

На правах рукописи



Кубенова Маржан Маликовна

**ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ МЕДИ,
ДОПИРОВАННЫХ НАТРИЕМ**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук**

Уфа – 2023

Работа выполнена на кафедре общей физики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук, профессор, **Балапанов Малик Хамитович**

Научный консультант: доктор физико-математических наук, профессор, **Кутербеков Кайрат Атажанович**

Официальные оппоненты: **Борисов Иван Михайлович**, доктор химических наук, профессор, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный нефтяной технический университет», профессор кафедры физической и органической химии


Меренцов Александр Ильич, кандидат физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Института физики металлов имени М.Н. Михеева Уральского отделения Российской академии наук, старший научный сотрудник лаборатории электрических явлений

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», г. Екатеринбург.

Защита диссертации состоится «07» сентября 2023 года в 10⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета 24.2.479.04 на базе Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» по адресу: 450008, г. Уфа, ул. К. Маркса, 12, email: ismagilovaas@yandex.ru

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Уфимский университет науки и технологий» и на сайте <https://uust.ru/>.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,  Исмагилова Альбина Сабирьяновна
д.ф.-м.н, доцент

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В последние годы смешанные электронно-ионные проводники, и в частности, полупроводниковые суперионные халькогениды меди, стали объектом интенсивных исследований ученых, занимающихся разработкой и изучением термоэлектрических материалов (ТЭМ) – благодаря «открытию» у них «жидкоподобного состояния» ионов, снижающего решеточную теплопроводность кристалла до рекордно малых величин [1].

Величина безразмерной термоэлектрической добротности ZT , характеризующая эффективность работы термоэлектрических материалов – в термоэлектрических устройствах, определяется формулой:

$$ZT = \alpha^2 \sigma T / k \quad (1)$$

где α (В/К) – коэффициент Зеебека; σ ($\text{Ом}^{-1}\text{м}^{-1}$) – проводимость; k (Вт/м К) – теплопроводность материала.

Получение оптимального сочетания всех трех свойств материала одновременно представляет собой сложную задачу. Кроме того, для практического применения термоэлектрического материала важны технологичность получения, доступность и дешевизна сырья, стабильность свойств, механическая стойкость, экологичность производства и другие факторы. В настоящее время, среди промышленно – производимых материалов наиболее распространенным является легированный теллурид висмута

$(\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x)_2(\text{Se}_{1-y}\text{Te}_y)_3$, имеющий при комнатной температуре добротность ZT около единицы. Несмотря на то, что в лабораторных условиях получено множество материалов, превосходящих теллурид висмута по термоэлектрическим характеристикам, он, по изложенным выше причинам, остается наиболее востребованным коммерческим термоэлектрическим материалом на протяжении уже нескольких десятилетий [2].

Превосходные термоэлектрические свойства халькогенидов меди известны давно [3], но их практическому применению мешает высокая скорость диффузии меди. При повышенных температурах наступает быстрая деградация термоэлементов из-за выделения меди. По этой причине в 80-х годах 20-го века были свернуты разработки американских физиков по применению в термоэлектрических элементах, легированного серебром, селенида меди [4], аналогичные проблемы описаны и в работе [5]. Бум интереса специалистов к этому классу материалов – возник из-за обнаружения очень низкой решеточной теплопроводности селенида меди, обусловленной «плавлением» кристаллической решетки в суперионном состоянии [6]. Эта и последующие публикации фактически создали новое перспективное направление – конструирование эффективных термоэлектрических материалов через снижение теплопроводности, путем создания условий, подавляющих распространение фононов, но не препятствующих электронному транспорту

[7]. В классификацию термоэлектрических материалов вошло понятие «суперионные термоэлектрические материалы». Кроме того, для повышения ZT в настоящее время часто используются целенаправленное изменение условий синтеза для модификации известных материалов и наноструктурирование [7]. Развитие нанотехнологий сделало возможности модифицирования материалов с целью улучшения полезных свойств практически безграничными. Так, например, добавление даже небольшой доли наноразмерных частиц делает объемный материал нанокомпозитным, и заметно улучшает его термоэлектрические характеристики [2].

За последние 5-6 лет интенсивных исследований добротность ZT была существенно повышена: для селенида меди до величины $ZT=2.1$ при 973 К [8], для сульфида меди $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ – до $ZT=1.9$ при 970 К [9]. Однако, проблемой для этих материалов остается риск быстрой деградации материала, что заметно снижает практическую ценность [10] вышеприведенных работ.

При исследовании сульфидов меди, замещенных литием, было обнаружено, что ионная проводимость и скорость диффузии меди в материалах снижается практически на порядок по сравнению с исходными бинарными составами, а коэффициент термо-э.д.с. остается высоким и даже повышается [11]. Это значительно улучшает перспективы халькогенидов меди для практического использования. В 2017 году была опубликована работа большой международной группы исследователей [12] (USA, Canada, China), в которой они, в продолжение работ [13], исследовали легированный литием селенид меди. В работе [12] также подтверждено, что легирование литием улучшает стабильность халькогенида меди, сохраняя высокие термоэлектрические характеристики. В недавней работе китайских исследователей [14] описаны термоэлектрические свойства сульфида меди $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ (дигенита), слабо допированного натрием. Допирование натрием и наноструктурирование позволило им увеличить добротность ZT сульфида меди от величины 0.6 – до 1.1 при 773 К [15].

Одна из идей работы связана с тем, что в окрестности суперионного фазового перехода резко возрастает термоэлектрическая эффективность материала [16], причины этого явления не совсем понятны. Возможно, на это влияет сильное разупорядочение решетки в момент фазового перехода. На температуру и скорость перехода влияет присутствие примесей, в частности, натрия. По-нашему предположению, аналогичный эффект может происходить, если термоэлектрический материал представляет собой смесь фаз, фактически композит из нанокристаллических фаз сульфида меди. В связи с этим имеет смысл изучение влияния химического и фазового состава таких нанокомпозитов на их результирующие электрические, термоэлектрические и тепловые свойства, имея конечной целью получить режим «фазового перехода», растянутого в достаточно широкой области температур, и

соответственно, повышенный показатель ZT термоэлектрической эффективности.

В связи с вышеизложенным, изучение термоэлектрических свойств и изучение термодинамических параметров фазовых превращений наноразмерных сплавов сульфида меди, легированных натрием с целью повышения термоэлектрической добротности (ZT) за счет оптимизации химического состава и условий синтеза является актуальной задачей, как с научной, так и с практической точки зрения.

Цель работы. исследование электрических, тепловых свойств и термодинамических параметров фазовых переходов новых нанокompозитных сплавов на основе сульфида меди, допированных натрием.

Задачи исследования. Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Синтез нанодисперсных сплавов сульфидов меди с заданными параметрами (нестехиометрия, концентрация легирующей примеси, размеры частиц).

2. Аттестация полученных материалов: идентификация фаз и фазовых переходов, определение размеров частиц, химического состава, структуры поверхности.

3. Исследование электронной проводимости, коэффициента Зеебека и теплопроводности в образцах в зависимости от температуры, химического и фазового состава.

4. Определение термоэлектрической мощности и безразмерной термоэлектрической добротности ZT синтезированных материалов, оценка перспектив их практического использования.

Научная новизна и практическая значимость работы. Впервые получены экспериментальные данные по электронной проводимости, коэффициенту Зеебека и теплопроводности в нанокompозитных сплавах с номинальными формулами $\text{Na}_{0,3}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,45}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$ в интервале температур 300 – 600 К. Определены энергии активации электронной проводимости в низкотемпературной фазе сплавов. Для участков температуры с металлическим характером проводимости определены факторы рассеяния носителей тока в сплавах. Обнаружено два эндотермических тепловых эффекта в сплавах, соответствующих структурным фазовым переходам в халькоците и определены энтальпии переходов.

По результатам измерений кинетических параметров определены значения безразмерной термоэлектрической добротности (ZT). Для образца $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$ получено высокое значение $ZT = 0.84$ при 628 К.

Полученные впервые экспериментальные данные по электрическим и тепловым свойствам нанокристаллических сплавов сульфида меди, сильно

легированных натрием, представляют интерес для специалистов, работающих в области физики и химии твердого тела, материаловедения.

