

УДК (546.22/.24+546.19+546.86/.87):537.323

Козьма А.А., к.х.н., с.н.с.; Переш Є.Ю., д.х.н., проф.; Барчій І.Є., д.х.н., проф.;
 Сабов М.Ю., к.х.н., доц.; Габорець Н.Й., к.х.н., с.н.с.; Кун Г.В., к.х.н., доц.

ПРО ВЗАЄМОЗВ'ЯЗОК ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ БІНАРНИХ ХАЛЬКОГЕНІДІВ ПІДГРУПИ АРСЕНУ З ЕЛЕМЕНТАРНИМИ ВИХІДНИМИ КОМПОНЕНТАМИ

*Кафедра неорганічної хімії, НДІ Фізики і хімії твердого тіла,
 ДВНЗ «Ужгородський національний університет», вул. Підгірна 46, 88000, Ужгород
 e-mail: Anton_Kozma@yahoo.com*

Бінарні халькогеніди підгрупи Арсену E_2X_3 (де E – As, Sb, Bi, а X – S, Se, Te) Періодичної системи елементів Д.І. Менделєєва [1] належать до різнопланових функціональних матеріалів, які широко використовуються у техніці. Зокрема, зразки As_2X_3 застосовуються в перемикачах і запам'ятовуючих пристроях [2], а $Sb_2(Bi)_2X_3$ відносяться до ефективних термоелектричних перетворювачів енергії [3-5]. Вони детально описані та представлені в багатьох літературних джерелах. Не дивлячись на це, особливості взаємозв'язку між властивостями зазначених сполук та елементарними компонентами, які входять до їх складу, описані недостатньо, а для багатьох взагалі відсутні. З огляду на те, що такі відомості могли б слугувати надійною основою для пояснення відомих та прогнозування ще не вивчених параметрів нових матеріалів, нами зроблена спроба аналізу показників відомих халькогенідів складу E_2X_3 та їх елементарних складових, виявлення закономірностей у властивостях при переході від простих речовин до складних бінарних сполук і, як наслідок, прогнозування деяких термоелектричних параметрів, значення яких відсутні в літературі.

Термоелектрики – це речовини, за допомогою яких здійснюється перетворення електрики в холод або тепла в електроенергію. Кількісною мірою оцінки ефективності такого енергоперетворення слугує термоелектрична добротність Z_T , яка визначається із виразу (1) і вимірюється в K^{-1} :

$$Z_T = \frac{\alpha_T^2 \times \sigma}{\chi} = \frac{P}{\chi} \quad (1),$$

де α_T – коефіцієнт термо-ЕРС, В/К; σ – питома електропровідність, См/м; χ – питома теплопровідність, Вт/(м×К), добуток $\alpha_T^2 \times \sigma$ інколи позначається як P і називається фактором термоелектричної потужності або коефіцієнтом термоелектричної ефективності та вимірюється у Вт/(м×К²) [3, 6, 7].

У табл. 1 наведено літературні значення перерахованих вище показників для елементарних компонентів підгруп Арсену та Сульфуру, а також утворених ними бінарних халькогенідів. Зауважимо, що більшість величин отримано на полікристалічних зразках. Такі матеріали, на відміну від монокристалів, простіше одержувати і, як наслідок, вони детальніше досліджені. При наявності декількох значень однієї величини для певного матеріалу, брали середнє та посилалися на відповідний довідник, у якому зібрано результати низки різних наукових праць. В інших випадках робили посилання на оригінальну роботу.

Як видно із табл. 1, чимало електро- та теплофізичних показників представлених компонентів залишаються невідомими. Із необхідних 75 величин у літературних джерелах виявлено тільки 39. Двадцять два значення P і Z_T розраховували за виразом (1). Решту параметрів прогнозували, виходячи із загальних закономірностей у зміні властивостей в однотипних рядах зразків. З цією метою компоненти групували за спільними ознаками та аналізували їх особливості.

