

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уфимский университет науки и технологий»

На правах рукописи



**Кубенова Маржан Маликовна**

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

1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

**Научный руководитель**

доктор физико-математических наук,  
профессор Балапанов М.Х.

**Научный консультант**

доктор физико-математических наук  
профессор Кутербеков К.А.

Уфа – 2023

## СОДЕРЖАНИЕ

<b>ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ</b> .....	3
<b>ВВЕДЕНИЕ</b> .....	4
<b>1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ</b> .....	13
1.1 Структура и свойства .....	13
1.1.1 Твердые растворы на основе систем Cu-Na-S.....	15
1.1.2 Твердые растворы на основе сульфида меди.....	19
1.1.3 Твердые растворы на основе систем Cu-Li-S.....	21
1.2 Методы синтеза перспективных термоэлектрических материалов .....	23
1.3 Транспортные явления в смешанных электронно-ионных проводниках.....	27
1.3.1 Особенности переноса электронов в халькогенидах меди .....	27
1.3.2 Электронная проводимость и термо-э.д.с.....	28
1.4 Ионная проводимость.....	35
1.5 Эффект Зеебека.....	42
1.6 Теплопроводность.....	50
1.7 Практическое применение сульфида меди и его сплавов.....	55
<b>2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА</b> .....	59
2.1 Синтез материалов.....	59
2.2 Методики аттестации синтезированных образцов .....	63
2.3 Методика измерений электрической проводимости и термо-э.д.с. ....	67
2.4 Методика измерения температуропроводности и теплопроводности.....	68
<b>3. АТТЕСТАЦИЯ ОБРАЗЦОВ</b> .....	70
3.1 Результаты рентгенофазового анализа.....	70
3.2 Результаты электронной микроскопии.....	77
3.3 Результаты исследования тепловых эффектов методом дифференциальной сканирующей калориметрии .....	81
3.4 Результаты дифференциального термического анализа.....	84
<b>4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ <math>\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}</math> (<math>x=0.3, 0.35, 0.4</math>; <math>y=0.4, 0.45, 0.5, 0.55</math>)</b> .....	87
4.1 Электронная проводимость $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$ .....	87
4.2 Коэффициент электронной термо-э.д.с. ....	94
4.3 Температуропроводность и теплопроводность.....	97
4.4 Термоэлектрическая эффективность.....	102
<b>5. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ <math>\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}</math> (<math>x=0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15, 0.17, 0.20</math>; <math>y=0.05, 0.075, 0.1, 0.25, 0.2, 0.23</math>)</b> .....	103
5.1 Аттестация материалов.....	103
5.2 Электрические и тепловые свойства $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$ .....	106
<b>6. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА <math>\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}</math></b> .....	113
<b>ЗАКЛЮЧЕНИЕ</b> .....	118
<b>СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ</b> .....	120

## ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

ТЭМ	– термоэлектрический материал;
ВЭТЭМ	– высокоэффективный термоэлектрический материал;
Э.Д.С.	– Электродвижущая сила;
НСМ	– Наноструктурированные суперионные материалы;
ЭГД	– Электрогидродинамический удар;
ДТА	– Дифференциально-термический анализ;
ДСК	– Дифференциальная сканирующая калориметрия;
НИР	– научно-исследовательская работа;
НИБ	– натрий-ионные батареи;
НИА	– натрий – ионные аккумуляторы;
ЛИА	– литий – ионные аккумуляторы;
РЭМ	– растровая электронная микроскопия;
РФА	– рентгеновский фазовый анализ;
ЯМР	– ядерно-магнитный резонанс;
ФП	– фазовый переход;
СХМ	– суперионные халькогенидные меди;

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы исследования.

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, 2]. 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. При этом не усложняется технология его получения [3, 4].

Эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую идеального термоэлектрического генератора определяется эффективностью Карно и характеристиками материалов как [4]:

$$\eta = \left( \frac{T_{\text{гор.}} - T_{\text{хол.}}}{T_{\text{гор.}}} \right) \left[ \frac{\sqrt{1 + ZT_{\text{ср.}}} + 1}{\sqrt{1 + ZT_{\text{ср.}}} + \left( \frac{T_{\text{хол.}}}{T_{\text{гор.}}} \right)} \right] \quad (1)$$

где  $T_{\text{гор.}}$  – температура горячей стороны,  $T_{\text{холд.}}$  – температура холодной стороны;  $ZT_{\text{сред}}$  – средняя безразмерная термоэлектрическая добротность, которая является критической мерой для производительности материалов. Значение  $ZT$  материала рассчитывается по формуле:

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

где  $\alpha$  (V/K) - коэффициент Зеебека;  $\sigma$  (Ом<sup>-1</sup>м<sup>1</sup>) – проводимость;  $\chi$  (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  $(Bi_{1-x}Sb_x)_2(Se_{1-y}Te_y)_3$ , 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 [3, 4].

Превосходные термоэлектрические свойства халькогенидов меди и серебра давно известны [5-7], 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 [8], аналогичные проблемы описаны и в работах [9, 10]. Бум интереса специалистов к этому классу материалов – возник недавно после публикации статьи [1] группы G.J. Snyder (США). В ней был сделан упор на суперионную, «жидкоподобную» кристаллическую природу селенида меди, способствующую снижению решеточной теплопроводности [11]. Эта и последующие публикации фактически создали новое перспективное направление – конструирование эффективных термоэлектрических материалов через снижение теплопроводности, путем созданием условий, подавляющих распространение фононов, но не препятствующих электронному транспорту [2]. 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 [2-4, 12-15].

За последние 3-4 года интенсивных исследований добротность  $ZT$  была существенно повышена: для селенида меди до величины  $ZT=2.1$  при 973 К [16], для сульфида меди  $Cu_{1.97}S$  - до  $ZT=1.9$  при 970 К [17]. Однако, проблемой этих материалов остается риск быстрой деградации материала, что заметно снижает практическую ценность вышеприведенных работ [18].

Активные исследования аномально быстрой диффузии ионов в твердых телах начались с развитием представлений о дефектной структуре (идеи Шоттки, Френкеля и К. Вагнера [19, 20]). Было установлено, что быстрая диффузия в супериониках обусловлена особенностями их кристаллической структуры. При этом, высокая ионная проводимость наблюдается в кристаллах с сильной структурной разупорядоченностью. Например, в йодиде серебра, ионы йода образуют жесткий каркас решетки, а ионы серебра постоянно перемещаются по многочисленным пустотам решетки. Степень беспорядка в подрешетке серебра выше, чем в жидкости, и при плавлении кристалла – скорость диффузии серебра снижается. Факт корреляции между степенью разупорядочения решетки и величиной ионной проводимости описаны, например, в работах [20, 21].

При исследовании сульфидов и селенидов 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 [22-29]. Это значительно улучшает перспективы халькогенидов меди для практического использования. В 2017 году была опубликована работа большой международной группы исследователей (USA, Canada, China) [30], в которой они, в продолжение работ [24, 25], исследовали легированный литием селенид меди. Работа [30] также подтвердила, что легирование литием улучшает стабильность селенида меди, сохраняя высокие термоэлектрические характеристики. Для состава  $Li_{0.09}Cu_{1.9}Se$  ими получено максимальное значение  $ZT$  около 1.4 – при 1000 К. В недавней работе китайских исследователей Ge Z.H.

et al. [31] описаны термоэлектрические свойства сульфида меди  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  (дигенита), допированного натрием. Допирование натрием и наноструктурирование – позволило им увеличить добротность  $ZT$  сульфида меди от величины 0.6 – до 1.1 при 773 К [31].

Суперионные термоэлектрические материалы имеют некоторые особенности, например, в [32–35], резкое скачкообразное увеличение значения  $ZT$  наблюдалось в области суперионного фазового перехода. Этот факт заслуживает особого внимания и дальнейшего детального исследования, поскольку это дает надежду использовать его как еще один способ улучшения термоэлектрических характеристик. В халькогенидов область суперионного фазового перехода может занимать несколько десятков градусов, а температура начала перехода зависит от нестехиометрии и наличие примеси, стабилизирующей суперионное состояние при более низкой температуре [19].

Понижение температуры фазового перехода можно использовать для переноса рабочей зоны термоэлектрика в область более низких температур, в которой диффузия меди затруднена. Значительно снижается при сохранении высокого значения  $ZT$ , что должно значительно снизить деградацию материала.

В этом отношении более подходящими выглядят литий замещенные сульфиды и селениды меди, так как они могут быть однофазными даже при комнатной температуре [25]. Натрий замещенные сульфиды с заметным содержанием натрия представляют собой смеси различных сульфидных фаз при комнатной температуре [36–40], либо образуются отдельные химические вещества со свойствами, далекими от от свойств исходного термоэлектрического материала; например,  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$  [41] представляет собой поведение идеального металла. Однако многофазные натрий содержащие сульфиды меди полученные в нанокристаллическом состоянии, оказываются наноккомпозитами, что благоприятно сказывается их термоэлектрические и термические свойства.

В последние 10–15 лет основной тенденцией повышения термоэлектрической эффективности является ингибирование теплопроводности материала [2–4, 42]. Большинство способов уменьшить теплопроводность при

сохранении высокой электропроводности материала каким-то образом связано с наноструктурированием материала. Согласно обзорной статье П. Пичанусакорна и П. Бандару [42], наноструктурированные материалы, такие как сверхрешетки и нанопроволоки, действительно обещают значительное снижение теплопроводности решетки  $k_L$  — в основном за счет уменьшения длины свободного пробега  $\lambda$ , однако проблемы изготовления фактически исключают их широкое применение, поэтому объемные материалы со встроенными наноразмерными элементами выглядят сейчас более подходящими для практического применения. На наш взгляд, этот вывод по-прежнему актуален, и нанокompозиты и компактированные смеси нанокристаллических материалов требуют большего внимания со стороны исследователей для того, чтобы лучше понять их свойства и научиться управлять ими для улучшения их термоэлектрических свойств.

**Целью диссертационной работы является** 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 определены 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 синтезированных материалов, оценка перспектив их практического использования.

**Объектами исследования** были выбраны легированные полупроводниковые суперионные сплавы на основе сульфида меди:  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ .

**Новизна работы.** Впервые получены экспериментальные данные по электронной проводимости, коэффициенту Зеебека и теплопроводности в нанокompозитных сплавах  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  в интервале температур 300 – 600 К. Обнаружено, что во всех исследованных образцах  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$  содержится значительная доля фаз сульфида меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  (более 60%). 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 сульфиде меди 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.

Изученные материалы - применимы в качестве катодных материалов для натрий-ионных аккумуляторов вследствие большой величины их электронной и ионной проводимости при обычной температуре.