Высокие значения электронной и ионной проводимости при комнатной температуре позволяют использовать исследованные материалы в качестве катодных материалов в натрий - ионных аккумуляторах и устройствах твердотельной ионики.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Синтезированы нанокompозитные нестехиометрические образцы с номинальными формулами $\text{Na}_{0,3}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,45}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$, которые при комнатной температуре представляют собой смесь фаз моноклинного халькоцита Cu_2S , нестехиометрического сульфида $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$ и дисульфида натрия Na_2S_2 с размерами кристаллитов в синтезированном порошке 10 – 96 нм.

2. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в нанокompозитных сплавах с номинальными формулами $\text{Na}_{0,3}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,45}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$ обнаружено два эндотермических тепловых эффекта: около 380 К и вблизи 730 К, соответствующие структурному фазовому переходу из моноклинного халькоцита Cu_2S в суперионную гексагональную модификацию и структурному фазовому переходу из гексагональной модификации сульфида меди в также суперионную кубическую фазу Cu_2S соответственно.

Обнаружено, что энтальпия фазового перехода в фазе Cu_2S около 380 К в целом убывает с возрастанием содержания натрия в нанокompозитном сплаве.

3. Изученные образцы нанокompозитных сплавов с номинальными формулами $\text{Na}_{0,3}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,45}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$ при комнатной температуре представляют собой смесь фаз халькоцита Cu_2S , сульфида $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$ и дисульфида натрия Na_2S_2 с размерами кристаллитов 10 – 96 нм. Поскольку дисульфид натрия является диэлектриком, электрические свойства образцов определяются кристаллитами халькоцита Cu_2S и нестехиометрического сульфида $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$.

4. Допирование натрием приводит к уменьшению теплопроводности изучаемых сплавов до чрезвычайно низких значений порядка $0.1 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ за счет усиления рассеяния фононов на примесных ионах натрия. Выше температуры суперионного фазового перехода решеточная составляющая теплопроводности минимальна и основным является вклад электронного переноса в общую теплопроводность образцов. Снижению теплопроводности материала также способствует увеличение площади межфазных границ, на которых происходит рассеяние фононов в нанокompозитном сплаве.

5. Допирование натрием в небольшой концентрации ведет к заметному снижению проводимости в сульфиде меди. Причиной являются рост рассеяния на примесных ионах натрия и возникновение “ловушек” для дырок, являющихся основными носителями тока в сульфиде меди.

6. В результате оптимизации химического состава сплавов получен перспективный для термоэлектрических применений сплав $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$, у которого наблюдаются одновременно высокие значения электронной проводимости, коэффициента электронной термо-э.д.с. и низкая теплопроводность на уровне 0.2 Вт/мК, что приводит к достаточно высокому показателю безразмерной термоэлектрической эффективности $ZT = 0.84$ при 628 К.

Обоснованность и достоверность результатов и апробация работы.

Достоверность, обоснованность, надежность, результатов работы обеспечивается использованием современного аттестованного и сертифицированного оборудования, согласованностью экспериментальных данных, полученных комплексом современных высокочувствительных независимых физико-химических методов исследования, а также использованием аттестованных методик измерения функциональных свойств материалов, таких как четырёх-контактный метод измерения электропроводности, метод лазерной вспышки для измерения теплопроводности, методы рентгенофазового и энергодисперсионного анализа. Так как исследуемые материалы являются смешанными электронно-ионными проводниками, для подавления ионной составляющей тока и термо-э.д.с. использовались металлические инертные электроды и зонды по известной методике Хебба - Вагнера, измерения проводились после достижения равновесного состояния образца.

Корректность результатов подтверждается хорошим соответствием измерений, произведенных разными методами.

Основные результаты работы были доложены на российских и международных конференциях, таких как International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering (ASEE 17) (2–5 July, 2017. Wroclaw, Poland); Открытая школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы – 2018» (01–05 октября 2018. Уфа, Россия); Global Conference on Smart Materials and Nanotechnology (November 18–19, 2019, Rome, Italy); Школа-конференция стран СНГ «Ультрамелкозернистые и наноструктурные материалы» (4–7 октября 2016. Уфа, Россия); V Всероссийская научная молодежная конференция «Актуальные проблемы микро- и нанoeлектроники» (28–31 мая 2018. Уфа, Россия); XIV Международная научная конференция «Физика твердого тела, функциональные материалы и новые технологии» (1–4 августа 2018 года. Бишкек, Иссык-Куль); Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (9–13 сентября 2018 г. Черноголовка, Россия), III Международная научно-практическая конференция «Физика конденсированного состояния и ее приложения» (9 – 12 сентября 2020 г. г. Стерлитамак, Россия), XII Международная школа-конференция «Фундаментальная математика и её приложения в естествознании» (6–9

октября 2021 г., г. Уфа, Россия), 16-е Совещание с международным участием «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (27 июня - 03 июля 2022 г., Черноголовка).

Публикации.

По материалам диссертационной работы опубликовано 17 работ, из которых 6 статей опубликованы в научных изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus; 2 статьи – в журналах, входящих в перечень, рекомендуемый ВАК при Минобрнауки России, 1 патент, 8 статей и тезисов в сборниках международных и российских конференций.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, 6 разделов, заключения, списка использованных источников. Объем диссертации – 135 страниц, содержащие 43 рисунка и 13 таблиц. Количество использованных литературных источников – 225.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1 (ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР) содержит информацию об кристаллической структуре и электрофизическим свойствам соединений Cu_{2-x}S , $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x-y}\text{S}$, $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x-y}\text{S}$. В ней приведены и проанализированы характерные особенности кристаллической структуры суперионных проводников, приведены литературные данные по следующим данным: методам синтеза нанокристаллического сульфида меди и его сплавов, электрическим и тепловым свойствам, электронной и ионной проводимости, термо-э.д.с. и по практическому применению сульфида меди и его сплавов.

Глава 2 (МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА) описывает применяемые методы экспериментальных исследований. Изложена методика синтеза образцов. В работе применялись два метода синтеза – синтез в среде расплава смеси гидроксидов калия и натрия при 165 °С и метод высокотемпературного твердотельного ампульного синтеза. При синтезе в щелочном расплаве все реагенты (CuCl , $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) закладывались в нагретый тефлоновый сосуд одновременно. Наноструктура формировалась примерно в течение 16 часов. Полученный продукт промывали дистиллированной нагретой водой, затем чистым этанолом, и сушили при 60 °С. После синтеза производили гомогенизационный отжиг спрессованных образцов при 450 °С в атмосфере аргона в течение 16 часов. Для измерений кинетических свойств готовили методом холодного прессования образцы в виде параллелепипедов с размерами 3x5x30 мм, которые затем спекали при 400 °С в атмосфере аргона в течение 16 часов.

Рентгенофазовый анализ проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения CuK_α . Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и

международная база данных ICDD PDF-2. Химический состав образцов контролировался методом энергодисперсионного анализа на растровом электронном микроскопе.

Описаны методики дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и дифференциально-термического анализа (ДТА) для исследования тепловых эффектов при фазовых переходах синтезированных образцов.

Тепловые эффекты и теплоемкость образцов измерялись на приборе DSC 404 F1 Pegasus фирмы NETZSCH (Германия) в атмосфере аргона.

Электронная проводимость нанопозитных образцов с номинальной формулой $Na_xCu_{2-x}S$ измерялась четырехзондовым методом на стандартной экспериментальной установке (ULVAC ZEM-3, Япония) в атмосфере аргона. Ионная проводимость при измерениях подавлялась выбором инертных металлических контактов. Погрешность измерений проводимости составляла 3-4 %. Коэффициент электронной термо-э.д.с. измеряли на той же установке ULVAC ZEM-3 в отсутствие тока через образец. При измерениях производилась поправка на величину термо-э.д.с. металлических проводов. Погрешность измерений коэффициента электронной термо-э.д.с. составляла 4-5 %.

Измерения температуропроводности твердых образцов проводились методом мощной световой вспышки на приборе LFA 467 HT HyperFlash (NETZSCH, Германия). Погрешность измерений теплопроводности находилась в пределах 8-10 %.

Глава 3 (АТТЕСТАЦИЯ ОБРАЗЦОВ)

Глава 3 диссертации посвящена описанию аттестации полученных образцов методами рентгенофазового анализа, ДСК – калориметрии и электронной микроскопии.