Таблиця 1. Термоелектричні параметри елементарних компонентів підгруп Арсену та Сульфуру, а також утворених ними бінарних халькогенідів (при кімнатній температурі згідно з даними [8-17])

Компонент	$\alpha_T \times 10^{-6}$, В/К	σ , См/м	P^* , Вт/(м \times К 2)	χ , Вт/(м \times К)	Z_T^* , К $^{-1}$
As	–	$3,58 \times 10^6$ [8]	–	50 [8]	–
Sb	+39 [9] **	$2,39 \times 10^6$ [8]	$36,35 \times 10^{-4}$	24 [8]	$0,15 \times 10^{-3}$
Bi	–75 [9] **	$8,47 \times 10^5$ [8]	$47,64 \times 10^{-4}$	7,9 [8]	$0,60 \times 10^{-3}$
S	–	5×10^{-17} [10]	–	0,27 [8]	–
Se	+1000 [9, 10]	8 [10]	$0,08 \times 10^{-4}$	4,5 [8]	$0,17 \times 10^{-5}$
Te	+400 [10]	326 [10]	$0,52 \times 10^{-4}$	3,4 [8]	$0,15 \times 10^{-4}$
As $_2$ S $_3$	–	10^{-16} [11]	–	–	–
As $_2$ Se $_3$	–	10^{-11} [10]	–	–	–
As $_2$ Te $_3$	+260; –230 [12]	$3,30 \times 10^4$ [12]	$22,31 \times 10^{-4}$; $17,46 \times 10^{-4}$	2,51 [12]	$0,89 \times 10^{-3}$; $0,70 \times 10^{-3}$
Sb $_2$ S $_3$	+1000 [13]	10^{-8} [14]	10^{-14}	2,06 [15]	$0,49 \times 10^{-14}$
Sb $_2$ Se $_3$	+1200 [10]	10^{-4} [10]	$1,44 \times 10^{-10}$	1,26 [10]	$0,11 \times 10^{-9}$
Sb $_2$ Te $_3$	+85 [10]	$2,86 \times 10^5$ [10]	$20,66 \times 10^{-4}$	5,03 [16]	$0,41 \times 10^{-3}$
Bi $_2$ S $_3$	–775 [10]	$1,28 \times 10^2$ [10]	$0,77 \times 10^{-4}$	1,84 [10]	$0,04 \times 10^{-3}$
Bi $_2$ Se $_3$	–75 [10]	$1,82 \times 10^5$ [10]	$10,24 \times 10^{-4}$	1,55 [16]	$0,66 \times 10^{-3}$
Bi $_2$ Te $_3$	± 180 [17]	$2,80 \times 10^5$ [16]	$90,72 \times 10^{-4}$	1,93 [16]	$4,70 \times 10^{-3}$

Примітка. * – розрахункові значення, одержані із виразу (1);

** – середні значення між рядами Юсті та Мейснера [9].

Однокомпонентні зразки підгрупи Арсену. В ряді As \rightarrow Sb \rightarrow Bi спостерігається пониження електропровідності (табл. 1). Це суперечить класичним уявленням, адже у групах Періодичної системи елементів із зростанням атомної маси елементів металічні властивості повинні посилюватися [1, 9]. Коефіцієнт термо-ЕРС зростає зі зменшенням σ , що підтверджує традиційні уявлення [9]. При цьому зниження провідності призводить до підвищення абсолютних величин α_T , що пояснюється наступним. Якщо кінці зразка знаходяться при різних температурах, то носії струму з гарячої частини інтенсивніше

дифундують до холодної, ніж з холодної кінця до гарячого. У результаті на холодному кінці виникає негативний, а на гарячому – некомпенсований позитивний заряд. Це обумовлює появу об'ємної термо-ЕРС. Якщо концентрація носіїв струму велика, то їх потоки з холодної та гарячої кінців зразка відрізняються у незначній мірі й термо-ЕРС низька. Як приклад, метали мають значну концентрацію носіїв та спричинену цим високу електропровідність ($\sigma > 10^5$ См/м), що призводить до невисокої термо-ЕРС ($\alpha_T < 100$ мкВ/К) [7, 9].

Не дивлячись на наведені складні електрофізичні процеси, нами зроблена спроба надання приблизної оцінки α_T для As.

Виходячи з табл. 1, підвищення електропровідності стибію порівняно з бісмутом у 2,82 разів призводить до пониження його коефіцієнта термо-ЕРС на 48 % (з 75 для Ві до 39 мкВ/К для Sb). За аналогією, підвищення електропровідності арсену порівняно з стибієм у 1,50 разів

повинно би супроводжуватися менш відчутним пониженням величини коефіцієнта термо-ЕРС для As. Складаючи пропорцію $2,82 / 48 \% = 1,5 / x \%$, одержуємо $x = 25,5 \%$. Отже, $\alpha_T(\text{As}) = 39 \times 0,745 = 29$ (мкВ/К). Використовуючи прогнозоване значення $\alpha_T(\text{As})$, а також відомі величини σ і χ (табл. 1) здійснено розрахунки параметрів P та Z_T для цього матеріалу (табл. 2).