**Обоснованность и достоверность результатов работы.** Это гарантируется применением апробированного (в технических испытаниях – с контрольными образцами) и стандартизованного оборудования; согласованностью экспериментальных данных, полученных комплексом современных высокочувствительных независимых физико-химических методов исследования. Нами применены современные аттестованные методики измерения электрофизических свойств материалов; обеспечена высокая

воспроизводимость экспериментальных результатов с литературными данными. При этом, их достоверность также подтверждается результатами в высокоцитируемых статьях.

### **Основные положения, выносимые на защиту:**

1. Синтезированы нанокompозитные нестехиометрические образцы  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ , которые при комнатной температуре представляют собой смесь фаз халькоцита  $\text{Cu}_2\text{S}$ , дигенита  $\text{Cu}_{1.81}\text{S}$  и дисульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2$  с размерами кристаллитов в синтезированном порошке 10 – 96 нм.

2. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии в сплавах  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  обнаружено два эндотермических тепловых эффекта: около 380 К и вблизи 730 К, соответствующие структурному фазовому переходу из моноклинного халькоцита  $\text{Cu}_2\text{S}$  в суперионную гексагональную модификацию и структурному фазовому переходу из гексагональной модификации сульфида меди в также суперионную кубическую фазу  $\text{Cu}_2\text{S}$  соответственно.

Обнаружено, что энтальпия фазового перехода в  $\text{Cu}_2\text{S}$  около 380 К в целом убывает с возрастанием содержания натрия в сплаве.

3. Изученные образцы  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  при комнатной температуре представляют собой смесь фаз халькоцита  $\text{Cu}_2\text{S}$ , дигенита  $\text{Cu}_{1.81}\text{S}$  и дисульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2$  с размерами кристаллитов 10 – 96 нм. Поскольку дисульфид натрия является диэлектриком, электрические свойства образцов определяются кристаллитами халькоцита и дигенита.

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 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 увеличению 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. Причинами 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.

**Методы исследования.** В качестве методов получения материалов использованы низкотемпературный синтез в расплавленной щелочной среде, холодное прессование для компактирования материала.

В качестве способов управления свойствами получаемых материалов использованы легирование и замещение по ионам меди и щелочного металла, наноструктуризация и термообработка.

Для аттестации полученных материалов использовались рентгеновский дифракционный анализ, энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный анализ, сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия, дифференциальная сканирующая калориметрия и дифференциальный термический анализ.

Электрическая проводимость и термо-э.д.с. образцов исследовались на стандартной экспериментальной установке Ulvac ZEM-3 (Япония). Исследования теплопроводности твердых образцов проводились на приборе LFA 467 HT HyperFlash (NETZSCH, Германия).

Основные научные результаты получены на кафедре общей физики Уфимский университет науки и технологий и в Некоммерческом акционерном

обществе «Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева» (Казахстан, г. Астана).

### **Публикации.**

По материалам диссертационной работы опубликовано 17 работ, из которых 10 научных статей, из них 3 в рецензируемых научных журналах, рекомендованные ВАК, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования, в 7 статьях в ведущих зарубежных рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus, 1 патент, 6 статей и тезисов докладов в сборниках Всероссийских и Международных научных конференций.

**Структура и объем диссертации.** Диссертация состоит из введения, 6 разделов, заключения, списка использованных источников. Объем диссертации составляет 135 страницы, 43 рисунков и 13 таблиц. Количество использованных источников – 225.

# 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

## 1.1 Структура и свойства

Медь и сера образуют самые разнообразные соединения, начиная с халькоцита ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) до вильяминита ( $\text{CuS}_2$ ) с другими промежуточными фазами: ковеллин ( $\text{CuS}$ ), юрлеит ( $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ ), роксбиит ( $\text{Cu}_{58}\text{S}_{32}$ ), дигенит ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ), анилит ( $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ), джарлеит ( $\text{Cu}_{1.965}\text{S} \div \text{Cu}_{1.934}\text{S}$ ) [43, 44]. Наиболее известными из сульфидов меди являются халькоцит, джарлеит и дигенит.

Халькоцит  $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$  ниже  $104^\circ\text{C}$  описывается моноклинной пространственной группой  $P21/c$  с элементарной ячейкой, содержащей 48 формульных единиц  $\text{Cu}_2\text{S}$  [45]. Между  $104^\circ\text{C}$  и  $435^\circ\text{C}$  халькоцит  $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$  является гексагональным с пространственной группой  $P63/mmc$ . Выше  $435^\circ\text{C}$  высокотемпературный халькоцит  $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$  переходит в кубическую плотноупакованную структуру дигенита  $Fm\bar{3}m$  [19, 43].

При комнатной температуре халькозин обычно существует в виде смеси с джарлеитом, так как оба фазы легко переходят друг в друга. Джарлеит ( $\text{Cu}_{1.965}\text{S} \div \text{Cu}_{1.934}\text{S}$ ) имеет моноклинную решетки (пространственная группа  $P21/n$ ) и стабилен до  $93 \pm 2^\circ\text{C}$  [45], затем обратимо распадается на гексагональный халькоцит  $\text{Cu}_{1.988}\text{S}$  и гексагональный дигенит  $\text{Cu}_{1.84}\text{S}$  [46].

Джарлеит ( $\text{Cu}_{1.965}\text{S} \div \text{Cu}_{1.934}\text{S}$ ) имеет моноклинную решетку (пространственная группа  $P21/n$ ) и стабилен до  $93 \pm 2^\circ\text{C}$  [45], затем обратимо распадается на гексагональный халькоцит  $\text{Cu}_{1.988}\text{S}$  и гексагональный дигенит  $\text{Cu}_{1.84}\text{S}$  [46].

Дигенит ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ) существует в двух формах: низкотемпературная фаза (ниже  $91^\circ\text{C}$ ) и высокотемпературная кубическая форма с пространственной группой  $Fm\bar{3}m$  (выше  $91^\circ\text{C}$ ) [47,48]. Согласно Розебуму [46] содержание меди в дигените растет с температурой и достигает состава  $\text{Cu}_2\text{S}$  при  $435^\circ\text{C}$ .

Анилит ( $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ) относительно стабилен и образуется при температуре  $75 \pm 3^\circ\text{C}$  [43]. Анилит встречается в природе как минерал. Его кристаллическая структура ромбическая с параметрами ячеек  $a = 7,89 \text{ \AA}$ ,  $b = 7,84 \text{ \AA}$ ,  $c = 11,01 \text{ \AA}$ .

Атомы серы образуют жесткий скелет решетки, а атомы меди упорядочены в междоузлиях. Упорядоченное распределение атомов меди приводит к небольшому смещению атомов серы из ближайших кубических позиций. При содержании серы более 36.36% при комнатной температуре анилит сосуществует с ковеллитом (CuS) [43].

Ковеллит (CuS) имеет гексагональную форму с пространственной группой  $P6_3/mmc$  [18,43] и не существует в виде одной фазы при комнатной температуре [43]. Поттер [49] показал, что ковеллит стехиометричен в пределах 0,0005 мольного отношения  $n(\text{Cu})/n(\text{S})$ . При нагревании анилита выше  $75 \pm 2$  °C образуется смесь кубического дигенита и ковеллита [43]. Результаты Dennler et al. в работе [18] показано, что CuS нестабилен при температурах выше 180 °C ни на воздухе, ни в атмосфере  $\text{N}_2$ , и наблюдается разложение материала на  $\text{Cu}_2\text{S}$  и S. Это соответствует более ранней работе Д. Шаха [50], который завершил разложение CuS на  $\text{Cu}_2\text{S}$  и S в воздухе.

Роксбиит ( $\text{Cu}_{1.8125}\text{S}$ ), согласно Mumme W.G. et al. [51], имеет триклинную решетку пространственной группы P1. Структура роксбита основана на гексагональный плотноупакованный каркас атомов серы с атомами меди, занимающими эти слои, и все они имеют треугольную координацию. Другие слои, расположенные между плотно упакованными слоями серы, состоят исключительно из двойных или разделенных слоев атомов Cu. Некоторые из эти атомы Cu имеют двойную линейную координацию, но в основном они имеют трех- и четырехкратную координацию с атомами серы в плотноупакованных слоях, лежащих выше и ниже их. Кристаллическая структура роксбита имеет сильное родство со структурой низкого халькоцита и джарлеит [51].

Кристаллическая структура минералов спионкопита ( $\text{Cu}_{1.39}\text{S}$ ) и ярроуит ( $\text{Cu}_{1.12}\text{S}$ ) впервые описана Гоблом [52] в 1980 г. Спионкопит и ярроуит имеют гексагональную решетку. Пространственные группы для обоих минералов:  $P3m1$ ,  $P3m1$  или  $P321$ . Ярроуит и спионкопит имеют хорошо развитые субъединицы, сильно напоминающие элементарную ячейку ковеллина.

### *1.1.1 Соединения и сплавы системы Cu-Na-S*

Широкая область гомогенности сульфида меди по металлической подрешетке (от  $\text{Cu}_2\text{S}$  до  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ) допускает легирование другими металлами с сохранением типа кристаллической структуры, позволяя получать гомогенные образцы с нужными полезными свойствами.

Данная диссертационная работа является продолжением серии исследований по изучению сплавов сульфида меди с щелочными металлами и влияния содержания натрия на электрофизические, и в том числе термоэлектрические, свойства сплавов.

Влияние легирования натрием на явления переноса в сульфиде меди было исследовано Z.H. Ge et al. [31]. Термоэлектрические свойства объемных образцов сульфида меди  $\text{Na}_x\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.01, 0.03, 0.05$ ), консолидированных с использованием технологии искровой плазмы описано спекание из нанопорошка со средним размером наночастиц 3 нм, синтезированного методом механического сплавления. Предел растворимости натрия в кристаллической структуре сульфида выявляется как  $x = 0.01$ . Целью легирования было снижение проводимости и увеличить коэффициент Зеебека. Согласно измерениям эффекта Холла, в образцах, легированных натрием, концентрация носителей уменьшается по сравнению с чистым  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ . Кроме того, обнаружено наличие множества наноразмерных пор и зерен, что привело к снижению теплопроводности в 2–3 раза. В результате в данной работе было достигнуто высокое значение  $ZT = 1.1$  при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  для  $\text{Na}_{0.01}\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , в основном за счет снижения теплопроводности, которая почти вдвое выше, чем у чистого  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , и сравнима по величине с модифицированными материалами  $\text{PbS}$  ( $ZT \approx 1.2$  при  $650\text{ }^\circ\text{C}$ ).

Растворимость натрия в междуузлиях решетки  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  составляет 0.28 %; при более высокой концентрации натрия (для сплава  $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ) наблюдались включения фаз  $\text{Na}_2\text{S}$  и  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ .

