суміш поміщали у кварцові контейнери Степанова, які вакуумували до 0.13 Па. Швидкість нагрівання реакційної суміші складала

~0.2 град/с. Термограма процесу нагрівання-охладження представлена на рис. 2.



**Рис. 2.** Термограма процесу взаємодії  $2\text{TlSe}+\text{SnSe}$ , де суцільна лінія – крива нагрівання, а пунктирна – охолодження.

Як бачимо, одержана термограма характеризується низкою ефектів: трьома ендотермічними при 585, 695, 712 K і одним екзотермічним при 637 K (процес нагрівання), а також п'ятьма екзотермічними при 720, 704, 614, 597, 554 K, які спостерігаються у процесі охолодження зразка. Єдиний екзотермічний ефект (637 K) на кривій нагрівання пояснюється початком активної взаємодії компонентів після плавлення  $\text{TlSe}$  ( $T_{\text{пл}}=603$  K [10]). Результатом зазначеної реакції, найбільш ймовірно, є утворення значних кількостей тернарної сполуки  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ . При цьому інший тернарний селенід  $\text{TlSnSe}_2$ , який також реалізується у системі  $\text{TlSe}-\text{SnSe}$  [4], утворюється у незначних кількостях. Останнє аргументується декількома факторами. По-перше, згідно з емпіричною кореляцією Ф.М. д'Орлема [11], першою, здебільшого, реалізується сполука збагачена найбільш легкоплавким компонентом, тобто  $\text{TlSe}$ , адже  $T_{\text{пл}}(\text{SnSe})=1153$  K [12]. По-друге, згідно з даними [4],  $\text{TlSnSe}_2$  утворюється за перитектичною реакцією при 668 K у результаті взаємодії розплаву з  $\text{SnSe}$ . Як видно із рис. 2, при утворенні  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  розплав  $\text{TlSe}$  майже повністю виснажений, що підтверджується двома наступними ефектами при 695 і 712 K, які близькі до температур плавлення ( $T_{\text{пл}}(\text{Tl}_2\text{SnSe}_3)=732$  K [3, 4]) та виявленого у роботах [3, 13-14]

поліморфізму  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  при 710 K. Дещо занижені значення наведених температур пояснюються неповним утворенням індивідуального  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ . Натомість зразок представляє собою композицію, що складається з розплаву, твердих розчинів на основі  $\text{TlSe}$  і  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ , твердого  $\text{SnSe}$  та, ймовірно, незначного вмісту  $\text{TlSnSe}_2$ . Ознак наявності останнього, за даними ДТА, не виявлено, бо при подальшому нагріванні нових ефектів не зафіксовано. Крива охолодження (рис. 2) підтверджує наведені припущення. Перші ефекти спостерігаються при 720 і 704 K, що відповідають плавленню та поліморфізму  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  і свідчать про деяке збільшення кількості останнього. Ефекти при 614 та 597 K можна пояснити початковим процесом кристалізації надлишку твердих розчинів на основі  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  і  $\text{TlSe}$ , який обмежується евтектичним перетворенням при 554 K (рис. 1). Повторний ДТА даного зразка характеризувався відсутністю екзотермічного ефекту на кривій нагрівання, що свідчило про зменшення активності проходження хімічних перетворень. Температури ефектів плавлення та поліморфізму  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  спостерігалися дещо вище, але не досягали значень, наведених у літературі [3, 13-14]. Таким чином, синтез індивідуальної сполуки  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  при сплавленні вихідних компонентів протягом декількох хвилин, як це показано у роботі [15], відбувається не в повній мірі. Отже, утворення кінцевого продукту потребує більших енергетичних затрат.

Із результатів дослідження термоелектричних властивостей монокристалів сполуки  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  [2, 3, 16] видно, що на величини отриманих показників суттєво впливають технологічні особливості одержання відповідних матеріалів. Це, на перший погляд, може сприйматися як протиріччя в отримуваних величинах. Однак відхилення у значеннях електро- та теплофізичних показників зразків, які одержувались різними способами, є цілком закономірним [17]. Враховуючи, що термоелектричні показники полікристалів можна змінювати у ширших інтервалах, ніж аналогічних монокристалів [17], виник інтерес до вивчення відповідних властивостей полікристалічних зразків тернарного селеніду  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ .

