

кільцю, вказує на те, що при підвищенні концентрації срібла частина емеральдину витрачається на його відновлення, одночасно переходячи в окислену непровідну форму.

**ВИСНОВКИ.** Таким чином, в роботі запропоновано метод синтезу композиту поліанілін—срібло методом наповнювальної поліконденсації. Досліджено морфологію поверхні одержаних композитів. За допомогою гранулометричного аналізу показано, що вона змінюється від полімерної до металічної із зростанням вмісту срібла в композитах. Отримано FTIR-спектри композитів. Показано, що із зростанням вмісту срібла зростає міжфазова взаємодія між компонентами, а також можливість протікання реакції відновлення іонів срібла поліаніліном.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезований композит аніліна і срібла по принципу наполнительной полимеризации. Предложен возможный механизм реакции. Структура полученных композитов исследована методами атомно-силовой микроскопии и FTIR-спектроскопии. Показана

эволюция морфологии поверхности композита в зависимости от изменения содержания серебра в композите.

**SUMMARY.** The synthesis of the polyaniline-silver composites was carried out according to the principle of filling polymerisation. A possible mechanism of reaction was proposed. The structure of the composites was studied by atomic force microscopy, and FTIR-spectroscopy. The depending of surface morphology from the silver content was investigated.

1. *Stejskal J., Trchova M.* // *Synth Met.* -2010. -**160**. -P. 1479—1486.
2. *Shengyu J., Shuanqxi X.* // *Mat. Lett.* -2007. -**61**. -P. 2794—2797.
3. *Stejskal J., Trchova M., Kovarova J.* // *Chem Pap.* -2008. -**62**. -P. 181—186.
4. *Blinova V., Stejskal J.* // *Polymer.* -2009. -**50**. -P. 50—56.
5. *Решетняк О.В., Ковальчук Є.П., Пасічник Р.І.* // *Вісн. Львів. ун-ту. Серія хім.* -1997. -Вип. 37. -С. 3—7.
6. *Миронов В.Л.* Основы зондовой сканирующей микроскопии. -Нижний Новгород: Институт физики микроструктур, 2004.
7. *Nova.* Программное обеспечение для СЗМ. Справочное руководство. Нанотехнологии-МДТ, 2009.

Львівський національний університет ім. Івана Франка

Надійшла 16.02.2011

УДК 546.683.1'814'87'23:537.322

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

### **ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ЕВТЕКТИЧНИХ СПЛАВІВ СИСТЕМ $TlBiSe_2-SnSe_2$ ( $Tl_2SnSe_3$ , $Tl_4SnSe_4$ ) І $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$**

Методом спрямованої кристалізації одержано полікристалічні зразки евтектичних складів систем  $TlBiSe_2-SnSe_2$  ( $Tl_2SnSe_3$ ,  $Tl_4SnSe_4$ ) і  $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ , досліджено їх термоелектричні властивості. Встановлено, що сплави  $(SnSe_2)_{0.55}(TlBiSe_2)_{0.45}$  і  $(Tl_4SnSe_4)_{0.85}(Tl_9BiSe_6)_{0.15}$  характеризуються високими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС та термоелектричної добротності.

Системи  $TlBiSe_2-SnSe_2$  ( $Tl_2SnSe_3$ ,  $Tl_4SnSe_4$ ) і  $Tl_4SnSe_4-Tl_9BiSe_6$ , які виступають в якості внутрішніх квазібінарних перерізів квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ , відносяться до евтектичного типу взаємодії. Координати евтектик:

55 % мол.  $SnSe_2$ —45 % мол.  $TlBiSe_2$  (727 К),  
85 % мол.  $Tl_2SnSe_3$ —15 % мол.  $TlBiSe_2$  (724 К),  
80 % мол.  $Tl_4SnSe_4$ —20 % мол.  $TlBiSe_2$  (674 К),  
85 % мол.  $Tl_4SnSe_4$ —15 % мол.  $Tl_9BiSe_6$  (687 К) [1].