Обратим внимание, что легкое легирование натрием было недавно изучено Z. Zhu et. al. [53] для селенида меди. Легирование Na путем механического

сплавления создает множество микропор, которые могут оптимизировать теплопередачу за счет сильного рассеяния фононов на границах между микропорами и зернами. Введение микропор — эффективный способ улучшения термоэлектрических характеристик, аналогичный другому эффективному способу введения вторичной нанопоры [3, 16, 42].

### **Бинарные соединения системы Na-S**

Свойства сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}$  хорошо изучены. Он имеет кристаллическую структуру флюорита и кубическую модификацию, ионная проводимость ( $\sim 0.1 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$  при  $723 \text{ }^\circ\text{C}$ ) высока даже для суперионных проводников и слабо зависит от катионного замещения, что свидетельствует о высоком беспорядке («плавление») катионной подрешетки. Энергия активации миграции была найдена Б. Бертвилем и др. [54] для катионной вакансии  $0.61 \pm 0.05 \text{ эВ}$ . Как известно, параметр решетки  $6.5373 \text{ \AA}$ , степень заполнения катионной подрешетки  $0.988$  [55], сильная разупорядоченность структуры обеспечивает низкую решеточную составляющую теплопроводности. В этих системах переход электрона в свойства происходит без изменения импульса электрона; разница в энергиях электронов между дном зоны проводимости и потолком валентной зоны составляет  $2.23\text{--}3.05 \text{ эВ}$  [55,56].

В работе [57] М. Kizilyalli et. al. сообщается об обнаружении новых структур  $\text{Na}_2\text{S}$  кубической и ромбической симметрии при высоких температурах. Приблизительные параметры элементарной ячейки оказались равными  $a = 11.29 \text{ \AA}$  для кубической формы соединения и  $a = 15.94 \text{ \AA}$ ,  $b = 16.00 \text{ \AA}$  и  $c = 16.18 \text{ \AA}$  для орторомбической формы.

### **$\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$**

Фаза  $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$  была обнаружена Савелсбергом Г. и Шефером Х. [58,59].  $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$  имеет моноклинный тип решетки с пространственной группой  $C2/m$ . Параметры решетки:  $a = 1563 (3)$ ,  $b = 386 (2)$ ,  $c = 1033 (2)$  пм,  $\beta = 107,6^\circ$ . Эти атомы вместе образуют атомы серы в слоях, которые уложены стопкой в направлении оси  $c$  через отдельные октаэдрически координированные атомы Na. После этого все атомы меди трижды координируются с серой. В дополнение к

двум атомам серы есть шесть соседей меди, поскольку атомы серы имеют слои, окруженные тремя атомами меди. Burschka C. и Naturforsch Z. [60] описали кристаллическую структуру  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ , который также принадлежит к классу тиокупратов.

### **$\text{NaCu}_5\text{S}_3$**

Кристаллическая структура  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$  была изучена H. Effenberger et al. [61]. Тройная система получена методом гидротермального синтеза.  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$  является гексагональным с пространственной группой  $P 6322-D 6$ ,  $Z = 2$  [61]. Структурные параметры:  $a = 6.978(5) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.209(6) \text{ \AA}$ . Энтальпия образования системы составляет 0.382 эВ.  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$  разлагается на  $\text{Cu}_{1.75}\text{S} + \text{Na}_3(\text{CuS})_4 + \text{Cu}$ . Атом S имеет неправильную координационную фигуру, созданную двумя соседними атомами Na и четырьмя атомами меди. В. Йонг и др. в работе [62] изучали оптические свойства тиокупрата  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$ . Структура Cu-S, легированная ионами щелочного металла Na, была синтезирована гидротермальным методом. Спектр диффузного отражения показал, что ширина запрещенной зоны нанокристаллов  $\text{Cu}_2\text{S}$  составляет 1.21 эВ; после легирования  $\text{Na}^+$  цвет продукта сильно изменился. Оптическая ширина запрещенной зоны, измеренная на краю полосы поглощения  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$ , составила 0.49 эВ, что свидетельствует об уменьшении фотоэлектрических свойств в видимой области спектра.

Zhang X. et. al. и соавт. [63] исследовали соединение  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$ . Сообщается, что структура  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$  состоит из двумерного каркаса Cu/S тригональной симметрии.

Соединения осуществляются по связям Cu-S с участием атомов металла из слоя GaS типа атомов серы. Если все моносульфиды и дисульфиды имеют заряд  $2^-$ , то заряды металла уменьшаются до  $\text{Na}(\text{Cu}^+)_2(\text{Cu}^{2+})(\text{S}_2)\text{S}_2$ . Однако халькоген, присутствующий в тройных системах, помимо меди находится еще и в смешанновалентном состоянии. Эта ситуация аналогична ситуации в CuS, где формальный заряд Cu равен  $1^+$ , а средний заряд S равен  $1^-$ . Таким образом,  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$  представляет собой идеальный металл.

В  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$  каркас  $[\text{CuS}]$  имеет общий заряд  $0.25^-$ , а средний заряд S снижается еще больше до  $1.25^-$ , что все еще меньше  $2^-$  для заполненной p-зоны  $\text{S}2^-$ . Добавление дополнительных электронов к полосам серы  $[\text{CuS}]$  приводит к менее локализованному состоянию со значительной степенью делокализации.

В работах Klepp K. et al. и соавт. [64,65] исследована кристаллическая структура тиокупратов  $\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{S}_3$  [64] и  $\text{Na}_7\text{Cu}_{12}\text{S}_{10}$  [65] с дискретными анионами.  $\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{S}_3$  является тетрагональным, с пространственной группой  $I41/a$  с  $a = 9.468(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 36.64(2) \text{ \AA}$  и  $Z = 16$ .

Особенностью  $\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{S}_8$  является образование дискретных V-образных тиокупратных анионов  $[\text{S-Cu-S-Cu-S}]_4$  с медью в почти линейной координации с серой. Длина связи ( $d_{\text{Cu-S}} = 2.15 \text{ \AA}$ ) и углы хорошо согласуются с бесконечными анионными цепочками  $\text{KCuS}$  [66]. Существование соединения состава  $\text{NaCuS}$  не подтверждено.

### **Система Cu-Li-S**

Тройная система Cu-Li-S изучена слабо. Только соединения  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{Li}_2\text{S}$  и  $\text{LiCuS}$  были тщательно исследованы. В работах Балапанова и соавт. [24,25] показано, что в системе  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  образуются твердые растворы на основе суперионной Г.Ц.К. фазы сульфида меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  до  $x = 0.25$ . При содержании лития выше  $x \approx 0.15$  твердый раствор образуется уже при комнатной температуре; в диапазоне  $0 < x < 0.15$  при комнатной температуре наблюдается смесь фаз, которая при нагревании постепенно переходит в твердый раствор на основе кубической фазы сульфида меди с пространственной группой  $\text{Fm}\bar{3}m$ . Кристаллическая структура и фазовые соотношения при содержании лития выше  $x = 0.25$  не изучались.

В системе Cu-Li-Se имеются сведения о кристаллической структуре и фазовых переходах для состава  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  [23]. В отличие от тройного сульфида в тройном селениде наблюдается более сложная картина фазовых переходов, причем фазовый переход в Г.Ц.К. структуру смещается выше  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , в то время как структура  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  является кубической при комнатной температуре [25]. В работе Балапанова и соавт. [25] нейтронографическими

исследованиями показано, что постепенное разупорядочение в катионной подрешетке с повышением температуры приводит к изменению симметрии кристаллической решетки тройного сплава LiCuSe при 127 и 227 °С. Рассмотрим более подробно имеющуюся информацию о кристаллической структуре и фазовых переходах в системе Li-Cu-S.

### **Li<sub>2</sub>S**

Сульфид лития в условиях окружающей среды имеет структуру антифлюорита, пространственная группа Fm3m, Z = 4 [67] с параметром ячейки  $a = 5.7158(1) \text{ \AA}$ . Он претерпевает диффузный («фарадеевский») фазовый переход в область быстрой ионной проводимости при температуре около 527 °С и является суперионным проводником [68, 69]. Его высокая ионная проводимость ( $\approx 0,15 \text{ См/см}$  при 727 °С) как следствие образования дефекта Френкеля без существенного искажения г.ц.к. подрешетка серы. Процесс диффузии Li осуществляется путем прыжков между правильными тетраэдрическими и межузельными октаэдрическими позициями. Среднее время пребывания на обычных локализациях сдвиг фазы Li оценивается как, 17.3 при 900 °С, 6.7 при 1000 °С и 4.3 при 1090 °С [69]. Фазовый переход при 527 °С подтверждается также исследованиями бриллюэновского рассеяния [70].

Упругая нейтронная дифракция в Li<sub>2</sub>S, измеренная в зависимости от температуры в [68], показывает начало диффузного фазового перехода в суперионное состояние вблизи 627° С. Результаты исследования зонной структуры и электронной плотности в Li<sub>2</sub>S представлены в статье Tsuji J. [71]. По результатам расчетов электронной структуры установлено, что Li<sub>2</sub>S является полупроводником с непрямой запрещенной зоной, тогда как аналогичное соединение Na<sub>2</sub>S является полупроводником с прямой запрещенной зоной [72-76].

#### ***1.1.2 Твердые растворы на основе сульфида меди***

Детальное исследование термического и электрохимического поведения фазы Cu<sub>4-x</sub>Li<sub>x</sub>S<sub>2</sub> (x = 1, 2, 3) было проведено Chen E.M. and Poudeu P. [77]. В

данной работе показано, что  $\text{Cu}_3\text{LiS}_2$  ( $x = 1$ ) и  $\text{LiCuS}$  ( $x = 2$ ) кристаллизуются с уникальными кристаллическими структурами низкой симметрии при комнатной температуре. В то время как рентгенограмма при комнатной температуре образца с  $x = 3$  сравнима с кубической структурой  $\text{Li}_2\text{S}$ , дополнительные пики, наблюдаемые на рентгенограммах образцов с  $x = 1$  и  $x = 2$ , свидетельствуют о более низкой симметрии обеих фаз вблизи комнатной температуре (рис. 1). Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) авторы определили структурный фазовый переход при  $140\text{ }^\circ\text{C}$  для образцов с  $x = 1$  и  $x = 2$  из низкосимметричной ромбоэдрической модификации в высокотемпературную кубическую модификацию бинарного соединения. Кроме того, для этого соединения выявлена тенденция снижения теплопроводности с повышением температуры и увеличением отношения  $\text{Cu}:\text{Li}$ , что является существенным фактором для усовершенствования этих систем в термоэлектрических целях.

