

**О. Ю. Хижун** – доктор фізико-математичних наук, професор кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки;  
**Ж. І. Милян** – молодший науковий співробітник НДІ ФХТТ Ужгородського національного університету;  
**С. В. Воронюк** – інженер кафедри фізики твердого тіла Волинського національного університету імені Лесі Українки

## Деякі термоелектричні властивості тетрарних шпінелей $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$ ( $\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ )

*Роботу виконано на кафедрі фізики твердого тіла  
ВНУ ім. Лесі Українки*

У роботі досліджено окремі електричні та термоелектричні властивості маловивчених складних шпінелей  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$  ( $\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ). Встановлено особливості їх електропровідностей і значення коефіцієнта об'ємної термо-е.р.с. Згідно знаку термо-е.р.с., всі сполуки належать до напівпровідників n-типу провідності.

**Ключові слова:** шпінелі, електропровідність, термо-е.р.с.

**Хижун О. Ю., Милян Ж. І., Воронюк С. В. Термоелектрические свойства тетрарных шпинелей  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$  ( $\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ).** В работе исследовались некоторые электрические и термоэлектрические свойства малоизвестных сложных шпинелей  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$  ( $\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ). Установлены особенности их электропроводности и определен коэффициент объемной термо-э.д.с. Согласно знака термо-э.д.с., все соединения принадлежат к полупроводникам n-типа проводимости.

**Ключевые слова:** шпинели, электропроводимость, термо-э.д.с.

**Khyzhun O. Yu., Milyan Zh. I., Voronyuk S. V. Some Thermoelectrical Properties of Thiospinels  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$  ( $\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ).** Some electrical and thermoelectrical properties of poorly investigated complex thiospinels  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$  ( $\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ), such as peculiarities of their electroconductivity at 295 K, thermo-E.M.P. factor, were determined. The sign of thermo-E.M.P. indicates, that all compounds belong to the n-type semiconductors.

**Key words:** spinel, electroconductivity, termo electromotive power.

**Постановка наукової проблеми та її значення.** На сьогодні значний інтерес проявляють собою багатокомпонентні напівпровідникові матеріали. Цей факт зумовлений тим, що прилади, виготовлені на основі простих напівпровідників, за своїми характеристиками практично досягають теоретичної межі використання. Багатокомпонентні матеріали в цьому плані мають значні переваги, оскільки їх властивості в широких межах можна змінювати за рахунок зміни компонентного складу, процентного співвідношення між компонентами, а також технології вирощування.

Синтез нових сполук є дуже актуальним питанням на цьому етапі розвитку науки. Це дає можливість пошуку нових перспективних матеріалів для мікро- і оптоелектроніки, які можуть змінити вже давно відомі матеріали, такі як кремній та германій.

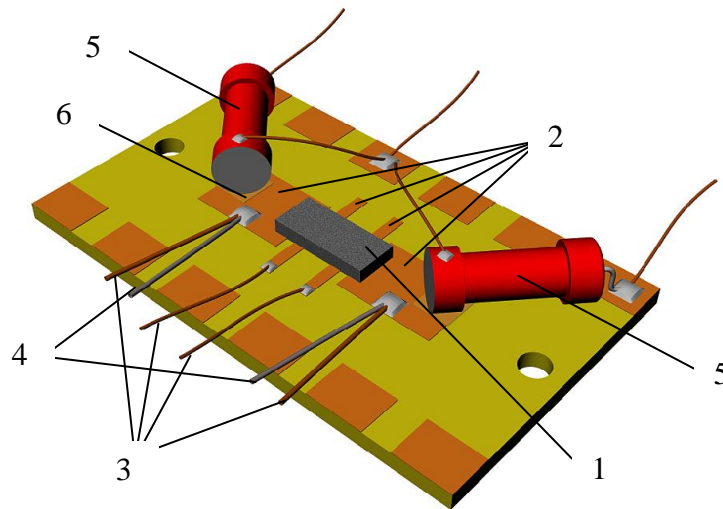
Так, шаруваті кристали зі структурою шпінелі  $\text{SnS}_2$ ,  $\text{TiS}_2$  і  $\text{ZrS}_2$  мають низку властивостей, які дозволяють застосовувати матеріали на їх основі, такі як електрохімічні сенсори, катоди у літєвих джерелах струму. Чільне місце серед матеріалів, що використовуються в нелінійній оптиці, електронній та ІЧ-оптоелектронній техніці займають халькогеніди типу  $\text{A}^{\text{I}}_2\text{X}$ ,  $\text{B}^{\text{II}}\text{X}$ ,  $\text{C}^{\text{III}}_2\text{X}_3$ ,  $\text{D}^{\text{IV}}\text{X}_2$ , а також їх аналоги, які можуть утворюватися в системах  $\text{A}^{\text{I}}-\text{B}^{\text{II}}-\text{C}^{\text{III}}-\text{X}$ ,  $\text{A}^{\text{I}}-\text{B}^{\text{II}}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}$ ,  $\text{A}^{\text{I}}-\text{C}^{\text{III}}-\text{D}^{\text{IV}}-\text{X}$ .