Евтектичні сплави систем, як і індивідуальні сполуки, не змінюють свій склад у процесі кристалізації, але, складаючись з різних компонентів, здатні володіти відмінними від вихідних речовин властивостями, зокрема, вищою термоелектричною ефективністю, завдяки меншій теплопровідності, що зумовлено розсіюванням фононів на границі поділу фаз [2]. Термоелектричні властивості вихідних бінарних та тернарних сполук наведених си-

© А.А. Козьма, Є.Ю. Переш, І.Є. Барчій, М.Ю. Сабов, В.В. Беца, В.В. Цигика, 2011

стем досліджені авторами робіт [3—11].

Мета роботи полягала в одержанні методом спрямованої кристалізації та дослідженні термоелектричних властивостей щільних зразків евтектичних сплавів внутрішніх квазібінарних перерізів квазіпотрійної системи  $Tl_2Se-SnSe_2-Bi_2Se_3$ .

**ЕКСПЕРИМЕНТ ТА ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Евтектичні сплави складів  $(SnSe_2)_{0.55}(TlBiSe_2)_{0.45}$  (I),  $(Tl_2SnSe_3)_{0.85}(TlBiSe_2)_{0.15}$  (II),  $(Tl_4SnSe_4)_{0.80}(TlBiSe_2)_{0.20}$  (III) і  $(Tl_4SnSe_4)_{0.85}(Tl_9BiSe_6)_{0.15}$  (IV) готували із попередньо синтезованих бінарних і тернарних сполук. Умови синтезу підбирали на основі відповідних  $T-x$  діаграм стану [1]. Шихту витримували протягом 24 год при максимальній температурі у вакуумованих до 0.13 Па кварцевих ампулах. З метою одержання компактних зразків розплави спрямовано кристалізували зі швидкістю 5 мм/доб. Із середніх частин злитків вирізали циліндричні зразки діаметром 7—8 мм і довжиною 10—12 мм. Термоелектричні властивості досліджували методом Хармана в температурному інтервалі 300—600 К [12].

Температурна залежність термоелектричної добротності ( $Z$ ) та коефіцієнта термо-ЕРС ( $\alpha$ ) досліджених евтектичних сплавів представлені на рисунку. Встановлено, що евтектичні сплави складу  $(SnSe_2)_{0.55}(TlBiSe_2)_{0.45}$  та  $(Tl_4SnSe_4)_{0.85}(Tl_9BiSe_6)_{0.15}$  характеризуються високими значеннями термоелектричної добротності ( $1.52 \cdot 10^{-3}$  та  $1.45 \cdot 10^{-3} K^{-1}$  відповідно). Максимальні значення  $Z$  сплаву  $(Tl_4SnSe_4)_{0.80}(TlBiSe_2)_{0.20}$  не перевищують  $0.60 \cdot 10^{-3} K^{-1}$ . Для  $(Tl_2SnSe_3)_{0.85}(TlBiSe_2)_{0.15}$  термоелектричну добротність не вдалося зафіксувати у зв'язку з низькими значеннями у дослідженому температурному інтервалі коефіцієнта термо-ЕРС (таблиця).

Виявлення закономірностей зміни термоелектричних властивостей досліджених евтектичних сплавів ускладнене з декількох причин. По-перше, дані щодо термоелектричних параметрів бінарних і тернарних фаз, які формують відповідні евтектичні сплави, суперечливі, оскільки дослідження проводились за різних умов, в різних температурних інтервалах, на зразках різної природи (тонкі аморфні та полікристалічні плівки, масивні моно- та полікристали). По-друге, на сьогодні у науковій літературі не встановлено чітких кореляцій між властивостями евтектичних сплавів та їх складових компонентів. Зокрема, дослідження коефіцієнта термо-ЕРС сплавів квазібінарних систем вказують на можли-