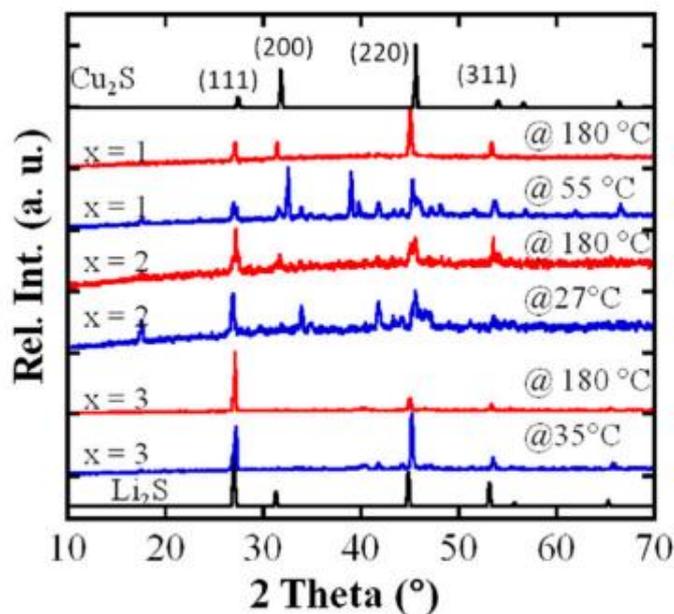


Рисунок 1. Температурные зависимости рентгенограмм порошков серии  $\text{Cu}_{4-x}\text{Li}_x\text{S}_2$  в сравнении с расчетными диаграммами порошков  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Li}_2\text{S}$  [77].

В работе [25] делают вывод, что поскольку «легкие диффузионные пути» ионов меди проходят через октаэдрические пустоты, это снижает ионную

проводимость твердых растворов  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $x \leq 0,25$ ) по сравнению с бинарным сульфидом меди.

В статье S.D. Kang et. al. [30] обсуждается фазовый переход в  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ , легированном литием. В исходном соединении  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  при  $x = 0.01$  суперионный переход происходит в интервале температур 103–137 °С, в котором присутствуют низкотемпературная фаза (полная структура остается неизвестной авторам) и высокотемпературная фаза (кубическая,  $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$ ) смешанные. Переход показывает сильный гистерезис даже при самых медленных скоростях линейного изменения, демонстрируя поведение, характерное для перехода первого рода. Самым большим изменением при замене Cu на Li является расщепление фазового перехода на два перехода с участием дополнительной промежуточной фазы.

Высокотемпературная суперионная фаза достигается при более высокой температуре около 227°С. Полная энтальпия превращения (т. е. интегральная площадь пиков) остается большой, что указывает на то, что характер плавления катионной подрешетки перехода все еще сохраняется при легировании Li. Распределение энтальпии превращения в широком интервале температур в обоих пиках, вероятно, указывает на то, что оба перехода происходят постепенно через область смешения фаз в фазе диаграммы. Порошковая рентгеновская дифракция также показывает наличие промежуточной фазы. При (152–177)°С, когда пик, характерный для низкотемпературной фазы, практически уменьшается, сохраняются некоторые пики, отсутствующие в высокотемпературной фазе. Эти линии могут быть проиндексированы вместе с другими сильными пиками с использованием моноклинной элементарной ячейки, что аналогично тому, что было предложено в более раннем исследовании для  $\text{Li}_{0,25}\text{Cu}_{1,75}\text{Se}$  [78] и [23].

### ***1.1.3 Твердые растворы на основе систем Cu-Li-S***

Kieven D. et al. [79] в 2011 г. исследовали напыленные пленки  $\text{LiCuS}$  толщиной ~200 нм на кварцевое стекло для использования в солнечных

элементах. В работе были получены спектры как оптического пропускания, так и отражения. Для непрямого и запрещенного прямого типа перехода ширина запрещенной зоны  $E_g$  составила  $(2.0 \pm 0.1)$  эВ и  $(2.5 \pm 0.1)$  эВ, соответственно. Позже работы немецких ученых из Института Макса Планка, A. Beleanu et. al. [80] определили кристаллическую структуру тройного сульфида LiCuS. Кристаллическую структуру определяли с помощью порошковой нейтронной и рентгеновской дифракции и твердотельного ЯМР-анализа на ядре  $^7\text{Li}$  [80]. Поликристаллический  $\text{Li}_{1.1}\text{Cu}_{0.9}\text{S}$  был получен реакцией фольги Li (99.999%) с порошком CuS:  $\text{CuS} + 1.1 \text{Li} = \text{Li}_{1.1}\text{Cu}_{0.9}\text{S} + 0.1 \text{Cu}$ . Соединение кристаллизуется в орторомбической структуре типа  $\text{Na}_3\text{AgO}_2$  с пространственной группой Ibam. Кристаллическая структура  $\text{Li}_{1.1}\text{Cu}_{0.9}\text{S}$  можно получить из кубической структуры  $\text{Li}_2\text{S}$ , перемещая часть Li вдоль оси c, и атомы Li становятся линейно координированными атомами S. На элементарную ячейку приходится 24 атома, занимающие четыре различных кристаллографических позиции. S занимает  $8j$  (S), а остальные металлы Li и Cu занимают  $8g$  (M1),  $4c$  (M2) и  $4b$  (M3). Все позиции металлов заняты случайно перемешанными атомами Li и Cu.

В работе египетского автора S. Soliman [81] представлены теоретические расчеты ширины запрещенной зоны (1.7 эВ) для полугейслерова соединения LiCuS по методу Энгеля и Воско. Расчеты проводились для каждого распределения структур, чтобы определить структуру с наименьшей энергией. Расчеты электронной структуры были выполнены с использованием наименьшего распределения энергии следующим образом. Расчеты были основаны на пространственной симметрии расположение согласно пространственной группе  $216$  ( $F43m$ ), где Li, Cu и S занимают позиции  $4a$ ,  $4b$  и  $4d$  соответственно. Параметр решетки  $a_{\text{расч.}} = 5.53 \text{ \AA}$ . Расчеты показали, что распределение атомов LiCuS по указанным выше позициям Вайкоффа дает наименьшую энергию на формульную единицу для соединения.

Таким образом, изучая современное состояние исследований кристаллической структуры СХМ, установлено: для ионов характерны размытые фазовые переходы в большом интервале температур. При увеличении

температуры происходит периодическое перераспределение подвижных ионов меди в междоузлиях решетки. При этом, катионы можно уподобить «катионной жидкости», заполняющей пустоты структуры. Наличие «жидкоподобной фазы» внутри «твердого» решетки мешает нормальному распространению фононов; поэтому суперионные халькогениды меди обладают низкой решеточной теплопроводностью, что является благоприятным фактором для формирования их высокой термоэлектрической эффективности. Как показано ниже, недостаточную стабильность этих соединений из-за высокой скорости диффузии меди, можно увеличить введением примесных атомов или созданием композитной структуры за счет включения в суперионную матрицу нанообъектов, таких как углеродные нанотрубки, фрагменты графена и другие.

## **1.2 Методы синтеза перспективных термоэлектрических материалов**

В настоящее время, разработке и исследованию новых высокоэффективных термоэлектрических материалов в научном мире уделяется большое внимание, о чем можно судить по резко возросшему количеству публикаций в этой области за последнее десятилетие. Современные стратегии поиска и синтеза перспективных термоэлектриков основаны на квантовой теории твердого тела и последних достижениях нанотехнологий [3,4,82,83]. В зависимости от группы материалов (пленочные, объемные, сверхрешеточные, супрамолекулярные и др.) и диапазона температур достигнутые рекордные значения  $ZT$  лежат в диапазоне от 1 до 4. Литературный обзор в основном посвящен объемным термоэлектрическим материалам, в том числе композиционным материалам. Их безразмерный термоэлектрический коэффициент полезного действия  $ZT$  не превышает 3, как видно из рис. 2, на котором показаны некоторые из лучших достижений последних лет. Здесь представлены в основном халькогенидные материалы.

В этом разделе будет кратко рассмотрены методы синтеза и методы проектирования объемных термоэлектрических материалов, которые часто использовались в течение последних десяти лет.

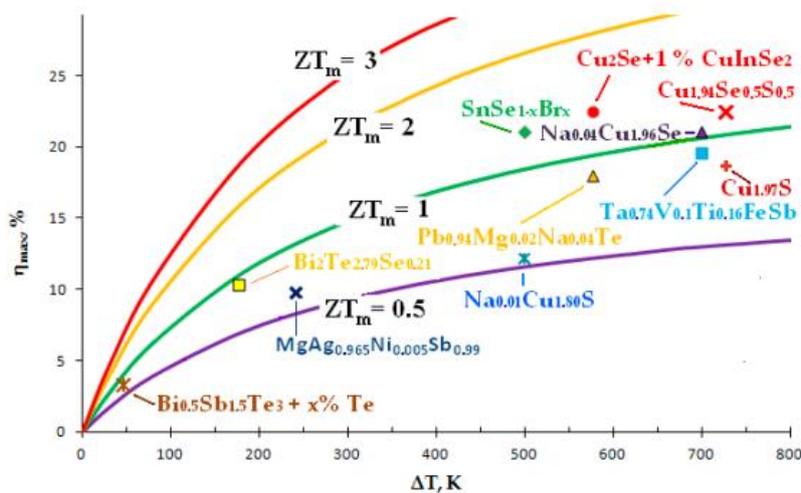


Рисунок 2. Термоэлектрическая эффективность некоторых термоэлектрических материалов:  $\text{Cu}_{1,97}\text{S}$  [84],  $\text{Na}_{0,04}\text{Cu}_{1,96}\text{Se}$  [53],  $\text{Na}_{0,01}\text{Cu}_{1,80}\text{S}$  [31],  $\text{Cu}_2\text{Se} + 1\% \text{CuInSe}_2$  [85],  $\text{Cu}_{1,94}\text{Se}_{0,5}\text{S}_{0,5}$  [86],  $\text{Bi}_{0,5}\text{Sb}_{1,5}\text{Te}_3 + x\% \text{Te}$  [87],  $\text{Ta}_{0,74}\text{V}_{0,1}\text{Ti}_{0,16}\text{FeSb}$  [88],  $\text{Pb}_{0,94}\text{Mg}_{0,02}\text{Na}_{0,04}\text{Te}$  [89],  $\text{MgAg}_{0,965}\text{Ni}_{0,005}\text{Sb}_{0,99}$  [90],  $\text{SnSe}_{1-x}\text{Br}_x$  [91],  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2,79}\text{Se}_{0,21}$  [92].

Химия синтеза полупроводниковых халькогенидов очень интенсивно развивалась в последние два десятилетия. Приоритет отдавался различным методам «холодного» синтеза, не требующим больших временных и энергетических затрат и позволяющим сразу получать продукты синтеза в наноразмерной форме.