Таблиця 2. Прогнозовані властивості арсену та сірки (при кімнатній температурі)

Компонент	$\alpha_T \times 10^{-6}$, В/К	σ , См/м	P , Вт/(м \times К 2)	χ , Вт/(м \times К)	Z_T , К $^{-1}$
As	29	–	$30,11 \times 10^{-4}$	–	$0,06 \times 10^{-3}$
S	~ 7700	–	$0,30 \times 10^{-20}$	–	$0,01 \times 10^{-18}$

Зауважимо, що в ряді As→Sb→Ві зниження σ компенсується підвищенням α_T , що призводить до зростання P і Z_T . Значне покращення термоелектричної добротності супроводжується також відчутним пониженням теплопровідності в зазначеному ряді (табл. 1-2).

Аналізуючи χ , спостерігаємо наступне. Згідно з [9], збільшення маси атомів призводить до сповільнення їх коливання та зниження передачі теплової енергії (теплопровідності). Порівнюючи атомні маси елементів у ряді As→Sb→Ві бачимо, що підвищення маси стибію порівняно з Арсеном на 61 % (122 та 75 атомних одиниць маси (а. о. м.) відповідно [1]) призводить до пониження його теплопровідності на 48 % (з 50 до 24 Вт/(м \times К) (табл. 1)). Подібне підвищення атомної маси Бісму порівняно зі стибієм на 58 % (209 та 122 а. о. м. відповідно [1]) мало б супроводжуватися зниженням його теплопровідності на 45 % та досягати значення 11 Вт/(м \times К). Експериментальне значення, за даними [8], дещо нижче – 7,9 Вт/(м \times К), проте використаний підхід, у межах наявної похибки, можна вважати цілком задовільним.

Однокомпонентні зразки підгрупи Сульфуру. В зазначеній підгрупі елементів при підвищенні атомної маси спостерігається збільшення електропровідності (табл. 1), на відміну від розглянутої вище підгрупи Арсену. Елементарна сірка суттєво відрізняється за електро- та теплопровідністю від селену та телуру. Якщо при переході від

Se до Те відбувається закономірне зниження χ , що узгоджується з класичними уявленнями [9], то для S спостерігається аномальне зменшення теплопровідності (табл. 1).

У зв'язку з відсутністю для сірки значень коефіцієнта термо-ЕРС намагалися його спрогнозувати, спираючись на параметри аналогів та взаємозалежності α_T і σ [7]. При переході від телуру до селену електропровідність зменшується в 41 раз, а коефіцієнт термо-ЕРС зростає на 600 мкВ/К (табл. 1). Припустимо, що при переході від Se до S кожне зниження σ у 41 раз може приводити до наростання α_T на 600 одиниць. Враховуючи низьку провідність сірки [10], оціночне значення її коефіцієнта термо-ЕРС може складати $\sim 7700 \times 10^{-6}$ В/К. Решта параметрів, розрахована за виразом (1), представлена в табл. 2.

Бінарні халькогеніди підгрупи Арсену. Як видно з табл. 1 найменш дослідженими є сполуки As $_2$ S $_3$ і As $_2$ Se $_3$. Не дивлячись на це, для підгрупи в цілому можна виявити певні закономірності. Від As $_2$ S $_3$ до Ві $_2$ Te $_3$ електропровідність зростає. Причому найнижчі величини σ мають сульфід, а найвищі – телуриди. Різниця між мінімальним та максимальним значеннями складає 21 порядок. Зауважимо, що досить несподіваною є дещо вища провідність Sb $_2$ Te $_3$ порівняно з Ві $_2$ Te $_3$.

Коефіцієнт термо-ЕРС та теплопровідність змінюються не так однозначно, як електропровідність. Максимальні значення α_T , згідно з

класичними уявленнями [7, 9], мають бути для зразка з найменшою σ . Натомість, за експериментальними даними (табл. 1), найвище абсолютне значення коефіцієнта термо-ЕРС спостерігається для Sb_2Se_3 . Найнижчі показники α_T у Bi_2Se_3 , хоча мали би бути у Sb_2Te_3 і Bi_2Te_3 . Стосовно теплопровідності відзначимо більш суттєві відмінності між очікуваними параметрами та експериментом. Зокрема, при переходах $\text{Sb}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{Se}_3$ та $\text{Bi}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Se}_3$ χ закономірно понижується, а в напрямках $\text{Sb}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{Sb}_2\text{Te}_3$ та $\text{Bi}_2\text{Se}_3 \rightarrow \text{Bi}_2\text{Te}_3$ аномально зростає. Це можна пояснити підвищенням електронної складової теплопровідності [9], адже телуриди мають значно вищу σ порівняно з іншими халькогенідними аналогами. Найвищі значення термоелектричної потужності та термоелектричної добротності цілком очікувано спостерігаються у телуридах. Серед наведених матеріалів найбільш ефективним термоелектриком при кімнатній температурі є Bi_2Te_3 .