Рентгеновские дифрактограммы образцов, снятые при комнатной температуре, показаны на рисунке 1.

Анализ дифрактограмм сплавов показал наличие полиморфных фаз сульфида меди в различных пропорциях: Cu_2S – моноклинный халькоцит с пространственной группой P21/c, Na_2S_2 – сульфид натрия гексагональный (P-62m), триклинный роксбит $Cu_{1.81}S$ (P-1). На основании полученных дифрактограмм с применением метода Ритвельда был определен количественно фазовый состав синтезированных образцов. Оценка объемной доли каждой фазы в составе образца определялась с помощью уравнения:

$$V_{\text{admixture}} = \frac{RI_{\text{phase}}}{I_{\text{admixture}} + RI_{\text{phase}}}, \quad (1)$$

где I_{phase} – средняя интегральная интенсивность основной фазы дифракционной линии с наибольшей интенсивностью для основной фазы;

$I_{\text{admixture}}$ – средняя интегральная интенсивность примесной фазы; R – структурный коэффициент, равный 1.45.

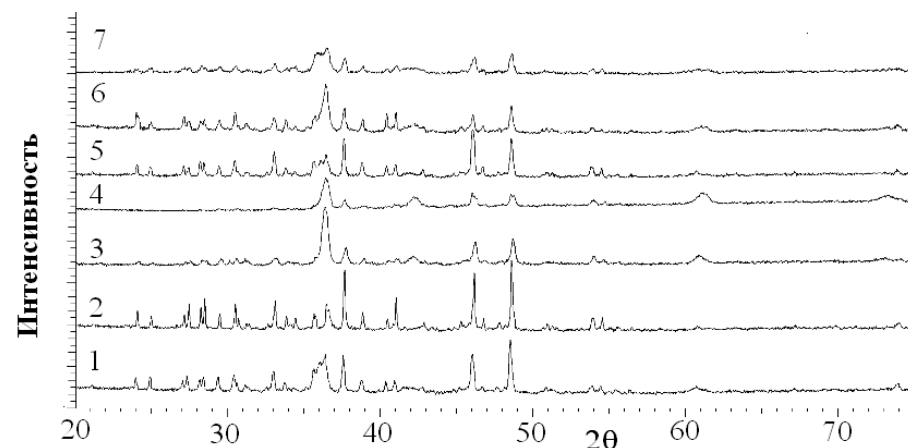


Рисунок 1 – Рентгеновские дифрактограммы, снятые при комнатной температуре для образцов нанокompозитов с номинальными формулами: $Na_{0.3}Cu_{1.6}S$ (1); $Na_{0.35}Cu_{1.5}S$ (2); $Na_{0.35}Cu_{1.55}S$ (3); $Na_{0.35}Cu_{1.6}S$ (4); $Na_{0.4}Cu_{1.45}S$ (5); $Na_{0.4}Cu_{1.5}S$ (6); $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$ (7).

Отличия параметров кристаллической решетки от приведенных в справочных данных в базе обусловлены изменением межплоскостных расстояний при легировании. Уширение дифракционных линий на дифрактограммах может быть вызвано микронапряжениями в структуре, которые связаны с накоплением дислокаций, а также дроблением кристаллитов, связанным с процессами кристаллизации. Анализ угловой зависимости физического уширения позволил оценить влияние обоих факторов.

Согласно результатам анализа рентгенограмм, показанных на рис. 1, степень кристалличности образцов возрастает с увеличением содержания натрия от 11 % у $Na_{0.3}Cu_{1.6}S$ до 80 % у $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$.

Исследуемые образцы при комнатной температуре являются гетерофазными. Преобладающей фазой (содержание от 48 до 79.5 %) является моноклинный халькоцит Cu_2S .

В таблице 1 приведены фазовые составы для образцов с номинальными формулами $Na_{0.3}Cu_{1.6}S$, $Na_{0.35}Cu_{1.5}S$, $Na_{0.35}Cu_{1.55}S$, $Na_{0.35}Cu_{1.6}S$, $Na_{0.4}Cu_{1.45}S$, $Na_{0.4}Cu_{1.5}S$, $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$.

Таблица 1 – Результаты рентгенофазового анализа образцов при комнатной температуре

Номинальная формула	Моноклинный халькоцит Cu_2S ,	Гексагональный сульфид натрия	Триклинный $Cu_{1.81}S$,

нанокомпозита / Содержание фаз (%)	пространственная группа P21/c	Na ₂ S ₂ , пространственная группа P-62m	пространственная группа P-1
Na _{0.3} Cu _{1.6} S	59.2	30.6	10.2
Na _{0.4} Cu _{1.5} S	48.0	36.5	15.5
Na _{0.4} Cu _{1.45} S	79.5	20.5	-
Na _{0.4} Cu _{1.55} S	59.0	27.3	13.7
Na _{0.35} Cu _{1.5} S	68.2	13.0	18.8
Na _{0.35} Cu _{1.6} S	61.2	14.9	23.9
Na _{0.35} Cu _{1.55} S	71.5	15.1	13.4

По литературным данным, растворимость натрия в сульфиде меди при комнатной температуре составляет около 5 ат. %. Нерастворенный сульфидом меди в процессе синтеза натрий может образовывать с серой соединения Na₂S, полисульфиды Na_mS_n, а также различные тиосоли типа Na₂Cu₄S₃, Na₄Cu₂S₃, NaCu₄S₄ и т.п. Во всех исследуемых в работе образцах присутствует гексагональная фаза дисульфида натрия Na₂S₂, отличающаяся от фаз сульфида меди своей квазиодномерной кристаллической структурой. Содержание этой фазы в разных образцах находится в пределах от 13 до 36 %. Других соединений, содержащих натрий, в исследуемых сплавах не обнаружено. Энергодисперсионный анализ показывает примерно равномерное распределение натрия по объему во всех образцах.

Для контроля химического состава образцов проводился энергодисперсионный элементный анализ на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens. На рисунке 2 приведено изображение поверхности образца Na_{0.3}Cu_{1.6}S с увеличением x2000 и спектр ЭДС, снятый для указанной (на снимке) точки образца. На поверхности всех образцов наблюдается пониженное содержание серы, что может быть связано с ее сильной летучестью. На пористых участках поверхности отмечается значительное содержание кислорода, на гладкой поверхности кислород не обнаруживается. Кислородсодержащих фаз не было зафиксировано при рентгенофазовом анализе образцов, поэтому речь должна идти об образовании окисной пленки на поверхности, поскольку рентгенодифракционный метод дает результат по объему, а рентгеноспектральный анализ проводится по вторичному рентгеновскому излучению с поверхности.

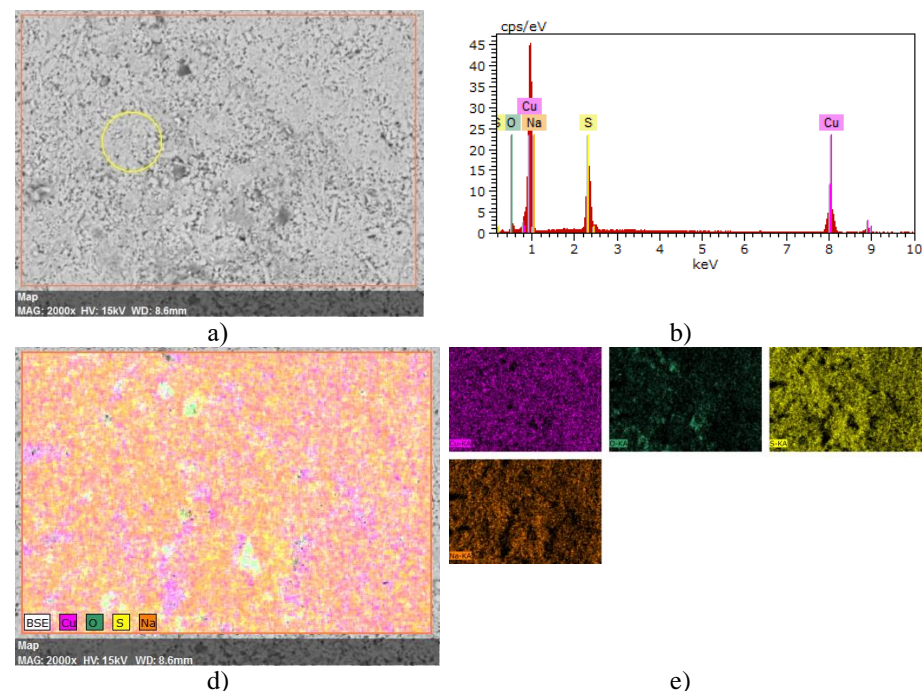


Рисунок 2 – Изображение поверхности образца Na_{0.3}Cu_{1.6}S (а) с увеличением x2000 на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens и спектр ЭДС (b) снятый для указанной на снимке точки образца, карта распределения частиц на поверхности образца (d), (e).