M.R. Gao [93] описывает более 15 жидкофазных методов синтеза и модификации халькогенидных наноматериалов: метод эксфолиации жидкости [94], метод горячего впрыска [95], метод прекурсора из одного источника [96,97], гидротермальный метод [98], золь-вогтермический метод [99], метод смешанного растворителя [100], микроволновый метод [101], сонохимический метод [102], метод электроосаждения [103], метод электропрядения [104], фотохимический метод [105], темплатный метод [106], реакции ионного обмена и др.

Гидротермальный метод широко используется для синтеза разнообразных функциональных наноматериалов определенных размеров и форм [93]. Основными преимуществами гидротермальных и сольвогтермических процессов являются быстрая кинетика реакции, малое время обработки, фазовая чистота, высокая степень кристалличности, низкие затраты и т.д. Согласно Gao et al. [93],

гидротермальный метод достиг больших успехов в получении нанокристаллических халькогенидов с различной наноструктурой, таких как наноцветки  $\beta\text{-In}_2\text{S}_3$ , микротрубочки  $\text{CuS}$ , наноленты  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Se}_3$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , нанотрубки  $\text{Ag}_2\text{Te}$ , наночастицы  $\text{Ag}_2\text{Se}$ , и так далее. В гидротермальном процессе присутствие небольшого количества органических лигандов часто играет ключевую роль для определения размеров, формы и структуры нанокристаллов. Тщательно регулируя значение pH, концентрацию мономера, а также температуру и время реакции, халькогениды висмута с различными наноструктурами, такими как нанострунные кластерные иерархические наноленты  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$  и нанопластины  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , были успешно синтезированы с использованием гидротермальных методов. Например, в работе Zhu et al. [53] объемные образцы нанокристаллов  $\text{Na}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$  были синтезированы с превосходным  $ZT = 2.1$  при  $700\text{ }^\circ\text{C}$  путем сочетания гидротермального синтеза и горячего прессования. Сольвотермическим методом синтезировано множество нанокристаллов МК с элегантным контролем распределения размеров и формы, а также кристалличности, в том числе проволоочные  $\text{Cu}_2\text{Te}$ ,  $\text{Ag}_2\text{Te}$  и  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; лентовидный  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ ; цветкоподобный  $\gamma\text{-In}_2\text{Se}_3$ ; дендритоподобные  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; и так далее. Метод горячей инъекции очень эффективен для синтеза высококачественных нанокристаллов с хорошей кристалличностью и узким распределением по размерам [95].

Zhao Y. et al. в работе [107] описаны три химических метода синтеза нанокристаллов (НК)  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $x = 1, 0.2, 0.03$ ): соноэлектрохимический, гидротермальный и сухой термолиз. Контроль химического состава НК осуществляли регулированием восстановительного потенциала в соноэлектрохимическом методе, регулированием величины pH в гидротермальном методе и подбором предварительной обработки прекурсоров в методе сухого термолиза. Использование электрохимического метода легирования литием позволило авторам получить и исследовать твердые растворы  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  [24,26,28],  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-y}\text{Se}$  [22,23], перспективных для термоэлектрических приложений. Для получения нанопорошков  $\text{Li}_x\text{Cu}_{(2-x)-\delta}\text{Se}$

Ишембетов Р.Х. и другие [108] использовали метод электрогидродинамического удара, который позволяет эффективно измельчать даже самые твердые материалы до нескольких нанометров.

Несмотря на популярность жидкофазных методов синтеза, высокотемпературный ампульный синтез из элементов с последующим шаровым измельчением и горячим прессованием также является популярным методом получения высокоэффективных термоэлектриков на основе халькогенидов меди. D. Yang et. al. [109] проанализировали недавние работы по синтезу бинарных халькогенидов меди и серебра. Они отмечают, что для исследования термоэлектрических материалов необходимы плотные таблетированные образцы. Порошки  $Cu_{2-x}X$  ( $X = S, Se, Te$ ), синтезированные указанными выше способами, прессуют методами горячего прессования и электроискрового плазменного спекания (ИПС). Однако вовлеченные температура и электрическое поле могут управлять подвижными ионами  $Cu$  [110], вызывая неоднородность состава и нежелательные микроструктуры в нестехиометрических соединениях  $Cu_{2-x}X$ . Они обнаружили, что высокая плотность упаковки образцов  $Cu_2Te$  может быть получена прямым отжигом без давления без горячего прессования или ИПС, а полученные значения плотности были сравнимы с полученными при ИПС [110].

Для синтеза других типов термоэлектрических материалов используются аналогичные методы. Авторы работ D. Kraemer et. al. [90] синтезировали сплав  $MgAgSb$  p-типа, работающий при температурах от 20 °C до 245 °C, с очень высокой эффективностью преобразования 8.5 %, используя простую технологию одностадийного горячего прессования. Порошок термоэлектрического материала готовили методом шаровой мельницы.

Таким образом, управляя синтезом и формируя нанокристаллические, наноструктурированные и нанокомпозитные материалы, можно получить широкий спектр необходимых свойств полупроводниковых халькогенидов для различных приложений, о чем свидетельствуют многочисленные работы последних лет [4,82,83,109].

## 1.3 Транспортные явления в смешанных электронно-ионных проводниках

### 1.3.1 Особенности переноса электронов в халькогенидах меди

В исследованных материалах на основе СХМ со смешанной электронно-ионной проводимостью: число переноса ионов составляет несколько процентов, а определяющий механизм электропроводности – перенос электронов. Халькогениды меди  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{X}$  ( $\text{X}=\text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) имеют довольно широкую область гомогенности ( $0 < \delta < 0.25$ ) по катионной подрешетке. Отсутствие катионов в решетке, согласно правилу электронейтральности, приводит к образованию электронных дырок в валентной зоне и к р-типу проводимости.

Для описания энергетического спектра в суперионных полупроводниках применяются функции плотности электронных состояний  $g(\varepsilon)$ , где  $\varepsilon$  – энергия электрона. Использование  $g(\varepsilon)$  не связано с периодичностью и дефектностью кристаллической структуры. Для произвольного изотропного закона дисперсии  $\varepsilon(p)$ :

$$g(\varepsilon) = \frac{8\pi}{h^3} p^2 V \frac{dp}{d\varepsilon}, \quad (1)$$

где  $V$  – объем электронной системы [20]. Для случая электронов в зоне проводимости с параболическим законом дисперсии плотность электронных состояний определяется как:

$$g(\varepsilon) = \frac{8\sqrt{2}}{h^3} \pi V m^{*3/2} (\varepsilon - \varepsilon_c)^{1/2}, \quad (2)$$

где  $m^*$  – эффективная масса электрона.

Величина химического потенциала  $\mu_p$  (уровня Ферми) электронных дырок в халькогенидах меди меняется по формуле  $\Delta\mu_e \equiv \Delta\varepsilon_F = e\Delta E$  с электродвижущей силой (ЭДС)  $E$  электрохимической ячейки типа I:



где  $\text{Cu}$  – обратимый металлический электрод,  $\text{CuBr}$  – электронный фильтр (материал с униполярной  $\text{Cu}^+$  ионной проводимостью в диапазоне (340–440)°С [115, 116]),  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  – образец,  $\text{Pt}$  – инертный металлический электрод. При температурах выше комнатной все нестехиометрические дефекты в нестехиометрических халькогенидах меди уже ионизированы (что часто

подтверждается металлическим типом температурной зависимости проводимости); поэтому изменение числа электронных носителей заряда можно выразить через изменение показателя нестехиометрии  $\delta$ :

$$\Delta N = \Delta\delta N_A \frac{V}{V_m}, \quad (4)$$

где  $V$  – объем образца,  $V_m$  – молярный объем,  $N_A$  – число Авогадро. Формулу (4) можно использовать для экспериментального определения изменения плотности электронных состояний:

$$g(\varepsilon) = \frac{\Delta\delta \cdot V \cdot N_A}{2e \cdot \Delta E \cdot V_m}, \quad (5)$$

При наличии двух типов носителей в полупроводнике его проводимость  $\sigma$  описывается уравнением:

$$\sigma = e(n_e \mu_n + n_p \mu_p), \quad (6)$$

где  $n_e$  и  $\mu_n$  – концентрация и подвижность электронов соответственно,  $n_p$  и  $\mu_p$  одинаковы для дырок,  $e$  – заряд электрона.

С учетом связи между концентрацией дырок и степенью нестехиометрии  $\delta$  в таком образце, как  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ , например:

$$n_p = \delta N_A / V_m. \quad (7)$$

Из уравнений (6) и (7) можно получить формулу для оценки подвижности дырок по зависимости проводимости  $\sigma$  ( $\delta$ ) от состава:

$$\mu_p = V_m / [F(d\sigma/d\delta)], \quad (8)$$

где  $F = eN_A = 96\,480$  Кл/моль – число Фарадея.

### ***1.3.2 Электронная проводимость и термо-э.д.с.***

Используемая классическая теория электронного переноса основана на приближении кинетического уравнения Больцмана, возникшего из кинетической теории газов, где электропроводность рассматривается как поток свободного электронного газа.

Некоторые идеи модели Друде, связанной с дрейфовой подвижностью и проводимостью носителей, до сих пор остаются неотъемлемой частью классической теории свободных электронов.

Обычно электропроводность выражается через концентрацию и подвижность носителей:

$$\sigma = ne\mu, \quad (9)$$

где величина  $\mu = e\tau_m / m$  – дрейфовая подвижность электронов.

Электропроводность также можно выразить следующим уравнением:

$$\sigma = \frac{ne^2 \tau_m}{m} = \frac{ne^2 \lambda_m}{mv_T} = \frac{ne^2 \lambda_m}{(3mk_B T)^{1/2}}, \quad (10)$$

где  $k_B$  – постоянная Больцмана.

Модель Лоренца демонстрирует перенос электрического заряда, связанного с частицами электронного газа (электропроводность), а также с переносом кинетической энергии теми же электронами (электронная теплопроводность) [117,118]. Полученная в модели Друде формула для электропроводности:

$$\sigma = \frac{4n e^2 \lambda_m}{3(2\pi m k_B T)^{1/2}} \quad (11)$$

С точки зрения квантовомеханической концепции вклад в электропроводность вносят только те электроны, которые находятся вблизи уровня Ферми (модель Зоммерфельда). Эти состояния дрейфуют в пространстве за счет внешнего электрического поля с большой скоростью, примерно равной скорости Ферми ( $V_F$ ), и только движение этих электронов в направлении электрического поля может дать вклад в проводимость. Таким образом, проводимость в модели Зоммерфельда можно записать как

$$\sigma = \frac{1}{3} e^2 V_F^2 \tau N(\epsilon_F) \quad (12)$$

Это квантово-механическое уравнение показывает, что проводимость зависит от скорости Ферми ( $V_F$ ), времени релаксации ( $\tau$ ) и степени заполнения  $N(\epsilon_F)$  уровня Ферми, которая пропорциональна плотности состояний.