Підсумовуючи наведене вище відмітимо, що прогнозування властивостей бінарних сполук більш ускладнене, що, мабуть, пов'язане з наявністю в їх складі різнотипних елементів, які сильно відрізняються між собою за термоелектричними показниками. Закономірності, які виявлено для простих речовин, не будуть спрацьовувати для

складних. У зв'язку з цим, певний інтерес представляло порівняння властивостей бінарних сполук та формуючих їх елементарних компонентів. З цією метою використовували метод Неймана-Коппа [18], який застосовується при оцінці деяких властивостей складних матеріалів. У літературі не виявлено прикладів використання цього методу при поясненні або прогнозуванні термоелектричних властивостей, що обумовило проведення аналізу можливостей його використання для прогнозування відповідних параметрів бінарних халькогенідів підгрупи Арсену. Крім того, подібні дослідження також важливі з точки зору прогнозування властивостей інших бінарних або складніших сполук.

Згідно з підходом Неймана-Коппа, властивості сполуки E_2X_3 (де E – As, Sb, Bi, а X – S, Se, Te) можна розглядати як результуючу від параметрів взаємодіючих компонентів. Тобто, певний параметр Ω буде розраховуватись як

$$\Omega(E_2X_3) = (2 \times \Omega(E) + 3 \times \Omega(X)) / (2 + 3) \quad (2),$$

де Ω – α_T , σ , P , χ , Z_T .

Отримані розрахункові значення наведено в табл. 3.

Таблиця 3. Розраховані за методом Неймана-Коппа значення термоелектричних властивостей бінарних халькогенідів підгрупи Арсену

Компонент	$\alpha_T \times 10^{-6}$, В/К	σ , См/м	χ , Вт/(м×К)	Z_T, K^{-1}	
				(1)	(2)
As_2S_3	4632	$1,43 \times 10^6$ *	20,2	–	$0,02 \times 10^{-3}$
As_2Se_3	612		22,7	–	$0,03 \times 10^{-3}$
As_2Te_3	252		22,0	$4,13 \times 10^{-3}$	*
Sb_2S_3	*	*	9,76	*	–
Sb_2Se_3	616	*	12,3	*	–
Sb_2Te_3	*	$9,56 \times 10^5$	11,64	*	$0,07 \times 10^{-3}$
Bi_2S_3	*	*	4,9	*	$0,24 \times 10^{-3}$
Bi_2Se_3	*	$3,39 \times 10^5$	7,44	*	
Bi_2Te_3	312	$3,39 \times 10^5$	6,78	$4,87 \times 10^{-3}$	

Примітка. * – похибка визначення перевищує 100 % для α_T , три порядки для σ і знаходиться у межах одного порядку для Z_T ;

Z_T (1) розраховували за виразом (1), використовуючи прогнозовані параметри з табл. 3, а Z_T (2) визначали за виразом (2), беручи добротність вихідних компонентів із табл. 1-2;

“–” – позначено величини значної сумнівності;

жирним шрифтом виділено параметри, які добре узгоджуються з експериментом (табл. 1).

Як видно із представлених даних, точність використаного методу невисока. Зауважимо, що для телуридів він дає непогані результати. Зокрема, для As_2Te_3 з високою точністю визначено коефіцієнт термо-ЕРС. Також практично співпала розрахункова величина Z_T з літературним значенням (табл. 1) для Bi_2Te_3 . Відмітимо, що для трьох зразків Sb_2Te_3 , Bi_2Se_3 і Bi_2Te_3 метод Неймана-Коппа дозволяє визначати електропровідність з точністю до одного порядку. Враховуючи значну складність прогнозування зазначеного параметру (через його велику чутливість до різних факторів та зміну в широких межах [2]), даний результат можна вважати задовільним.

Наведені результати можна пояснити наступним. Скоріше за все, метод Неймана-Коппа застосований у випадках, коли бінарна сполука сформована подібними за властивостями елементами. Саме тому найвищу точність визначення властивостей спостерігали для телуридів. У складі останніх, крім атомів металу, наявний телур, який, на відміну від Se і S, має досить сильно виражені металічні властивості [1]. Єдиним винятком виявився Bi_2Se_3 , у якого, очевидно, ступінь металічності також є великим, і за цією ознакою він подібний до телуридів. Стосовно решти розглянутих селенідів та сульфідів метод дає досить великі похибки для величин прогнозованих параметрів. Отже, розробка способу прогнозування їх значень потребує принципово іншого підходу, який міг би враховувати особливості вихідних компонентів, які сильно відрізняються за властивостями.