Исследование фазовых переходов и тепловых эффектов в твердых образцах производились на приборе DSC 404 F1 Pegasus в атмосфере аргона в интервале температур 300 – 800 К. На рисунке 3 представлены результаты ДСК калориметрии для нанокомпозитных образцов номинального состава Na_{0.4}Cu_{1.45}S; Na_{0.4}Cu_{1.5}S; Na_{0.4}Cu_{1.55}S. Скорость нагрева составляла 10 К/мин.

На кривых ДСК хорошо видны по два ярко выраженных эндотермических пика, вершины которых приходятся примерно на 380 К и 730 К для всех исследуемых составов Na_xCu_{2-y}S. Из известных в системе Cu-S фазовых переходов в исследуемой области температур находится переход из моноклинного халькоцита Cu₂S в гексагональный, который имеет место при 377 К. Также известно, что при 364 К происходит переход из низкотемпературной модификации сульфида Cu_{1.8}S в гексагональную модификацию [18]. Очевидно, эндотермический тепловой эффект, начинающийся примерно с 364 К на рисунке 3, является проявлением структурного перехода в фазе Cu_{1.8}S.

По литературным данным, гексагональный халькоцит при химическом составе Cu_2S , переходит в гранцентрированную кубическую модификацию около 713 К [19]. Таким образом, для всех образцов сильный эндотермический эффект в районе 700–730 К можно считать проявлением превращения гексагонального халькоцита в кубическую фазу.

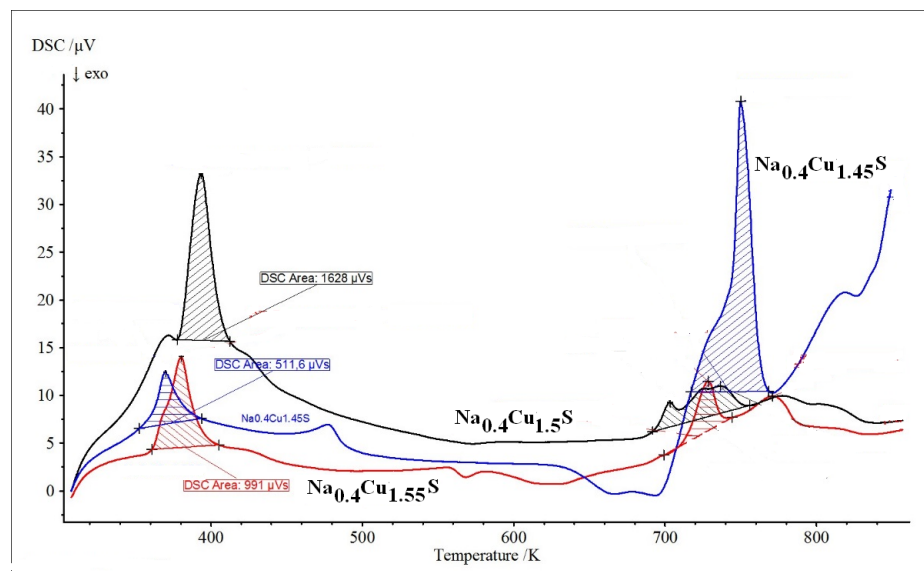


Рисунок 3 – Кривые ДСК образцов номинального состава $Na_{0,4}Cu_{1,45}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$.

По литературным данным полисульфиды имеют низкую температуру плавления: 538 К, 567 К и 755 К для фаз Na_2S_5 , Na_2S_4 , Na_2S_2 соответственно. Пиков ДСК вблизи 538 К и 567 К на рис.3 не наблюдается, но эндотермические тепловые эффекты в окрестности 740 - 770 К присутствуют, что можно считать подтверждением наличия фазы Na_2S_2 в исследуемых нанокompозитных образцах.

Глава 4 (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ) описывает экспериментально полученные температурные зависимости электронной проводимости (σ_e), электронной термо-э.д.с. (α_e) и теплопроводности в нанокompозитах с номинальными формулами $Na_{0,3}Cu_{1,6}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,6}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,45}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$.

На рис.4 представлены температурные зависимости электронной проводимости образцов $Na_{0,3}Cu_{1,6}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,6}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,45}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$ в интервале температур 300–600 К в

логарифмических координатах. По данным Momida *et al.* [19], фаза Na_2S_2 является диэлектриком, поэтому проводящие свойства сплавов, скорее всего, определяются кристаллитами халькоцита и дигенита, а присутствие между ними диэлектрических кристаллитов Na_2S_2 должно приводить к уменьшению проводимости.

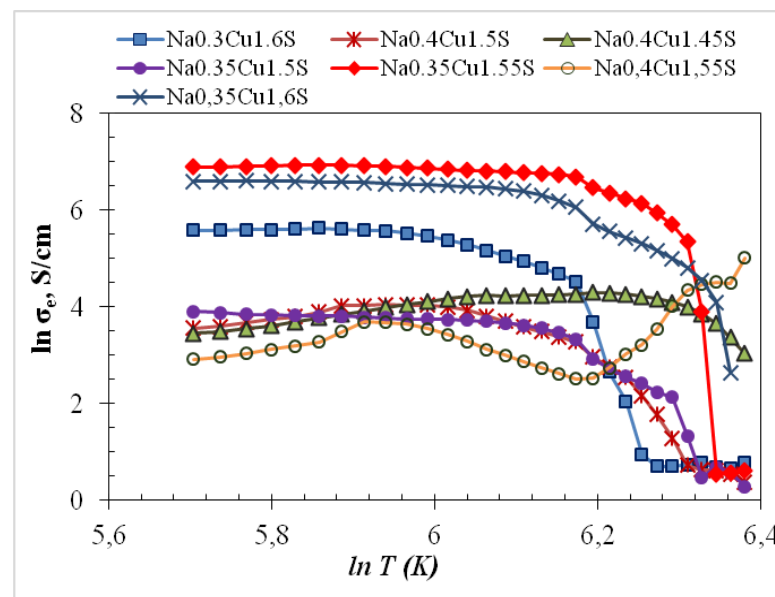


Рисунок 4. Температурные зависимости электронной проводимости нанокompозитов номинального состава $Na_{0,3}Cu_{1,6}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,6}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,45}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$.

Имеющиеся аномалии хода температурной зависимости около (360–400) К у всех составов можно отнести к проявлению суперионного фазового перехода из моноклинного халькоцита Cu_2S в гексагональный, который имеет место при 377 К, а также к проявлению ФП в сульфиде $Cu_{1,81}S$, который для сульфида с составом $Cu_{1,8}S$ происходит при 364 К [19]. Два фазовых перехода следуют друг за другом, сливаясь в один широкий пик. Нестехиометрический $Cu_{1,81}S$ присутствует в виде отдельной фазы во всех образцах, кроме $Na_{0,4}Cu_{1,45}S$, согласно результатам рентгенофазового анализа (см. Табл.1). Разброс значений температуры ФП при разных составах можно объяснить, влиянием растворенного натрия и влиянием нестехиометричности, которую трудно контролировать у сульфидов.

Наиболее низкие значения проводимости (ниже 5 S/cm) наблюдаются для сплава $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$, наиболее высокие значения (от 47 до 68 S/cm) – для $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$.

Для участков с полупроводниковым характером проводимости на рис. 4 были определены энергии активации проводимости образцов, представленные в табл. 2. Как видно из табл. 2, во всех семи образцах энергия активации составляет около 0.15 эВ. Для низкотемпературной фазы сульфида меди (джерлеита $Cu_{1,92}S$) получена энергия активации 0.09 эВ [24]. Увеличение энергии активации проводимости по сравнению с результатом для чистого сульфида меди может быть обусловлено необходимостью преодоления носителями тока энергетических барьеров при переходах между проводящими кристаллитами в нанокompозите.