Для реалізації поставленої задачі синтезували полікристалічні зразки сполуки  $Tl_2SnSe_3$ . Зазначений тернарний селенід одержували сплавленням у вакуумованих до 0.13 Па кварцових ампулах стехіометричних кількостей вихідних бінарних селенідів. Максимальна температура синтезу складала 1200 К (витримка 24 години), гомогенізацію здійснювали при температурі 423 К протягом 75 годин. Ідентифікацію тернарної сполуки проводили методами ДТА та РФА. Одержані результати добре узгодилися з літературними даними [3, 13, 14, 18].

Термоелектричні властивості досліджували методом Хармана [19, 20] в температурному інтервалі 300–600 К на

полікристалічних зразках циліндричної форми ( $d=9$  мм,  $l=4-5$  мм). Зразки готували із синтезованої тернарної сполуки, яку 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 брикети додатково відпалювали у вакуумованих кварцових ампулах при 423 К протягом 3 годин.

Максимальні показники коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ) та термоелектричної добротності ( $Z_T$ ) полікристалів  $Tl_2SnSe_3$ , а також аналогічних за складом монокристалів [2, 3, 16], представлені в таблиці 1.

**Таблиця 1.** Порівняння термоелектричних параметрів різних зразків сполуки  $Tl_2SnSe_3$  (у середньотемпературному інтервалі)

Матеріал	Габітус зразка	Тип провідності	$\alpha_{max}$ , мкВ/К	$Z_{Tmax} \times 10^{-4}$ , $K^{-1}$
$Tl_2SnSe_3$ [дана робота]	полікристали	n	300–1000	3.6
$Tl_2SnSe_3$ [2, 16]	монокристал	n	316	1.0
$Tl_2SnSe_3$ [3]	монокристал	p	456	–

Як видно із таблиці, полікристалічні зразки тернарного селеніду  $Tl_2SnSe_3$  за величинами коефіцієнта термо-ЕРС і термоелектричної добротності переважають відповідні монокристали. Наведені результати можна пояснити наступним чином. Полікристалічні зразки складаються з великої кількості дрібних кристалітів, які сильніше розсіюють носії струму (електрони) та тепла (фонони), ніж однорідні монокристали. В результаті, деяке зниження електропровідності ( $\sigma$ ) компенсується збільшенням протилежної за фізичним змістом величини коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ), як це показано в [21], а розсіювання фононів сприяє зниженню загальної теплопровідності ( $\chi$ ). Підвищення величини  $\alpha$  і зниження  $\chi$  призводять до пропорційного зростання термоелектричної добротності ( $Z_T$ ). Оскільки, остання вираховується із виразу  $Z_T = \alpha^2 \sigma / \chi$  [21].

У підсумку можна зробити такі висновки: синтез індивідуальної сполуки  $Tl_2SnSe_3$  потребує витримку реагентів при максимальній температурі не менше однієї доби; полікристалічні зразки  $Tl_2SnSe_3$

виявилися більш ефективними термоелектриками, ніж відповідні монокристали.

#### Список використаних джерел

1. Малаховська Т.О., Глух О.С., Сабов М.Ю. та ін. Термоелектричні властивості монокристалів сполук  $Tl_4SnS_4(Se_4)$  та  $Tl_2SnS_3(Se_3)$  // Укр. хім. журн. – 2009. – т. 75, № 5. – С. 25-27.
2. Akinocho G.M.M. Étude structurale et proprietes optoelectriques de quelques composés du système ternaire: tallium–étain–selenium: these ... docteur de troisieme cycle: Chimie minérale. – Abidjan, 1990. – P. 91.
3. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. Фазовые равновесия и свойства соединений в системах  $Tl_2S(Se)-SnS_2(Se_2)$  // Журн. неорг. химии. – 1985. – т. 30, № 6. – С. 1502-1506.
4. Малаховська-Росоха Т.О., Сабов М.Ю., Барчий І.Є., Переш Є.Ю. Фазові рівноваги на квазібінарних перерізах системи  $TlSe-SnSe-Se$  // Наук. вісник Ужгородського у-ту. Сер. «Хімія». – 2010. – Вип. 23.– С. 26–28.
5. Барчий І.Є., Малаховская-Росоха Т.А., Сабов М.Ю., Филеп М.Й., Переш Е.Ю. Физико-химическое взаимодействие в квазитройной