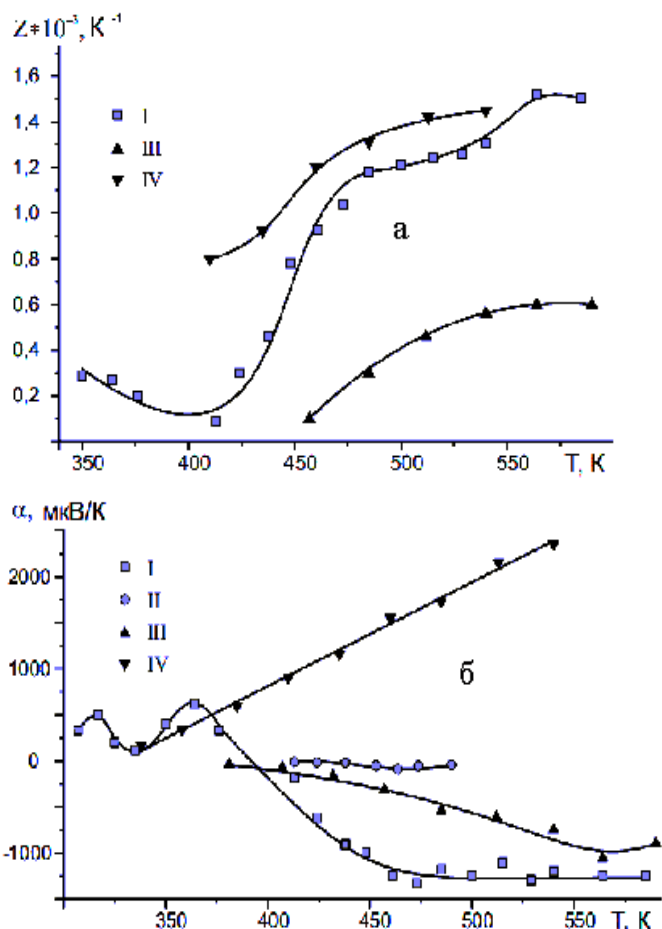
вість як його збільшення [13], так і зменшення для евтектичних композицій.

Водночас термоелектрична добротність ( $Z$ ), згідно із загальновідомим виразом

$$Z = \alpha^2 \sigma \chi^{-1}, \quad (1)$$

визначається не тільки коефіцієнтом термо-ЕРС ( $\alpha$ ), але і значеннями питомої електропровідності ( $\sigma$ ) та теплопровідності ( $\chi$ ) [14]. Тобто високу термоелектричну ефективність забезпечують високі значення електропровідності та коефіцієнта термо-ЕРС і низька теплопровідність. Необхідно зазначити, що методика Хармана дозволяє безпосередньо розрахувати  $Z$ , не визначаючи теплопровідність.

Важливо відмітити, що для досліджених зразків електропровідність не перевищує відповідні показники складових компонентів евтектичних сумішей (таблиця), що узгоджується з описаними в



Температурна залежність термоелектричної добротності (а) і коефіцієнта термо-ЕРС (б) евтектичних сплавів I, III, IV.

**Термоелектричні показники евтектичних сплавів та індивідуальних сполук систем  $\text{TlBiSe}_2\text{—SnSe}_2$  ( $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ) і  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$**

Склад сполуки або евтектики	$\alpha_{\text{макс}}$ , мкВ/К	$\sigma$ (295 К), См/м	$Z \cdot 10^{-3}$ , $\text{K}^{-1}$
$\text{SnSe}_2$ [3]	645 (600 К)	0.5	$0.19 \cdot 10^{-3}$ (300 К)
$(\text{SnSe}_2)_{0.55}(\text{TlBiSe}_2)_{0.45}$ (I)	625 (364 К) -1330 (473 К)	1.9	1.52 (564 К)
$\text{TlBiSe}_2$	-620 (525–570 К) [4]	$10^3\text{--}10^5$ [5–8]	0.60 (570 К) [4]
$(\text{Tl}_2\text{SnSe}_3)_{0.85}(\text{TlBiSe}_2)_{0.15}$ (II)	-60 (465 К)	$1.3 \cdot 10^{-3}$	—
$\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$	-316 (380 К) [9]	$0.3 \cdot 10^{-4}$ [10]	0.3 (431–440 К) [9]
$(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.80}(\text{TlBiSe}_2)_{0.20}$ (III)	-1060 (564 К)	$1.3 \cdot 10^{-2}$	0.60 (540–590 К)
$\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$	-97 (345 К) [9]	$10^{-6}$ [10]	0.10 (425 К) [9]
$(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.85}(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0.15}$ (IV)	2350 (540 К)	$1.7 \cdot 10^{-3}$	1.45 (540 К)
$\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$	1630 (570 К) [4]	$1.2 \cdot 10^3$ [11]	1.53 (590 К) [4]

літературі дослідженнями електропровідності евтектичних композицій [15].