Таблица 2

Энергии активации электронной проводимости нанокompозитов выше точки фазового перехода в халькоците

Номинальный состав образца	Интервал температуры, К	E_a , эВ
$Na_{0,3}Cu_{1,6}S$	370–430	0.15±0.01
$Na_{0,35}Cu_{1,5}S$	367–435	0.14±0.01
$Na_{0,4}Cu_{1,55}S$	370–570	0.15±0.01
$Na_{0,4}Cu_{1,45}S$	370–430	0.13±0.01
$Na_{0,4}Cu_{1,5}S$	370–570	0.17±0.01
$Na_{0,35}Cu_{1,55}S$	370–430	0.13±0.01
$Na_{0,35}Cu_{1,6}S$	367–435	0.14±0.01

При постоянной концентрации носителей температурная зависимость проводимости определяется только изменением подвижности носителей μ . В предположении постоянной концентрации носителей, что может иметь место в температурных областях с металлическим характером проводимости, по углам наклона зависимостей $\ln \sigma$ ($\ln T$) определялись факторы рассеяния r в формуле $\mu \sim T^{-r}$

Найденные значения факторов рассеяния носителей в области температур 350–560 К лежат в пределах от 0.78 до 2.1, меняясь в зависимости от содержания примеси (натрия). Подобные высокие значения ($r=2.1 \div 2.4$) фактора рассеяния наблюдались также для дырок в суперионном селениде меди в работе [25].

Температурные зависимости коэффициента электронной термо-э.д.с. образцов представлены на рисунке 5. Знак коэффициента положителен для всех образцов, что соответствует дырочному типу проводимости. В целом, с повышением температуры, наблюдается тенденция к росту коэффициента

электронной термо-э.д.с. Наиболее сильно возрастает коэффициент термо-э.д.с. в области выше 550 К, исключением здесь является только сплав $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$, у которого коэффициент термо-э.д.с. практически постоянен в широком интервале (400–600) К. Наиболее высокие значения коэффициента электронной термо-э.д.с. в 1.3 мВ/К достигаются у состава $Na_{0,35}Cu_{1,6}S$. В целом, коэффициент термо-э.д.с. во всех образцах выше, чем в чистом нанокристаллическом $Cu_{1,8}S$ (Cu_9S_5) [22].

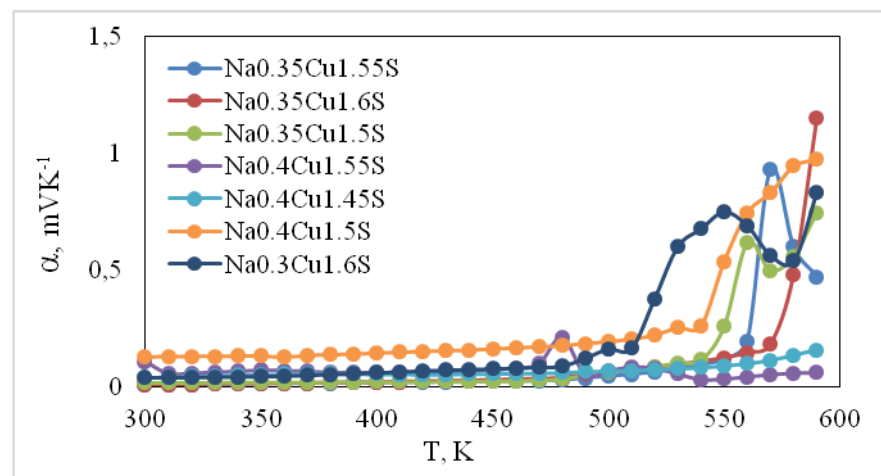


Рисунок 5. Температурные зависимости коэффициента электронной термо-э.д.с. нанокompозитов номинального состава $Na_{0,3}Cu_{1,6}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,6}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,45}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$.

По измеренным одновременно значениям проводимости и коэффициента электронной термо-э.д.с. были определены значения термоэлектрической мощности материала $P = \alpha^2 \sigma$, представленные на рис. 6.

Таким образом, электрические свойства изученных нанокompозитов похожи на свойства близкого к стехиометрии $Cu_{2,8}S$: достаточно низкая электронная проводимость и высокий коэффициент электронной термо-э.д.с. Причиной может быть наличие слабопроводящих межфазных прослоек и допирование натрием нестехиометрического сульфида $Cu_{1,8}S$, приводящее к компенсации дырок электронами примесных атомов натрия. Проводимость сплава $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$ оказалась значительно ниже, по сравнению с электронной проводимостью других сплавов. Аналогичная ситуация наблюдалась при легировании сульфида меди литием, согласно нашей работе [28].

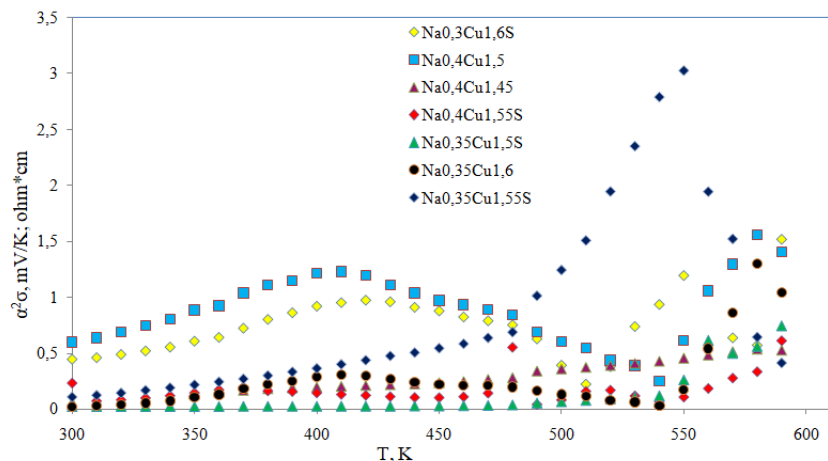


Рисунок 6 – Зависимости термоэлектрической мощности нанокompозитных образцов с номинальными формулами $Na_{0,3}Cu_{1,6}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,6}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,45}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$ от температуры.

Ход температурных зависимостей электронной проводимости исследованных нанокompозитных сплавов, в исследованном интервале от 300 до 600 К отмечается несколькими экстремумами в точках фазовых переходов. Резко выраженный максимум около 400 К отмечается у всех составов. Для областей с металлическим характером проводимости в предположении постоянной концентрации носителей из температурных зависимостей проводимости были определены факторы рассеяния носителей тока и определены основные механизмы рассеяния.

Заметно значительное повышение термоэлектрической мощности сульфида меди при замещении меди натрием в области температур 300 – 500 К.

На рисунке 7 представлены температурные зависимости теплопроводности нанокompозитных образцов с номинальным составом $Na_{0,3}Cu_{1,6}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$; $Na_{0,35}Cu_{1,6}S$, $Na_{0,4}Cu_{1,45}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$; $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$ в интервале температур от комнатной до 600 К.

Наблюдаются очень низкие значения теплопроводности (до 0.1 Вт/мК), что является благоприятным фактором для использования этого материала в термоэлектрических целях. Низкая теплопроводность связана с «расплавленностью» катионной подрешетки материала, приводящей к подавлению фоновой теплопроводности, а также с наноразмерностью кристаллитов и многофазностью материала, обуславливающими дополнительные структурные дефекты, на которых происходит рассеяние фононов.

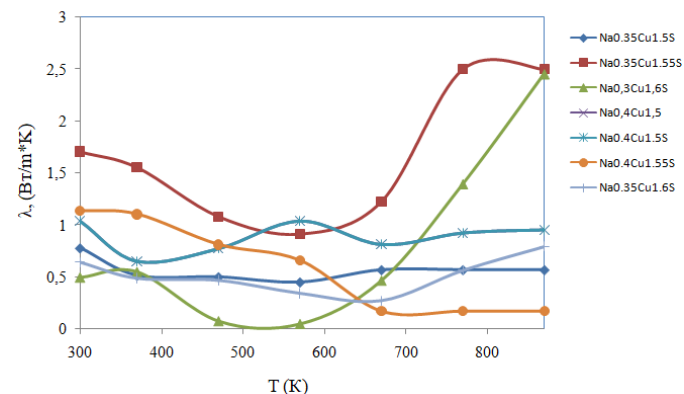


Рисунок 7 – Температурная зависимость теплопроводности для нанокompозитных образцов с номинальными формулами $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$, $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$, $Na_{0,3}Cu_{1,6}S$, $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$, $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$, $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$, $Na_{0,35}Cu_{1,6}S$.