Параметри кубічної структури нормально валентних фаз складу  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{D}^{\text{IV}}_3\text{S}_8$  ( $\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cd}$ ;  $\text{D}^{\text{IV}}-\text{Ti, Sn}$ ) відомі лише для тетрарних сульфідів Стануму [4, 3]. Ці речовини володіють перспективними суперіонними властивостями з високим значенням провідності та невеликою шириною забороненої зони. Із халькогенідів перехідних 3d-елементів в літературі відомі тільки деякі дані для  $\text{Cu}_2\text{FeTi}_3\text{S}_8$ .

**Виклад основного матеріалу й обґрунтування отриманих результатів дослідження.****1. Умови отримання зразків, методика і техніка фізичного експерименту.**

Для синтезу сполук досліджуваних систем використовували елементи високого ступеня чистоти: мідь – 99,99 ваг.%; хром – 99,99 ваг.%; марганець – 99,95 ваг.%; кобальт – 99,99 ваг.%; залізо – 99,99 ваг.%; нікель – 99,999 ваг.%; титан – 99,99 ваг.%; цирконій – 99,99 ваг.%; сірка – 99,997 ваг.%; гафній – 99,99 ваг.%.  
 Враховуючи фізико-хімічні властивості сульфурвмісних систем, компоненти яких мають високі температури плавлення, застосовували твердофазний синтез у дві стадії. На першій стадії кварцові контейнери з шихтою поміщали в шахтні печі, де проходило повне зв'язування Сульфуру. Отримані продукти реакції перетирали в агатовій ступці до дрібнодисперсного стану і пресували в таблетки. На другій – при максимальній температурі ( $T = 1173$  К) розплави витримували 48 год. Охолоджували зразки з швидкістю 10–20 К/год до температури відпалу ( $T = 670$  К) та відпалювали 250–500 год для встановлення рівноважного стану.