- системе  $\text{TlSe-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-Se}$  // Журн. неорг. химии. – 2013. – т. 58, № 1. – С. 92–95.
6. Глух О.С., Сабов М.Ю., Барчій І.Є. Механізм утворення потрійних сполук у системі  $\text{Tl}_2\text{Se-SnSe}_2$  // Укр. хім. журн. – 2010. – т. 76, № 6. – С. 81–84.
7. Егунов В.П. Введение в термический анализ. – Самара: СамВен, 1996. – 270 с.
8. Ковба Л.М. Рентгенография в неорганической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1991. – 256 с.
9. Nolze G., Kraus W. POWDERCELL 2.0 for Windows // Powder Diffr. – 1998. – V. 13, № 4. – P. 255-259.
10. Васильев В.П. Термодинамические свойства и фазовые диаграммы некоторых полупроводниковых и металлических систем: / Автореф. дисс. ... доктора хим. наук: 02.00.04. – М.: Моск. гос. ун-т им. М.В. Ломоносова, 2007. – 50 с.
11. d'Heurle F.M. Interface reactions with formation of a solid phase on a solid substrate: A short overview. // Mater. Sci. Forum. – 1994. – V. 155–156. – P. 1–14.
12. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: в 3 Т. / Под общ. ред. Н.П. Лякишева. – М.: Машиностроение, Т.1. – 1986. – 991 с.; Т.3: кн. 2. – 2000. – 448 с.
13. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю., Соломон А.М., Цигика В.В. Система  $\text{SnSe}_2\text{-Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-TlBiSe}_2$  // Укр. хім. журн. – 2010. – т. 76, № 12. – С. 76–80.
14. Kozma A.A., Barchij I.E., Peresh E.Yu. Phase relation in the  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3\text{-Tl}_4\text{SnSe}_4\text{-TlBiSe}_2$  quasiternary system // Chem. Met. Alloys. – 2011. – V. 4, № 1-2. – P. 94-97.
15. Mucha I., Wiglusz K., Sztuba Z., Gaweł W. Solid-liquid equilibria in the quasi-binary thallium (I) selenide-tin (IV) selenide system // Calphad. – 2009. – V. 33, № 3. – P. 545-549.
16. Глух О.С. Фазові рівноваги та властивості проміжних сполук у системі  $\text{Tl}_2\text{Se-GeSe}_2\text{-SnSe}_2$  / Автореф. дис. ... канд. хім. наук: 02.00.01. – Ужгород: УжНУ, 2007. – 19 с.
17. Гольцман Б.М., Саркисян В.Ш., Стильбанс Л.С., Шлыков В.В. Исследование влияния пор и границ зерен на электропроводность и теплопроводность термоэлектрических материалов // Изв. АН СССР. Неорг. матер. – 1969. – т. 5, № 2. – С. 283-286.
18. Jaulmes S., Houenou P. Structure cristalline du seleniure d'etain (IV) et de thallium (I):  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  // Mater. Res. Bull. – 1980. – V. 15, № 7. – P. 911-915.
19. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M.J. Measurement of thermal conductivity by utilization of the Peltier effect // J. Appl. Phys. – 1959. – V. 30, № 9. – P. 1351-1359.
20. Голдсמיד Х.Д. Эксперименты по непосредственному измерению термоэлектрической добротности // Термоэлектричество. – 2006. – № 1. – С. 5-15.
21. Дмитриев А.В., Звягин И.П. Современные тенденции развития физики термоэлектрических материалов // Успехи физ. наук. – 2010. – т. 180, № 8. – С. 821-838.

Стаття надійшла до редакції: 22.05.2013

## FEATURES OF FORMATION AND THERMOELECTRIC PROPERTIES OF THE POLYCRYSTALLINE SAMPLES OF THE TERNARY COMPOUND $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$

Kozma A.A., Kun H.V., Malakhovska T.O.,  
Barchiy I.E., Peresh E.Yu., Sabov M.Yu., Rubey L.I.

The process of formation has been studied for the intermediate compound  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  in the  $\text{TlSe-SnSe}$  quasibinary system. The polycrystalline samples have been obtained for the ternary compound  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ; and the thermoelectric properties of the samples have been examined. It is established, that the massive polycrystalline samples of  $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$  has n-type of conductivity, have high the Seebeck coefficient  $\alpha$  and have high the thermoelectric performance  $Z_T$ , than his single crystals.