Коэффициент термо-э.д.с. в металлоподобных проводниках уменьшается с ростом концентрации носителей и растет с температурой (параболическая зона, приближение энергонезависимого рассеяния):

$$\alpha = \frac{8\pi^2 k_B^2}{3eh^2} m^* T \left( \frac{\pi}{3n} \right)^{2/3}, \quad (13)$$

где  $m^*$  – эффективная масса носителя [113].

Одним из первых исследований электронной проводимости сульфидов меди была работа Дж. Б. Вагнера и К. Вагнера [115]. Используя связь уровня Ферми в  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  с э.д.с.  $E$  электрохимической ячейки типа (I)  $\text{Cu}/\text{CuBr}/\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{Pt}$  в работе [115] установлено, что отношение эффективной массы электронных дырок к массе свободного электрона составляет  $(7\pm 2)$  при  $435^\circ\text{C}$  в  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ . Измерения проводимости указывают на значительное увеличение подвижности электронных дырок при увеличении дефицита меди в образцах. В работе И. Йокота [118] 1953 г. на примере  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  была представлена его диффузионная теория переноса ионов и электронов в смешанных проводниках. С помощью этой теории Йокота определил порог плотности тока, при котором медь начинает выделяться от образца  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ , как:

$$a \equiv \frac{ejL}{2k_B T \sigma_p} > 1, \quad (14)$$

где  $j$  – плотность тока,  $L$  – длина образца,  $\sigma_p$  – проводимость дырки. Учет этих знаний важен для создания условий длительной работы термоэлектрических устройств на основе халькогенидов меди и подобных материалов.

Японские ученые И. Йокота и Ш. Миятани [119] в 1977 г. исследовали электронную и ионную проводимость и коэффициент Холла бинарных халькогенидов меди в зависимости от электродвижущей силы (Э.Д.С.) электрохимической ячейки (I)  $\text{Cu}/\text{CuBr}/\text{Cu}_{2-x}\text{S}/\text{Pt}$ . Ранее С. Wagner [122] установил, что э.д.с. ячейки типа (I) определяется выражением:

$$E = \frac{\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}}^0}{F}, \quad (15)$$

где  $(\mu_{\text{Cu}} - \mu_{\text{Cu}}^0)$  – разность химических потенциалов атома меди в образце  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  и в металлическом медном электроде, соответственно.

В работе Гафурова И.Г. [120] изучались электрические свойства  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , легированного литием. Он установил, что замещение меди литием приводит к уменьшению электронной проводимости, а также к уменьшению ионной проводимости. Коэффициент термо-э.д.с.  $\text{Cu}_{(2-x)-\delta}\text{Li}_x\text{S}$  ( $0 < x < 0.25$ ) увеличивается с увеличением степени нестехиометрии  $\delta$  в интервале температур от  $20^\circ\text{C}$  до  $410^\circ\text{C}$ . Измеренные холловские подвижности дырок лежат в диапазоне (6–60)  $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ . Дебаевские температуры  $\theta_D$  суперионной кубической фазы  $\text{Cu}_{(2-x)-\delta}\text{Li}_x\text{S}$  ниже, чем  $\theta_D=145 \text{ K}$  для  $\text{Cu}_2\text{S}$ ; например,  $\theta_D=101 \text{ K}$  для  $\text{Cu}_{1.75}\text{Li}_{0.25}\text{S}$ .

Kang et. al. [30] в 2017 году обнаружили, что легирование литием увеличивает проводимость и, как следствие, улучшает термоэлектрические характеристики селенида меди. Они сообщили о максимальном  $ZT > 1.4$  для состава  $\text{Li}_{0.9}\text{Cu}_{1.9}\text{Se}$ , полученного твердофазным сплавлением, размалыванием в шаровой мельнице и горячим прессованием. Сульфид и селенид меди очень похожи по своим электрическим свойствам, поэтому нечто подобное может происходить и в системе  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

В работе [121] М. Guan и др. изучались соединения  $\text{Cu}_{2-x}\text{Li}_x\text{S}$  ( $x = 0, 0.005, 0.010, 0.050$  и  $0.100$ ). При  $x < 0.05$  образцы  $\text{Cu}_{2-x}\text{Li}_x\text{S}$  представляют собой стабильные и чистые фазы, имеющие такую же моноклинную структуру, как и исходный  $\text{Cu}_2\text{S}$  при комнатной температуре. Электропроводность и теплопроводность измеряли в диапазоне температур от  $27^\circ\text{C}$  до  $627^\circ\text{C}$ . Электропроводность  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  значительно улучшается с добавлением Li из-за повышения концентрации носителей заряда. Для  $\text{Cu}_{1.95}\text{Li}_{0.05}\text{S}$   $\sigma$  увеличивается примерно до  $87 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $27^\circ\text{C}$ , что примерно на порядок выше, чем у матрицы  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Поскольку легирование литием в  $\text{Cu}_2\text{S}$  увеличивает энергию активации ионов [24] и тем самым уменьшает влияние подвижных ионов на теплоносящие фононы, это приводит к значительному увеличению теплопроводности образцов  $\text{Cu}_2\text{S}$ , легированных литием, сообщают авторы [121]. Максимальное значение  $ZT=0.84$  было получено при  $627^\circ\text{C}$  для состава  $\text{Cu}_{1.99}\text{Li}_{0.01}\text{S}$ , это примерно 133% по сравнению с  $ZT$  матрицы  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Примесь лития значительно снижает проводимость как за счет компенсации дырок, так и за счет введения

дополнительных рассеивающих центров. Атомы примесей также снижают теплопроводность материала.

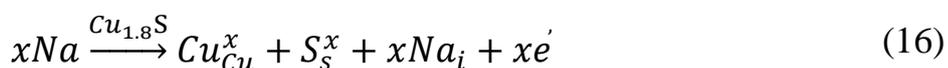
По нашему мнению, дальнейшее улучшение термоэлектрической эффективности халькогенидов меди, легированных литием, может быть достигнуто при более высокой степени легирования литием и меньшем содержании меди, чем в работах Kang et. al. [30] и Guan et al. [121]. Тогда катионная подрешетка в целом будет содержать достаточное количество вакансий для поддержания высокой проводимости. Другими словами, материал должен быть некомпенсированным полупроводником, чтобы его проводимость не была слишком низкой. Возможно, для легирования Li следует выбирать более нестехиометрические халькогениды, чем  $\text{Cu}_{1.95}\text{S}$  и  $\text{Cu}_{1.90}\text{Se}$ , например,  $\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  и  $\text{Cu}_{1.85}\text{Se}$ .

Публикаций экспериментальных работ по электронному транспорту в соединениях системы Na-Cu-S мало, первая из них – статья З. Пеплинского и соавт. [123], опубликованная в 1982 г. Было получено, что от  $-258^\circ\text{C}$  до  $27^\circ\text{C}$  соединение смешанной валентности  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$  является металлическим. Соединение проявляет парамагнетизм Паули со значением  $\chi_m = 15 \times 10^{-5}$  э.м.е./моль в интервале температур  $-173$ – $27^\circ\text{C}$ . Для прессованных образцов проводимость изменялась от  $300 \text{ См см}^{-1}$  при  $27^\circ\text{C}$  до  $1500 \text{ См см}^{-1}$  при  $-258^\circ\text{C}$ . Измерения на монокристаллах показали, что проводимость  $\sigma$  сильно анизотропна, при этом повышенная проводимость  $\sigma$  параллельна оси игольчатого кристалла, что соответствует псевдоодномерным каналам  $[\text{Cu}_4\text{S}_4^{3-}]_\infty$  в структуре. Для монокристаллов  $\sigma$  была найдена в пределах от  $15000 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $27^\circ\text{C}$  до  $300000 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при  $-258^\circ\text{C}$ . Авторы работы [123] предположили, что низкие значения электропроводности, наблюдаемые для прессованных таблеток, являются следствием сопротивления между частицами.

В работе американских ученых X. Zhang et.al. [63] в 1995 г. представлены результаты электропроводности для состава  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$ . Соединение демонстрирует металлическую проводимость и температурно-независимый парамагнетизм Паули со значением  $\chi_m = 6.2 \times 10^{-5}$  э.м.е./моль. Проводимость

уменьшается почти линейно с температурой, от  $\sim 3300$  S/см при  $-263$  °C до  $\sim 240$  См/см при  $-48$  °C, а коэффициент Зеебека составляет 3 мкВ/К, что подтверждает металлическую природу p-типа.

Интересные результаты электрических и транспортных свойств были получены Ge Z.H. [124] в 2016 г. для тройного сплава NaCuS. Полученные значения электропроводности  $\sigma$  образцов очень высоки. Проводимость сначала увеличивается, а затем уменьшается с повышением температуры, при этом точка перегиба наблюдается при  $\sim 100$  °C. Значения  $\sigma$  образцов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  непрерывно уменьшаются с увеличением содержания Na из-за уменьшения концентрации и подвижности носителей. Авторы выражают уравнение дефектообразования для Na, входящего в междоузлия решетки  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , как:



Как показано в уравнении (16), ион  $\text{Na}^+$  входит в решетку  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , увеличивая концентрацию электронов. Авторы отмечают, что электроны рекомбинируют с дырками, уменьшая концентрацию дырок. Концентрация носителей Холла уменьшается с  $6.37 \cdot 10^{22}$  до  $4.87 \cdot 10^{21}$   $\text{см}^{-3}$  с увеличением  $x$ . Подвижность носителей увеличивается с 15.3 до 31.9  $\text{см}^2 \text{с}^{-1}$ .

В работе Zhu Z. et al. в работе [53] в 2019 г. исследовались электрофизические параметры объемных образцов NaCuSe, спеченных методом горячего прессования, как для низкотемпературной, так и для высокотемпературной фаз. Удельное сопротивление  $\text{Na}_x\text{Cu}_{(2-x)}\text{Se}$  монотонно возрастает с ростом температуры, за исключением точки перегиба вблизи температуры фазового перехода, что свидетельствует о металлической проводимости образца. Было показано, что легирование Na снижает проводимость от 188 См  $\text{см}^{-1}$  для  $\text{Cu}_2\text{Se}$  до 130 См  $\text{см}^{-1}$  для  $\text{Na}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$  при 700 °C. Авторы [53] объясняют такое поведение проводимости уменьшением подвижности носителей, вызванным дополнительным рассеянием на многочисленных микропорах структуры. Наряду с этим фактором, несомненно,

причиной уменьшения проводимости должно быть дополнительное рассеяние носителей на примесных атомах натрия.