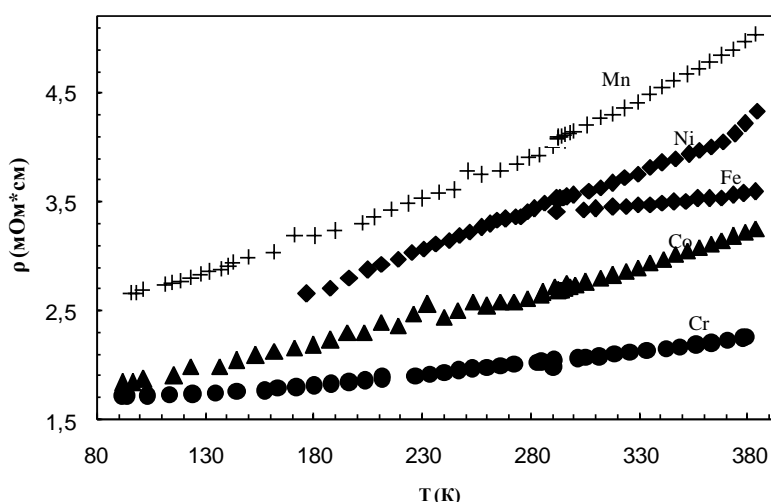
Для фізичних досліджень виготовляли зразки у формі правильних паралелепіпедів розмірами 7 мм × 3 мм × 1 мм. Вимірювання коефіцієнта термо-ЕРС ( $S$ ) і питомого опору ( $\rho$ ) було здійснено за методикою описаною в [4]. Щоб здійснити вимірювання  $S$  і  $\rho$  одночасно у визначеному інтервалі температур, кілька вимірів повинно бути зроблено у відносно короткий проміжок часу. Зразок поміщали на тримачі, зображеному на рисунку 1. Тримач був виготовлений з склотекстоліту, покритого міддю. На пластині були вирізані мідні контакти з геометрією, яку зображено на рисунку 1. Різницю температур створено, внаслідок двох резисторів (100 Ом; 0,5 Вт), ізольованих від пластини слюдою. Два струмовиводи і дві термопари було приєднано до мідних контактів, використовуючи при цьому припій. Тримач був установлений на кварцову трубку і розміщений у піч або посудину Дюара, щоб тримати визначену температуру зразка. Холодні кінці термопари розміщено в теплоізолюваній повітряній простір. Напруги від спаїв термопар вимірювали вольтметром з роздільною здатністю 1 мкВ. Струм через зразок був рівний 30 мА.



**Рис. 1.** Вигляд тримача: 1 – зразок; 2 – мідні контакти; 3 – мідні виводи; 4 – константанові виводи; 5 – резистор (100 Ом 0,5 Вт); 6 – слюда; 7 – склотекстоліт

**2. Експериментальні результати та їх обговорення.**

У роботі досліджено температурну залежність питомого опору ( $\rho$ ) (рис. 2) та коефіцієнта термо-е.р.с. ( $\alpha$ ) (рис. 3) полікристалічних сполук  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$  ( $\text{B}^{\text{II}}$ –Cr, Mn, Fe, Co, Ni) в широкому температурному інтервалі [2]. За знаком термо-е.р.с. встановлено, що досліджені сполуки мають  $n$ -тип провідності. На основі експериментальних даних показано, що всі сполуки належать до низькоомних матеріалів з питомим опором  $\sim 2\text{--}4$  Ом·см ( $T=293$  К) для різних зразків. Дослідження температурної залежності питомого опору показало, що вона має квазілінійний характер, характерний для провідності металічного типу [1].



**Рис. 2.** Залежність питомого опору від температури полікристалічних сполук  $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$  ( $B^{II}-Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ )

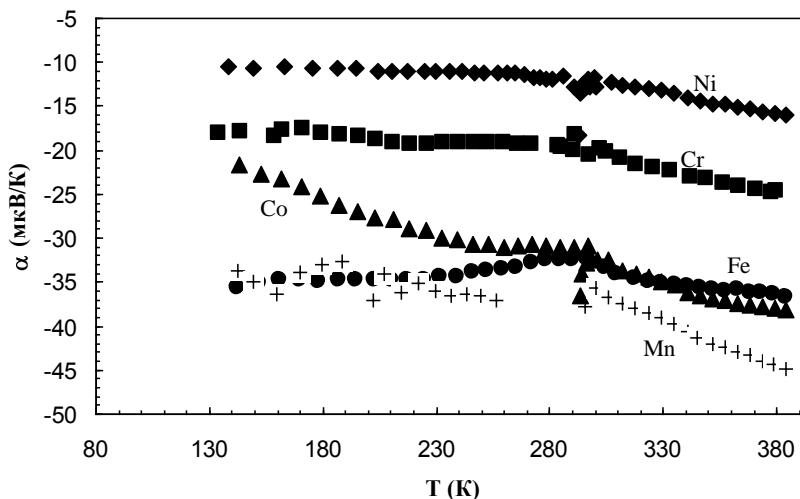
Досліджувані матеріали, які мають порівняно низьке значення питомого опору і значення коефіцієнта термо-ЕРС  $S \approx (34-36)$  мкВ/К, можуть мати високу термоелектричну добротність, яка визначає ефективність термоелектричного матеріалу.