З огляду на сказане можна констатувати, що невисока термоелектрична ефективність зразка II обумовлена низькими значеннями коефіцієнта термо-ЕРС. Вища ефективність сплаву IV, у порівнянні з III, спричинена високими значеннями  $\alpha$ , що компенсує його дещо гіршу електропровідність. Цікавим є те, що при практично рівних значеннях термоелектричної добротності евтектичних композицій I і IV останній характеризується суттєво нижчими значеннями електропровідності. Різниця у значеннях  $\alpha$  не пояснює цей факт, проте імовірною причиною служить нижча теплопровідність зразка IV порівняно з I, що впливає з виразу (1).

Нижча теплопровідність евтектичних композицій порівняно з однофазними індивідуальними компонентами є закономірною, внаслідок розсіювання фононів на міжфазних границях. Однак ефективність цього розсіювання у зразка IV вища, ніж у I, що може бути пов'язане з особливостями кристалічних структур складових компонентів евтектичних сумішей  $\text{SnSe}_2$  і  $\text{TlBiSe}_2$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  і  $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$ .

Незважаючи на неізоструктурність  $\text{SnSe}_2$  (ПГ:  $P\bar{3}m1$ ,  $a = 0.3811$  нм;  $c = 0.6137$  нм;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  [16]) та  $\text{TlBiSe}_2$  (ПГ:  $R\bar{3}m$ ,  $a = 0.4240$  нм;  $c = 2.2330$  нм;  $\alpha = \beta = 90^\circ$ ,  $\gamma = 120^\circ$  [17]), структура обох характеризується найщільнішою упаковкою атомів Se, в яких атоми металів займають половину і всі октаедричні порожнини відповідно.

Водночас  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  (ПГ:  $P2_1/c$ ,  $a = 0.8481$  нм;  $b = 0.8411$  нм;  $c = 1.5800$  нм;  $\alpha = \gamma = 90^\circ$ ,  $\beta = 102.4^\circ$

[18]) та  $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$  (ПГ:  $I4/mcm$ ,  $a = 0.8490$  нм;  $c = 1.2630$  нм;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  [19]) характеризуються різними структурними мотивами. Кристалічна структура  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$  складається з псевдотетрагональних шарів  $\{\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\}_8$ , що лежать у площині XY і складаються з ізольованих тетраедрів  $[\text{SnSe}_4]$  та атомів Tl. Структура  $\text{Tl}_9\text{BiSe}_6$  сформована з'єднаними вершинами октаедрів атомів Se, центри однієї половини яких зайняті атомами Bi, а інших — Tl. Атоми Tl, що не знаходяться в центрах октаедрів, розташовуються над гранями октаедрів.

Таким чином, міжфазові границі евтектичної композиції IV, на відміну від сплаву I, розділяють фази з абсолютно різними структурними мотивами, що спричиняє більшу ефективність при розсіюванні фононів, а відтак і нижчу теплопровідність. Особливості кристалічної структури відповідних бінарних і тернарних фаз обумовлюють також особливості взаємодії у системах  $\text{TlBiSe}_2\text{—SnSe}_2$  та  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$ , зокрема ширину областей граничних твердих розчинів. Так, у системі  $\text{TlBiSe}_2\text{—SnSe}_2$  межі взаємної розчинності вихідних компонентів більші, ніж у системі  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$  [1].

Проведені дослідження показали, що сплави  $(\text{SnSe}_2)_{0.55}(\text{TlBiSe}_2)_{0.45}$  і  $(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.85}(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0.15}$  мають високу ефективність та можуть бути рекомендовані в якості робочих елементів термоелектричних пристроїв [20].