Отметим также результаты работы Zhang Yi. et al. [125], опубликованной в 2020 г. и посвященной изучению влияния легирования  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 2$  мол. %) на термоэлектрические характеристики дигенита  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  в интервале температур 50–500 °С. Хорошо известно, что чистый состав дигенита демонстрирует чрезвычайно высокую электропроводность ( $\sigma$ ) за счет ионизации вакансий в подрешетке Cu. Переход от полупроводниковой к металлической проводимости виден на рис. 3. Температура точки перегиба составляет около 88°С, что соответствует фазовому переходу из гексагональной модификации в кубическую фазу дигенита.

Работа выполнена практически одновременно с работой Z. Zhu [53], т.е. независимо, но общим в этих работах является высокая пористость структуры материала за счет легирования натрием. Однако материал, синтезированный Z. Zhu, оказался намного эффективнее ( $ZT \sim 1.3$  при 500°С) за счет того, что теплопроводность материала была ниже, а коэффициент  $\alpha^2\sigma$  у обоих материалов был практически близким. В работе [125] отмечается, что концентрация носителей заряда в материале не оптимизирована. Возможно, что если бы в качестве матрицы для легирования был выбран не дигенит  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , а джарлеит  $\text{Cu}_{1.93}\text{S}$  (с теми же 4 атом.% натрия), то термоэлектрическая эффективность была бы выше при той же низкой теплопроводности за счет суперионного состояния решетки и развитой пористости.

Таким образом, практически во всех рассмотренных в данном разделе работах замена меди литием, натрием и серебром снижает электронную проводимость халькогенидов меди за счет уменьшения подвижности носителей и эффекта компенсации концентрации дырок при ионизации донорной примеси.

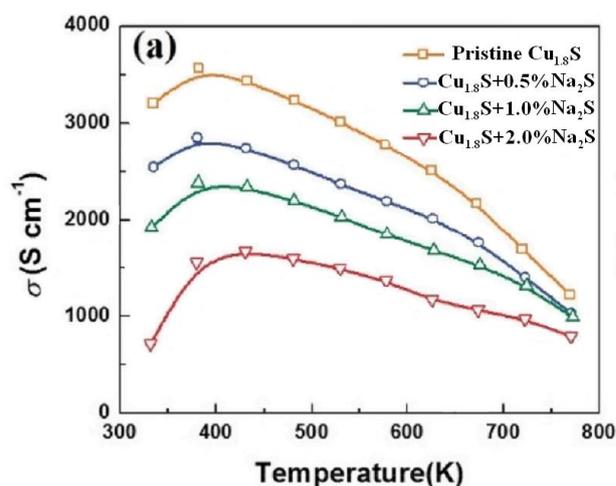


Рисунок 3. Температурная зависимость электропроводности объемных образцов  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , легированных  $\text{Na}_2\text{S}$  ( $x = 0, 0.5, 1, 2$  мас.%) [125].

В случае сильного легирования изменяется ширина запрещенной зоны и эффективная масса носителей. Легирование халькогенидов меди примесью сульфида натрия выявило образование микропор, что слабо снижает электропроводность и сильно снижает теплопроводность, в целом улучшая термоэлектрическую эффективность  $ZT$ . Оптимизация концентрации носителей за счет контроля нестехиометрии состава и концентрации примесей остается основным методом достижения максимальной термоэлектрической мощности халькогенидов меди и их сплавов.

#### 1.4 Ионная проводимость

Как известно, ионная проводимость в твердых телах не превышает ( $10^{-10}$ – $10^{-12}$ )  $\text{См см}^{-1}$ . Однако, аномально высокая ионная проводимость суперионных проводников  $\sim 1 \text{ См см}^{-1}$  наблюдается при температурах значительно ниже их температуры плавления, что близко к проводимости жидких электролитов [19].

Кристаллическую структуру суперионных фаз халькогенидов меди и подобных соединений можно рассматривать как жесткую подрешетку, состоящую из атомов халькогенов (S, Se, Te), и неупорядоченную (расплавленную) катионную подрешетку, по которой протекает заряженная «жидкость» ионов Cu [19,126]. В работе [1] была предложена стратегия снижения теплопроводности решетки ниже, чем у стекла, за счет уменьшения не

только длины свободного пробега фононов решетки, но и полного исключения некоторых колебательных мод. По мнению авторов [1], идею использования жидкоподобного поведения суперионных проводников можно рассматривать как расширение концепции фононного стеклянного электронного кристалла (ФСЭК) [127], и такие материалы можно считать фононными жидкоподобными электронными кристаллами (ФЖЭК). Локальные скачки атомов и перегруппировка «жидкости» тормозят распространение поперечных волн и нарушают распространение тепла фононами [1]. Такое жидкоподобное поведение приводит к сверхнизкой решеточной теплопроводности и, например, в суперионной кубической  $\alpha$ -фазе  $\text{Cu}_2\text{Se}$  она снижается до  $(0.4\text{--}0.6) \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$  и, в результате, обеспечивает высокие значения  $ZT$  около  $(1.3\text{--}2.1)$  при  $727^\circ\text{C}$  [126].

Как идея Друде о газе свободных электронов оказалась плодотворной для описания тока в металлах, так и идея «плавления» одной из подрешеток кристалла может стать основой для построения единой теории диффузии в быстрых ионных проводниках.

Краудионный механизм диффузии известен давно, но для его реализации в обычных кристаллах требуется очень высокая энергия активации порядка 5–6 эВ, что делает его пренебрежимо малым. Однако нечто подобное может происходить и в суперионных проводниках (СИП) в условиях «расплавленной» подрешетки подвижных ионов. В недавней работе X. He et. al. [128] с помощью моделирования *ab initio* для нескольких литий-ионных проводников было показано, что «быстрая диффузия в суперионных проводниках происходит не за счет изолированных прыжков ионов, как это типично для твердых тел, а вместо этого происходит за счет согласованных миграций множества ионов с низкими энергетическими барьерами. Чтобы охарактеризовать масштабы согласованных миграций, X. He et. al. [128] рассчитали коэффициент корреляции, связанный с коэффициентом Хевена. В то время как коэффициент корреляции 1.0 соответствует изолированной одноионной диффузии, коэффициент корреляции был рассчитан как 3.0, 3.0 и 2.1 для  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ ,  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  и  $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$  соответственно, в моделировании аддитивного увеличения/мультипликативного

уменьшения (АУМУ) при 627 °С, что соответствует коррелированным прыжкам примерно двух-трех ионов в среднем в этих СИП. Таким образом, X. He et. al. резюмирует, что согласованная миграция является доминирующим механизмом быстрой диффузии в СИП, как и в жидкостях [129,130].

В работе K. Wakamura [131] и H. Kikuchi et. al. [132] приводится анализ экспериментальных результатов для широкого класса материалов, который показывает наличие сильной корреляции между высокой диэлектрической проницаемостью (например,  $\epsilon_{\infty} = 9,7$  для  $\text{Cu}_2\text{S}$  при 23 °С) с высокой ионной проводимостью, которую Вакамура объясняет экранированием кулоновского взаимодействия между ионами электрона.

Для исследования суперионных ТЭ материалов очень удобны электрохимические методы. Для измерения парциальной электронной и ионной проводимости, контроля и изменения химического состава халькогенидов меди в области их гомогенности электрохимическая ячейка содержит электронные зонды и электроды (Pt) и ионные зонды и электроды (Cu/CuBr) [118,119] (рис. 4). Этот метод обычно называют методом Хебба-Вагнера. Путем пропускания постоянного тока через образец  $\text{Cu}_{2-y}\text{Me}$  (Me = S, Se, Te) можно непрерывно изменять дефицит меди  $\delta$  высокой точностью и Э.Д.С. Е ячейки дает нам информацию об изменении химического потенциала атомов меди в образце [115].

Напряжение, приложенное между токоведущими электродами при измерении электропроводности методом Хебба–Вагнера, должно быть ниже потенциала разложения исследуемой фазы (см. уравнение (17) выше). Существенным допущением, лежащим в основе применимости метода Хебба–Вагнера, является предположение о том, что химический потенциал ионов меди в образце становится постоянным при пропускании постоянного тока через образец в течение длительного времени.

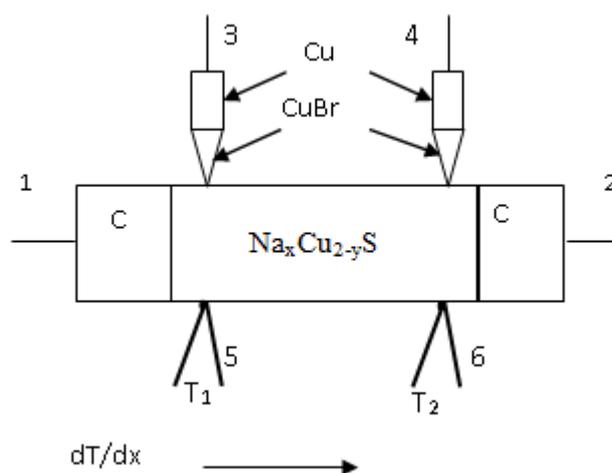


Рисунок 4. Схема ячейки для исследования термо - э.д.с., электронной и ионной проводимости. На рисунке символы С и с обозначают Cu-зонды и электроды, CuBr - ионный проводник,  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$  - образец (пример), Т-термопара.

Для измерения электронной составляющей проводимости смешанного электронно-ионного проводника необходимо измерить равновесное значение падения напряжения на электронных зондах (Pt) при пропускании постоянного тока через электронные электроды ((Pt) [119]). При включении тока через образец в нем происходит процесс концентрационной поляризации, который контролируется коэффициентом химической диффузии. Для образца длиной 2 см время уравнивания может варьироваться от нескольких секунд до нескольких часов. Если ионная проводимость сравнима по величине с электронной проводимостью, то погрешность определения проводимости по неравновесному значению разности потенциалов между зондами потенциала может быть большой. Такую ситуацию можно наблюдать, например, для стехиометрического состава сульфида меди в суперионной фазе.

С целью поиска путей снижения ионной проводимости, приводящей к деградации термоэлементов, в работе [24] было исследовано замещение меди в халькогенидах меди литием. Установлено, что в сульфиде меди замещение катионов меди катионами лития приводит к заметному ухудшению свойств ионного транспорта. В табл. 1 приведены параметры ионного транспорта в суперионных фазах  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0,25$ ) вблизи температуры 355 °С из [24].

Таблица 1. Параметры ионного транспорта в твердых растворах  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  вблизи температуры 355 °С.