На завершення відзначимо, що представлені оглядові результати неоднозначні. Це пояснюється багатьма факторами. Зокрема, на властивості зразків суттєво впливають технологічні особливості їх одержання [19]: температурні режими відпалу, ступінь подрібнення кристалітів, величина тиску при їх пресуванні, мікро- чи нанодомішки, часткове окиснення та ін. Термоелектричні параметри в значній мірі чутливі до подібних впливів. Тим не менше, спроби розробки нових або адаптації вже відомих способів прогнозування властивостей перспективних для практичного застосування зразків є важливими для

подальшого розвитку неорганічного матеріалознавства.

Список використаних джерел

1. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 томах. Пер. с англ. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2008. Т.1. С. 607, Т.2. С. 670.
2. Смит Р. Полупроводники. М.: Мир, 1982. С. 560.
3. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства: Справочник. К.: Наукова думка, 1979. С. 768.
4. Патент на винахід № 98368. Термоелектричний матеріал на основі евтектичного композиту системи $SnSe_2$ - Bi_2Se_3 . Козьма А.А., Барчій І.С., Переш С.Ю., Сабов М.Ю., Беца В.В., Цигика В.В. Опубліковано бюлетень №9 від 10.05.2012 р.
5. Zhen-Hua Ge, Bo-Ping Zhang, Peng-Peng Shang and Jing-Feng Li. *J. Mater. Chem.* 2011, 21, 9194.
6. Шевельков А.В. *Успехи химии.* 2008, 77(1), 3-21.
7. Дмитриев А.В., Звягин И.П. *Успехи физ. наук.* 2010, 180(8), 821-838.
8. Физические величины: Справочник. Под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. С. 1232.
9. Йоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. М.-Л., 1956. С. 105.
10. Физико-химические свойства полупроводниковых веществ. Справочник. Отв. ред. А.В. Новоселова, В.Б. Лазарев. М.: Наука, 1979. С. 370.
11. Дембовский С.А. *Изв. АН СССР. Неорг. Матер.* 1969, 5(3), 463.
12. Harman T.C., Paris V., Miller S.F., Goering H.L. *J. Phys. Chem. Solids.* 1957, 2(3), 181.
13. Black J., Conwell E.M., Seigle L., Spencer C.W. *J. Phys. Chem. Solids.* 1957, 2(3), 240.
14. Карпус А.О., Микалькевичус М.П. *Лит. физ. сб.* 1962, 2(1-2), 151.
15. Абдуллаев Г.Б., Башшалиев А.А., Алиев С.А. и др. *Изв. АН АзССР. Сер. физ.-мат. и техн. наук.* 1961, 5, 55.
16. Гольцман Б.М., Кудинов В.А., Смирнов И.А. Полупроводниковые термоэлектрические материалы на основе Bi_2Te_3 . М.: Наука, 1972. С. 320.
17. Крестовников А.Н., Романцев Л.А., Куликова Г.А. и др. *Термоэлектрические материалы: Сб. науч. трудов.* 1971, 3-14.
18. Морачевский А.Г., Сладков И.Б. Термодинамические расчеты в металлургии. Справ. изд. М.: Металлургия, 1985. С. 136.
19. Гольцман Б.М., Саркисян В.Ш., Сильбанс Л.С., Шлык В.В. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.* 1969, 5(2), 283-286.

Стаття надійшла до редакції: 10.06.2014.

**INFLUENCE OF THERMOELECTRIC PROPERTIES
THE BINARY CHALCOGENIDES OF A SUBGROUP ARSENIUM WITH
ELEMENTARY SOURCE COMPONENTS**

Kozma A.A., Peresh E.Yu., Barchiy I.E., Sabov M.Yu., Haborets N.J., Kun H.V.

The analysis of the literary data concerning thermoelectric properties the binary chalcogenides of a the subgroup arsenium E_2X_3 (where E – As, Sb, Bi, and X – S, Se, Te) and the source elementary components is searched also. Outgoing from properties of analogs an As and S, the ways of a rating of values Seebeck coefficient α_T are offered for elementary arsenium and sulfur. For these materials are provided the predicted of value thermoelectric performance Z_T at a room temperature. Is established, that for some binary tellurides, and also Bi_2Se_3 , the method of a von Neumann-Kopp allows satisfactorily to forecast values of the electrical conductivity and the thermoelectric performance Z_T .