**РЕЗЮМЕ.** Получены массивные поликристаллические образцы эвтектических сплавов систем  $\text{TlBiSe}_2\text{—SnSe}_2$  ( $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ),  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$ , исследо-

ваны их термоэлектрические свойства. Установлено, что сплавы  $(\text{SnSe}_2)_{0.55}(\text{TlBiSe}_2)_{0.45}$  и  $(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.85}(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0.15}$  характеризуются высокими значениями термоэлектрических параметров.

SUMMARY. The thermoelectric parameters of the  $\text{TlBiSe}_2\text{—SnSe}_2$  ( $\text{Tl}_2\text{SnSe}_3$ ,  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4$ ),  $\text{Tl}_4\text{SnSe}_4\text{—Tl}_9\text{BiSe}_6$  quasibinary systems eutectic alloys were investigated. It was found that the eutectic polycrystals  $(\text{SnSe}_2)_{0.55}(\text{TlBiSe}_2)_{0.45}$  and  $(\text{Tl}_4\text{SnSe}_4)_{0.85}(\text{Tl}_9\text{BiSe}_6)_{0.15}$  show excellent thermoelectric features.

1. Козьма А.А., Переш Є.Ю., Барчій І.Є., Цигика В.В. // Укр. хім. журн. -2010. -**76**, № 4. -С. 80—84.
2. Леонов В.В., Спектор Ю.Е. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. -1980. -**16**, № 8. -С. 1358—1360.
3. Насибов И.О., Султанов Т.И., Рустамов П.Г., Алиджанов М.А. // Неорган. материалы. -1977. -**13**, № 6. -С. 982—985.
4. Козьма А.А., Барчій І.Є., Переш Є.Ю. та ін. // Вісн. Ужгород. націон. ун-ту. Сер. Хімія. -2010. -Вип. 23—24. -С. 22—25.
5. Войнова Л.Г., Базакуца В.А., Дембовский С.А. и др. // Изв. вузов. Физика. -1971. -**14**, № 5. -С. 154—155.
6. Гицу Д.В., Гринчешен Й.Н., Попович Н.С., Чебановский А.В. // Неорган. материалы. -1980. -**16**, № 6. -С. 1111—1112.
7. Гицу Д.В., Попович Н.С., Чебановский А.В. // Там же. -1980. -**16**, № 6. -С. 988—990.
8. Mitsas C.L., Siarkas D.I., Polychroniadis E.K. et al. // Phys. Stat. Sol. (a). -1993. -**136**. -P. 483—495.
9. Малаховська Т.О., Глух О.С., Сабов М.Ю. та ін. // Укр. хім. журн. -2009. -**75**, № 5. -С. 25—27.
10. Лазарев В.Б., Переш Е.Ю., Староста В.И., Мудрый В.В. // Журн. неорган. химии. -1985. -**30**, № 6. -С. 1502—1506.
11. Wolfing B., Kloc C., Ramirez A., Bucher E. // 18th Int. Conf. on Thermoelectrics. -Baltimore, MD, USA, 08—09/02/1999. -P. 546—549.
12. Harman T.C., Cahn J.H., Logan M.J. // J. Appl. Phys. -1959. -**30**, № 9. -P. 1351—1359.
13. Лазарев В.Б., Беруль С.И., Сомов А.В. Тройные полупроводниковые соединения в системах Al—BV—CVI. -М.: Наука, 1982. -С. 148.
14. Йоффе А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы. -М.-Л., 1956. -С. 105.
15. Сомов А.И., Тихоновский М.А. Эвтектические композиции. -М.: Металлургия. -1975. -С. 304.
16. Palosz B., Salje E. // J. Appl. Crystallography. -1989. -**22**, № 6. -P. 622—623.
17. Ман Л.И., Семилетов С.А. // Кристаллография. -1962. -**7**, № 6. -С. 844—849.
18. Akinochi G., Hoiouou P., Oyetola S. et al. // J. Solid State Chem. -1991. -**93**. -P. 336—340.
19. Ворошилов Ю.В., Гурзан М.И., Киш З.З., Лада Л.В. // Неорган. материалы. -1988. -**24**, № 6. -С. 1479—1484.
20. Пат. 53638 Україна МПК Н 01 L 35/00. -Опубл. 11.10.10.; Бюл. №19.