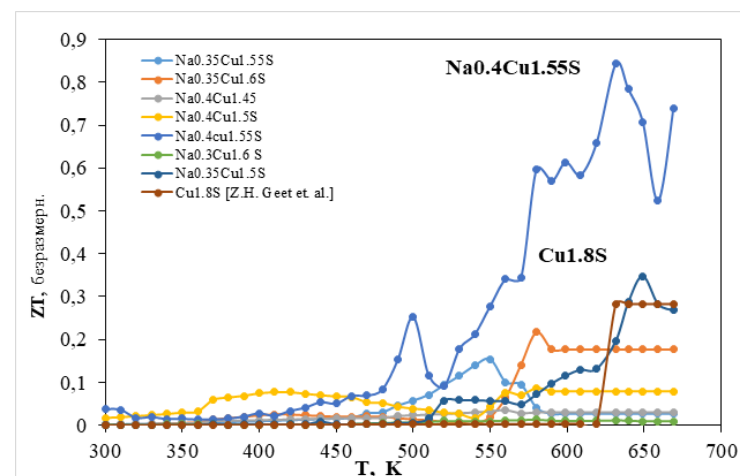


Рисунок 8 – Температурные зависимости термоэлектрической эффективности нанокompозитных образцов с номинальными формулами $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$, $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$, $Na_{0,3}Cu_{1,6}S$, $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$, $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$, $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$, $Na_{0,35}Cu_{1,6}S$.

В недавней работе [14] для нанокристаллов сульфида меди, допированных натрием, также наблюдалась низкая теплопроводность; однако для наших образцов теплопроводность в интервале от 300 до 500 К оказалась в несколько раз ниже, очевидно из-за гораздо более низкой электронной составляющей теплопроводности.

По результатам измерений кинетических параметров были определены значения безразмерной термоэлектрической добротности $ZT = \sigma_e \alpha_e^2 T / \lambda$, представленные на рис. 8. За исключением образца $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$, наблюдаются низкие значения ZT , ниже, чем в чистом сульфиде меди, что можно объяснить неудачным количественным соотношением присутствующих в образцах фаз. Для образца $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$ наблюдается высокое значение $ZT = 0.84$ при 358°C .

Глава 5 (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ). В данной главе приведены основные результаты измерений термоэлектрических свойств второй группы нанокompозитных сплавов (с номинальными формулами $Na_{0.05}Cu_{1.95}S$, $Na_{0.075}Cu_{0.925}S$, $Na_{0.1}Cu_{1.9}S$, $Na_{0.125}Cu_{1.75}S$, $Na_{0.15}Cu_{1.80}S$, $Na_{0.17}Cu_{1.80}S$, $Na_{0.20}Cu_{1.77}S$) в интервале температур от комнатной до 600 K .

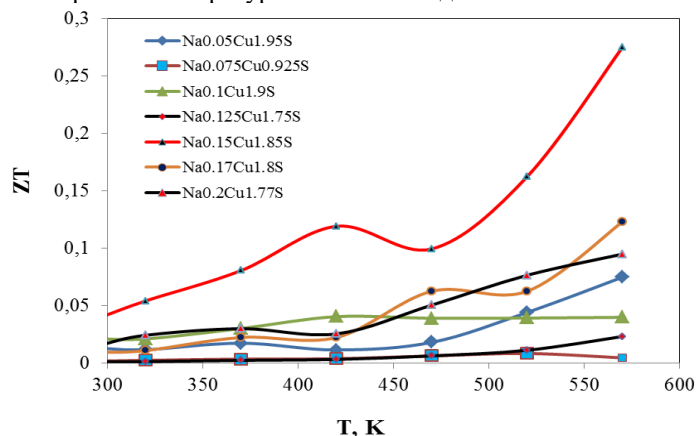


Рисунок 9 – Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической эффективности нанокompозитных образцов с номинальными формулами $Na_{0.05}Cu_{1.95}S$, $Na_{0.075}Cu_{0.925}S$, $Na_{0.1}Cu_{1.9}S$, $Na_{0.125}Cu_{1.75}S$, $Na_{0.15}Cu_{1.80}S$, $Na_{0.17}Cu_{1.80}S$, $Na_{0.20}Cu_{1.77}S$.

По результатам измерений кинетических параметров были определены значения безразмерной термоэлектрической добротности $ZT = \sigma_e \alpha_e^2 T / \lambda$, представленные на рисунке 9. Максимальный $ZT = 0.28$ при 570 K получен для сплава $Na_{0.15}Cu_{1.85}S$. Это значительно выше, чем $ZT \approx 0.2$ при той же температуре для легированного натрия Cu_9S_5 , достигнутый ранее в работе Z.H. Ge et. al.

Как видно из рисунка 10, термоэлектрическая эффективность $Na_{0.15}Cu_{1.85}S$ проходит через минимум при 470 K , после чего растет, достигая максимума $ZT \approx 0.3$ при температуре 570 K . Поскольку свойства материала сильно зависят от нестехиометрии сульфида меди, наблюдаемое высокое значение ZT позволяет надеяться на возможность улучшить этот показатель при вариации содержания меди и натрия в пределах области гомогенности этой

фазы. Кроме того, видно, что на рисунке 9 кривая $ZT(T)$ имеет тенденцию к росту. Расширение температурного интервала до 800 K должно сильно увеличить максимальный ZT материала.

Глава 6 (ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ). В данном разделе приведены результаты замещения части меди литием в суперионном сульфиде меди. Исследуемый новый термоэлектрический материал $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$ является твердым раствором на основе ГЦК - модификации сульфида меди. $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$ в гексагональной и кубической модификациях относится к суперионным проводникам, ионная проводимость по катионам составляет $0.26\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при энергии активации 0.45 эВ . Выше температуры суперионного фазового перехода происходит “плавление” катионной подрешетки, что обеспечивает низкую решеточную теплопроводность материала (ниже $1\text{ Вт м}^{-1}\text{ K}^{-1}$). Электронная проводимость осуществляется дырками, подвижность которых находится в пределах $3 - 50\text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ в зависимости от температуры и нестехиометричности состава. При комнатной температуре общая электропроводность равна $400\text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$. Коэффициент электронной термо-э.д.с. равен 100 мкВ/К при 50°C и значительно растет с повышением температуры.

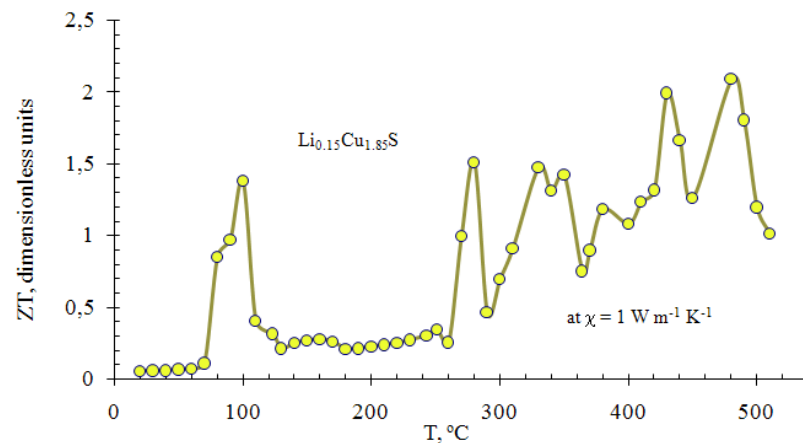


Рисунок 11 – Температурная зависимость термоэлектрической эффективности ZT сплава $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$ при условном значении теплопроводности $1\text{ Вт м}^{-1}\text{ K}^{-1}$

У сплава $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$ обнаружены высокие значения коэффициента электронной термо-э.д.с. ($200 \div 600$) мкВ/К в интервале $300 - 500^\circ\text{C}$. Сплав $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$ имеет достаточно высокую электронную проводимость в сотни $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ на протяжении температурного интервала $100 - 500^\circ\text{C}$, в суперионном состоянии материал имеет низкую теплопроводность около $1\text{ Вт м}^{-1}\text{ K}^{-1}$.