Застосування термоелектричних матеріалів визначається безрозмірним коефіцієнтом добротності

$$ZT = \frac{\alpha^2 T}{\rho \lambda},$$

де  $\alpha$  – коефіцієнт термо-е.р.с.,  $T$  – абсолютна температура,  $\rho$  – питомий опір,  $\lambda$  – загальна теплопровідність.

Для багатьох напівпровідникових матеріалів  $\lambda \approx 2$  Вт/(м·К). Коефіцієнт добротності сполук  $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$  ( $B^{II}-Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ )  $ZT \sim 0,001-0,01$  в досліджуваному інтервалі температур.



**Рис. 3.** Залежність коефіцієнта термо-ЕРС від температури полікристалічних сполук  $Cu_2B^{II}Ti_3S_8$  ( $B^{II}-Cr, Mn, Fe, Co, Ni$ )

Перспективними термоелектричними матеріалами є багатокомпонентні сполуки, які мають низькі значення ґраткової теплопровідності. Сучасна електронна індустрія вимагає пошуку термоелектричних матеріалів з високою добротністю, яка наближається до  $ZT \approx 1$ . Більшість сучасних

термоелектричних матеріалів на основі сполук, до складу яких входять атоми Bi, Te, Pb, Si, Ge, Se та ін., характеризуються в різних температурних діапазонах їх використання значенням  $ZT \approx 0,6-0,9$ .

**Висновки.** Отже, у роботі проведено синтез тетраарних сполук складу  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$  ( $\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ), досліджено електричні та термоелектричні властивості цих сполук. Всі зразки виявилися напівпровідниками *n*-типу провідності та належать до низькоомних матеріалів. Дослідження температурної залежності питомого опору показало, що вона має квазілінійний характер, характерний для провідності металічного типу.

Такі шаруваті кристали шпінелі мають низку властивостей, які дозволяють використовувати матеріали на їх основі у якості електродоактивних речовин графітопастових сенсорів, катодів літійових джерел струму.

#### *Список використаної літератури*

1. Електричні і термоелектричні властивості тіошпінелей  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$  ( $\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) / Тишковець Ж. І. та ін. // Наук. вісн. ВДУ. Фізичні науки. – 2007. – № 16. – С. 48–52.
2. Тишковець Ж. І. Деякі термоелектричні властивості тетраарних шпінелей  $\text{Cu}_2\text{B}^{\text{II}}\text{Ti}_3\text{S}_8$  ( $\text{B}^{\text{II}}-\text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ ) / Тишковець Ж. І., Воронюк С. В., Хижун О. Ю. // Релаксаційні, нелінійні й акустооптичні процеси та матеріали : V Міжнар. наук. конф., Луцьк – Шацькі озера, 1–5 черв. 2010 р. – Луцьк, 2010. – С. 103–104.
3. Crystal structure, magnetic and electrochemical properties of a quaternary thiospinel:  $\text{Ag}_2\text{MnSn}_3\text{S}_8$  / Garg G., Ramanujachary K. V., Lofland S. E. et al. // Journal of Solid State Chemistry. – 2003. – 174. – P. 229 – 232.
4. Garg G. Single crystal structure and electrical properties of  $\text{Cu}_8\text{Ni}_4\text{Sn}_{12}\text{S}$  / Garg G., Bobev S., Ganguli A. K. // Journal of Alloys and Compounds. – 2001. – 327. – P. 113–115.
5. High-Temperature Transport Probe for Thermopower and Resistivity Measurements, in Thermoelectric Materials – The Next Generation Materials for Small-Scale Refrigeration and Power Generation / Littleton R. T., Jeffries J., Kaeser M. A. et al. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. – Warrendale, 1999. – V. 545. – P. 137.

Статтю подано до редколегії  
22.11.2011 р.