Совокупность перечисленных свойств обеспечивает высокие значения безразмерной термоэлектрической эффективности $ZT \geq 1$ (рисунок 11).

Основные выводы и результаты

1. Впервые синтезированные сплавы с номинальными формулами $\text{Na}_{0,3}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,45}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$ являются композитными, состоящими из смеси наноразмерных кристаллитов моноклинного халькоцита Cu_2S , нестехиометрического триклинного сульфида меди $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$ и гексагонального дисульфида натрия Na_2S_2 . Размеры частиц свеже синтезированных порошков находятся в пределах 10 – 96 нм согласно оценкам из полуширины рентгеновских линий. Электронная микроскопия дает размеры кристаллитов примерно от 60 до 600 нм, что обусловлено ростом зерен при спекании материала.

2. Поскольку дисульфид натрия является диэлектриком, электрические свойства образцов определяются, в основном, кристаллитами халькоцита Cu_2S и нестехиометрического сульфида меди $\text{Cu}_{1,81}\text{S}$. Присутствие диэлектрических нанокристаллов Na_2S_2 оказывает влияние на электрические свойства нанокompозитов в целом, разделяя проводящие зерна. Рост содержания натрия в сульфиде меди в пределах области твердой растворимости приводит к снижению проводимости, повышению коэффициента термо-э.д.с., уменьшению теплопроводности и к возрастанию термоэлектрической эффективности.

3. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые переходы в сплавах $\text{Na}_{0,3}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$; $\text{Na}_{0,35}\text{Cu}_{1,6}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,45}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,5}\text{S}$; $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,55}\text{S}$ и обнаружено два эндотермических тепловых эффекта: около 380 К и вблизи 730 К, соответствующие структурному фазовому переходу из моноклинного халькоцита Cu_2S в суперионную гексагональную модификацию Cu_2S и структурному фазовому переходу из гексагональной модификации сульфида меди в также суперионную кубическую фазу Cu_2S соответственно.

Обнаружено, что энтальпия фазового перехода в Cu_2S около 380 К в целом убывает с возрастанием содержания натрия в сплаве.

4. Для исследуемого материала $\text{Na}_{0,4}\text{Cu}_{1,45}\text{S}$ при теплопроводности около 0.2 Вт/мК максимальная термоэлектрическая эффективность достигает величины $ZT = 0.84$ при температуре 630 К, что значительно выше, чем значение $ZT = 0.2$ при той же температуре для легированного натрия Cu_9S_5 , достигнутое в работе Z.H. Ge et al. [14].

5. Полученные сплавы с меньшим содержанием натрия $\text{Na}_{0,05}\text{Cu}_{1,95}\text{S}$, $\text{Na}_{0,075}\text{Cu}_{1,925}\text{S}$, $\text{Na}_{0,10}\text{Cu}_{1,90}\text{S}$, $\text{Na}_{0,125}\text{Cu}_{1,750}\text{S}$, $\text{Na}_{0,15}\text{Cu}_{1,85}\text{S}$, $\text{Na}_{0,17}\text{Cu}_{1,80}\text{S}$, $\text{Na}_{0,20}\text{Cu}_{1,77}\text{S}$ являются гетерофазными, состоящими из смеси наноразмерных кристаллитов дигенита Cu_9S_5 , дисульфида меди CuS_2 , ковеллина CuS , анилита Cu_7S_4 . Только при самом большом содержании натрия в сплаве (химический состав $\text{Na}_{0,20}\text{Cu}_{1,77}\text{S}$) появляется фаза $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$, отличающаяся от других фаз

своей квазиодномерной кристаллической структурой. Других соединений, содержащих натрий, не обнаружено, хотя энергодисперсионный рентгеновский анализ показывает примерно равномерное распределение натрия во всех образцах.

Для состава $\text{Na}_{0,15}\text{Cu}_{1,85}\text{S}$ наблюдаются высокие значения электронной проводимости, коэффициента электронной термо-э.д.с. и низкая теплопроводность на уровне 0.2 Вт/мК, что дает достаточно высокий показатель безразмерной термоэлектрической эффективности $ZT \approx 0.28$ при 570 К.

6. С помощью ампульного метода синтеза получен гомогенный образец $\text{Li}_{0,15}\text{Cu}_{1,85}\text{S}$ и исследованы его проводимость, коэффициент Зеебека и теплопроводность. У сплава $\text{Li}_{0,15}\text{Cu}_{1,85}\text{S}$ обнаружены высокие значения коэффициента электронной термо-э.д.с. (200-600) мкВ/К в интервале 570 - 770 К, электронная проводимость выше $100 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ в интервале 370 - 770 К, в суперионном состоянии материал имеет низкую теплопроводность около 1 Вт $\text{м}^{-1}\text{К}^{-1}$. Совокупность перечисленных свойств обеспечивает высокие значения безразмерной термоэлектрической эффективности $ZT \geq 1$ в области 670 - 770К, с локальными максимумами, достигающими $ZT=1.5 \div 2.1$, что находится на уровне лучших мировых достижений для объемных термоэлектрических материалов.

Список цитируемой литературы

- 1 Liu H., Shi X., Xu F. Copper ion liquid-like thermoelectric // Nat. Mater. 2012. Vol. 11. P. 422-425.
- 2 Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Current trends in the physics of thermoelectric materials // PHYS-USP. 2010. Vol. 53. P. 789-803.
- 3 Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения A_2B^{VI} – М.: Металлургия. 1980. 132 с.
- 4 Brown D.R., Day T., Caillat T., Snyder G.J. Chemical Stability of $(\text{Ag,Cu})_2\text{Se}$: a Historical Overview // Journal of electronic materials. 2013. Vol. 42. P. 2014-2019.
- 5 Коржув М.А., Лаптев А.В. Эффекты изменения состава образцов суперионного Cu_{2-x}Se под действием электрического тока // Журнал технической физики. 1989. Т.59, №4. С. 62-66.
- 6 Slack G.A. CRC Handbook of Thermoelectricity. – Cardiff: CRC Press. Boca Raton, 1995. 157 p.
- 7 Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials // Energy Storage Materials. 2016. V.3. P. 85-97.
- 8 Gahtori B., Bathul S., Tyagi K. et al. Giant enhancement in thermoelectric performance of copper selenite by incorporation of different nanoscale dimensional defect features// Nano Energy. 2015. Vol. 13. P. 36-46.
- 9 Zhao L.L., Wang X.L., Fei F.Y. et al. High thermoelectric and mechanical performance in highly dense Cu_{2-x}S bulks prepared by a melt-solidification technique// J. Mater. Chem. 2015. Vol. 3. P. 9432-9437.

- 10 Dennler G., Chmielowski R., Jacob S. Are binary copper sulfides/selenite's really new and promising thermoelectric materials // *Adv. Energy Mater.* 2014. Vol. 4. P. 1301581-12.
- 11 Balapanov M.Kh., Bikkulova N.N., Mukhamedyanov U.Kh. et al. Phase transitions and transport phenomenon in $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ superionic compound // *Phys. stat. sol. (b)*. 2004. Vol. 241. P. 3517-3524.
- 12 Balapanov M.Kh., Ishembetov R.Kh., Kuterbekov K.A. et al. Influence of the cation sublattice defectness on the electronic thermoelectric power of $\text{Li}_x\text{Cu}_{(2-x)-\delta}\text{S}$ ($x \leq 0.25$) // *Inorganic materials*. 2014. Vol. 50. P. 930-933.
- 13 Balapanov M.Kh., Yakshibaev R.A., Gafurov I.G. et al. Superionic conductivity and crystal structure of $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ alloys // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. 2005. Vol. 69. P. 623-626.
- 14 Ge Z.H., Zhang B.P., Chen Y.X. et al. Synthesis and transport property of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ as a promising thermoelectric compound // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 12697-12699.
- 15 Ge Z.H., Zhang B.P., Chen Y.X. et al. Synthesis and transport property of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ as a promising thermoelectric compound // *Chem. Commun.* 2011. Vol. 47. P. 12697-12699.
- 16 David R. Brown, Tristan Day, Kasper A. Borup, Sebastian Christensen, Bo B. Iversen, and G. Jeffrey Snyder. Phase transition enhanced thermoelectric figure-of-merit in copper chalcogenides // *APL Materials* 1, 052107 (2013); doi: 10.1063/1.4827595
- 17 Рид С., Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / пер. с англ. М.: Техносфера. 2008. 232 с.
- 18 Hohne G.W.H., Hemminger W.F., Flammersheim H.F. Differential scanning calorimetry. Berlin; Heidelberg: Springer-Verlag, 2003. 299 p.
- 19 Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. The Cu-S (copper-sulfur) system // *J Phase Equilib.* 1983. Vol. 4. P. 254-271.
- 20 Momida H., Yamashita T. and Oguchi T. *J. Phys. Soc. Jpn.* 2014. Vol. 83. Pp. 124-713.
- 21 Munson R.A., DeSorbo W., Kouvel J.S. Electrical, Magnetic, and Superconducting Properties of Copper Disulfide // *The Journal of Chemical Physics*. 1967. Vol. 47. P. 1769-1770.
- 22 Zhang Y.X., Ma Zh., Ge Zh.-H. et al. Highly enhanced thermoelectric properties of $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ by introducing PbS // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. Vol. 764. P. 738-744.
- 23 Will G., Hinze E. *Eur. J. Miner.* 2002. Vol. 14. P. 591-598.
- 24 Sorokin G. P. and Paradenko A. P. *Izvestiya Vuzov. Fizika (USSR)*. 1966. No 5. P. 91-95.
- 25 Guastavino F., Luquet H., Bougnot J. and Savelli M. Electrical properties of high digenite $\alpha\text{-Cu}_{2-y}\text{S}$ ($0 < y < 0.27$) // *J. Phys. Chem. Sol.* 1975. Vol. 36. P. 621-622.

- 26 Iokota I. On the Theory of Mixed Conduction with Special Reference to Conduction in Silver Sulfide Group Semiconductors // *J. Phys. Soc. Jpn.* 1961. Vol. 16. P. 2213-2223.
- 27 Marshall R., Mitra S. S. Optical Properties of Cuprous Sulfide // *J. Appl. Phys.* 1965. Vol. 36. P. 3882-3883.
- 28 Евраз. Патент. Новый термоэлектрический материал – $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ / Балапанов М.Х., Кутербеков К.А., Р.Х. Ишембетов, М.М. Кубенова, А.М. Кабышев, К.Ж. Бекмырза, Р.А. Якшибаев.; опубл. 31.08.18, Бюл. №201700289/31. 9 с.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

- 1 M.K. Balapanov, R.K. Ishembetov, K.A. Kuterbekov, M.M. Kubenova, V.N. Danilenko, K.S. Nazarov, R.A. Yakshibaev Thermoelectric and thermal properties of superionic $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$) compounds // *Letters on materials*. – 2016. – Vol. 6(4). – P. 360-365. (Web of Science Q3, процентиль 45). <https://clck.ru/ekBqr>
- 2 Balapanov M.K., Ishembetov R.K., Kubenova M.M., Kuterbekov K.A., Nazarov K. S., and Yakshibaev R. A. Electronic and ionic Zeebeck coefficients in $\text{Ag}_{0.25-\delta}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ and $\text{Ag}_{1.2-\delta}\text{Cu}_{0.8}\text{Se}$ Mixed Conductors // *Russian Journal of Electrochemistry*. – 2017. – Vol. 53, №8. – P. 859. DOI:10.1134/S1023193517080031 (WOS Q4 IF= 1.043, процентиль 20). <https://clck.ru/ejxVk>
- 3 K.A. Kuterbekov, M.Kh. Balapanov, M.M. Kubenova, R. Sh. Palymbetov, R.Kh. Ishembetov, S.M. Sakhabayeva, A.M. Kabyshev, B.M. Akhmetgaliev, K.Zh. Bekmyrza, E.T. Abseitov, Sh.G. Giniyatova Thermal properties of nanocrystalline copper sulfides $\text{K}_x\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ ($0 < x < 0.05$) // *Letters on Materials*. – 2022. – Vol. 12 (3). – P. 191-196. DOI: 10.22226/2410-3535-2022-3-191-196. (WOS, процентиль Scopus 32). <https://clck.ru/34fifw>
- 4 Kuterbekov K., Kubenova M., Baitasov T., Kabyshev A., Azhibekov A., Kenzhebatyr B., Alibay T., Balapanov M., Ishembetov R. Electron thermal emf for $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$.// Статья в сборнике: E3S Web of Conferences. International Conference on Advances in Energy Systems and Environmental Engineering, ASEE 2017. 2017. C. 00096. <https://clck.ru/34figc>
- 5 M. Kh. Balapanov, R.Kh. Ishembetov, K.A. Kuterbekov, M.M. Kubenova, R.F. Almukhametov, and R.A. Yakshibaev. Transport phenomena in superionic $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ($x = 0,05; 0,1; 0,15; 0,2$) compounds // *Ionics*. – 2018. – Vol. 24(5). – P. 1349-1356. (WOS Q2 IF=2.289, процентиль Scopus 83). DOI:10.1007/s11581-017-2299-z. <https://clck.ru/ejxpB>
- 6 Balapanov M.K., Kubenova M.M., Kuterbekov K.A., Ishembetov R.K., Yakshibaev R.A. Phase analysis, thermal and thermoelectric properties of nanocrystalline $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$, $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$, $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$ alloys // *Eurasian Journal of*

Physics and Functional Materials. –2018. – Vol .2.– P.231-241. Процентиль Scopus 14. DOI:10.29317/EJPFM.2018020304 , <https://clck.ru/ejxSR>

7 Kubenova M.M., Balapanov M.K., Kuterbekov K.A., Abseitov E.T., Ishembetov R.K. Electrophysical and thermal properties of $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ($x = 0.05, 0.075, 0.10$) and $\text{Na}_{0.125}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ semiconductor alloys // Open school-conference of NIS countries ultrafine grained and nanostructured materials. IOP Conference Series- Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 447. – Article Number 012031. – P. 1-6. DOI 10.1088/1757-899X/447/1/012031 <https://clck.ru/ek7WX>

8 M.M. Kubenova, M.Kh. Balapanov, K.A. Kuterbekov, R.Kh. Ishembetov, A.M. Kabyshev, Y.Kh. Yulaeva. Phase composition and thermoelectric properties of the nanocomposite alloys $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x-y}\text{S}$ // Eurasian Journal of Physics and Functional Materials. – 2020. – Vol. 4 (1). – P. 67-85. Процентиль Scopus 14. DOI: 10.29317/ejpfm.2020040108 <https://clck.ru/Z655h>

9 Kubenova M.M., Balapanov M.K., Kuterbekov K.A., Ishembetov R.K., Bekmyrza K.Z., Kabyshev A.M. Some Thermoelectric Phenomena in Copper Chalcogenides Re-placed by Lithium and Sodium Alkaline Metals // Nanomaterials. – 2021. – Vol. 11(9). – P. 2238. DOI:10.3390/nano11092238 WOS Q1, IF=5.076, Процентиль Scopus 79 <https://clck.ru/ejxZa>

10 K. A. Kuterbekov, M. Kh. Balapanov, M. M. Kubenova, R. Kh. Ishembetov, M. Kh. Zeleev, R. A. Yakshibaev, A. M. Kabyshev, R. A. Alina, K. Zh. Bekmyrza, B. U. Baikhozhaeva, E. T. Abseitov, L. U. Taimuratova. Chemical diffusion and ionic conductivity in nonstoichiometric nanocrystalline superionic $\text{Na}_x\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ($x = 0.1, 0.15, 0.2, 0.25$) materials // Ionics. 2022. V. 28. P. 4311–4319. SJR Scopus =0.52. Квартиль Q2. Impact factor Scopus = 2.817. [doi.org/10.1007/s11581-022-04651-y https://clck.ru/34finY](https://clck.ru/34finY)

11 М.Х. Балапанов, К.А. Кутербеков, Р.Х. Ишембетов, М.М. Кубенова, А.М. Кабышев, К.Ж. Бекмырза, Р.А. Якшибаев. Новый термоэлектрический материал– $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ // Евразийский патент (ЕАПВ). Москва. – 2018. – № 030605. <https://clck.ru/ekCAQ>

Диссертант



М.М. Кубенова