Формула	$\sigma_i$ (S cm <sup>-1</sup> )	$E_a$ (eV)	$\tilde{E}_a$ (eV)
$\text{Cu}_2\text{S}$	2.0	$0.19 \pm 0.02$	$0.23 \pm 0.02$
$\text{Cu}_{1.95}\text{Li}_{0.05}\text{S}$	0.57	$0.50 \pm 0.10$	$0.54 \pm 0.03$
$\text{Cu}_{1.90}\text{Li}_{0.10}\text{S}$	0.71	$0.37 \pm 0.06$	$0.30 \pm 0.04$
$\text{Cu}_{1.85}\text{Li}_{0.15}\text{S}$	0.26	$0.45 \pm 0.04$	$0.51 \pm 0.09$
$\text{Cu}_{1.80}\text{Li}_{0.20}\text{S}$	0.20	$0.59 \pm 0.10$	$0.49 \pm 0.02$
$\text{Cu}_{1.75}\text{Li}_{0.25}\text{S}$	0.58	$0.33 \pm 0.01$	$0.28 \pm 0.04$

*Примечание – составлено по источнику [24].*

На рис. 5 приведены экспериментальные результаты по ионной проводимости  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $x \leq 0,25$ ), из которых видно, что составы  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  и  $\text{Li}_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  обладают наименьшей ионной проводимостью. Если ионная проводимость  $\text{Cu}_2\text{S}$  при 350°С составляет  $2.4 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при энергии активации 0.19 эВ, то для  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  она составляет  $0.26 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$  при энергии активации 0.45 эВ. Значительное снижение ионной проводимости является положительным моментом для термоэлектрического применения  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  [133]. Авторы [24] объясняют концентрационную зависимость ионной проводимости в бинарной системе  $\text{Cu}_2\text{S}-\text{Li}_2\text{S}$  известным «эффектом смешивания ионов», который в основном наблюдается в суперионных стеклах, но имеет место и в твердых телах [134].

Замена меди литием в сплавах  $\text{Cu}_{2-x}\text{Li}_x\text{S}$  привела к снижению температуры суперионного фазового перехода и увеличению энергии активации ионной проводимости. Авторы [24] предполагают отсутствие d-электронов в литии как одну из причин роста энергии активации ионной проводимости.

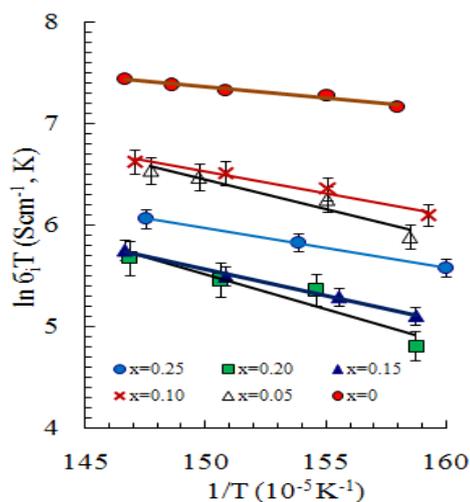


Рисунок 5. Температурные зависимости ионной проводимости образцов  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ . Примечание – составлено из источника [24].

В работах [135, 136, 137] было обнаружено, что в системе  $\text{Cu}_2\text{X}-\text{Ag}_2\text{X}$  (где  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) замена на серебро приводит к увеличению ионной проводимости [135–137] халькогенидов меди, а замена на литий приводит к сильному снижению ионной проводимости [22, 24, 26].

В работе [138] изучалась термодиффузия атомов серебра и эффект Соре в сплавах  $\text{Ag}_{(2-x)+\delta}\text{Cu}_x\text{Se}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.4$ ). Эффект Соре (градиент концентрации металла вдоль образца в тепловом поле) измеряли как  $d\delta/dT=(0.2-0.6)\times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ . Установлено, что теплота ионного переноса значительно превышает теплоту электронного переноса и близка к энергии активации ионной проводимости.

В работе [27] исследованы ионная проводимость и химическая диффузия в зависимости от среднего размера зерен образцов  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ ,  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  и  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  при  $(140-240)^\circ\text{C}$ . Показано, что ионная проводимость  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  увеличивается с увеличением среднего размера зерна. С укрупнением зерен энергия активации ионной проводимости уменьшается в  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  и увеличивается в  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ . Обычно для твердых тел зернограничная диффузия демонстрирует более низкую энергию активации, чем объемная диффузия. Увеличение ионной проводимости с размером зерна в  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  [27] объясняется меньшей энергией активации диффузии катионов через объем зерна, чем для диффузии по межзеренным слоям. Если в суперионике с высокой энергией

активации диффузии границы зерен обеспечивают ускоренную диффузию. Низкой энергией активации здесь можно условно считать  $E_a \sim 0.15$  эВ ( $E_a = 0.14$  эВ для  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ ), высокой условно можно принять  $E_a \sim 0.40$  эВ и выше ( $E_a = 0.39$  эВ для  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ). Величина  $E_a$  для зернограничной диффузии в исследованных халькогенидах меди, очевидно, лежит между установленными выше низкой и высокой энергиями активации диффузии.

Таким образом, сульфид и селенид меди можно отнести к особым суперионным проводникам, в которых подвижные ионы легче перемещаются по объему, чем по границам зерен. Это позволяет сделать вывод, что для термоэлектрических применений при температурах ниже  $\sim 200$  °С более выгодно использовать сульфид и селенид меди с наноразмерными зёрнами, чтобы уменьшить нежелательную ионную проводимость.

Ионная проводимость и диффузия в халькогенидах меди, легированных натрием, изучены слабо, если не принимать во внимание работы по изучению сульфида и селенида меди в качестве активных электродов натрий-ионных аккумуляторов. В работе [38] сообщается, что ионная проводимость  $\text{Na}_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  составляет около  $2 \text{ См см}^{-1}$  при  $400$  °С (энергия активации  $E_a \approx 0.21$  эВ). Ионный коэффициент Зеебека имеет высокие значения  $0.3 \div 0.4 \text{ мВ К}^{-1}$ . Теплопроводность суперионного  $\text{Na}_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  низкая и обеспечивает высокие значения  $ZT$  от  $0.4$  до  $1$  при температурах от  $150$  °С до  $340$  °С.

Высокая ионная и электронная проводимость халькогенидов меди весьма привлекательна для применения в химических источниках тока. Натрий-ионные аккумуляторы (НИА) могут стать альтернативой литий-ионным аккумуляторам (ЛИА). Натрий является пятым по распространенности металлом в земной коре ( $2.27\%$ ). Мировые цены на основной источник натрия – карбонат натрия – в  $\sim(20\text{--}30)$  раз ниже цен на карбонат лития – основное сырье для производства компонентов ЛИА [139–140].

При работе аккумулятора ионы натрия извлекаются из материала отрицательного электрода и внедряются в матрицу положительного электрода; при зарядке направления процессов меняются. В работах [141–142] показаны

превосходные свойства селенида меди  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в качестве катодного материала для НИА. Плато заряда составляет около 2.02 в процессе зарядки. Разрыв потенциалов между кривыми разряда и заряда составляет всего 0.1 В, что указывает на очень низкую поляризацию. Начальная разрядная емкость тонкопленочного электрода составляет 253.0 мА·ч/г, зарядная – 196.6 мА·ч/г. После 100 циклов разрядная емкость составила 113.6 мАч/г. Мощность разряда при 0.1°C, 0.5°C и 2°C, составляет 251.4, 122.8 и 90.8 мАч/г, соответственно. Эти результаты показывают, что  $\text{Cu}_2\text{Se}$  пригоден для использования в НИА в режиме быстрой зарядки/разрядки.

Электрохимическую систему натрий/сульфид меди ( $\text{Na}/\text{Cu}_2\text{S}$ ) исследовал Kim J.S. [143] с использованием электролита 1М  $\text{NaCF}_3\text{SO}_3$ -TEGDME. Первая разрядная кривая элементов  $\text{Na}/\text{Cu}_2\text{S}$  имеет наклонную форму без области плато потенциала. Емкость первого разряда составляет 294 мАч/г и снижается до 220 мАч/г после 20 циклов. Процесс разряда объясняется внедрением натрия в фазу  $\text{Cu}_2\text{S}$  без разделения фаз  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Возможно, высокие коэффициенты диффузии сульфида и селенида меди помогут решить серьезную проблему натрий-ионной электрохимической системы, заключающуюся в очень большом времени ее заряда/разряда, поскольку НИА еще не могут работать при больших плотностях тока.

### 1.5 Эффект Зеебека

В эффекте Зеебека действие градиента температуры в материале создает электродвижущую силу (ЭДС). Отношение этой э.д.с. к приложенной разнице температур является коэффициентом Зеебека материала. С физической точки зрения коэффициент Зеебека представляет собой энтропию, переносимую носителем заряда при протекании изотермического тока, деленную на заряд носителя [144]. Таким образом, электронный коэффициент Зеебека напрямую связан с уровнем Ферми электронов.

Обычно в физике полупроводников используют приведенный уровень Ферми  $\mu^*=(\mu-E_c)/k_B T$  и приведенную энергию электронов  $\varepsilon^*=(E-E_c)/k_B T$ , где  $E_c$

– энергия носителей, соответствующая полосе проводимости. Для невырожденных полупроводников ( $\mu^* \ll 1$ ) можно использовать формулу Писаренко для коэффициента Зеебека [145]. В случае рассеяния носителей на акустических фононах в полупроводнике с параболической зоной она выглядит так:

$$\alpha_L = \frac{k_B}{e} (2 - \mu^*). \quad (17)$$

Для рассеяния носителей на примесных ионах формула Писаренко записывается в виде:

$$\alpha_i = \frac{k_B}{e} (4 - \mu^*). \quad (18)$$

Для вырожденных полупроводников ( $\mu^* > 1$ ) с параболической зоной коэффициент Зеебека можно вычислить как [161]:

$$\alpha_L = \frac{k_B}{e} \left( \frac{2F_1(\mu^*)}{F_0(\mu^*)} - \mu^* \right); \quad \alpha_i = \frac{k_B}{e} \left( \frac{4F_3(\mu^*)}{3F_2(\mu^*)} - \mu^* \right). \quad (19)$$

В уравнении (21)  $F_0$ ,  $F_1$ ,  $F_2$  и  $F_3$  являются интегралами Ферми, определяемыми общей формулой:

$$F_n = \int_0^{\infty} \frac{\varepsilon^{*n} d\varepsilon^*}{1 + \exp(\varepsilon^* - \mu^*)}. \quad (20)$$

Для металлических систем ( $\mu^* \gg 1$ ) с параболической зоной коэффициент Зеебека можно рассчитать как [161]:

$$\alpha_L = \frac{k_B}{e} \frac{\pi^2}{3} \frac{1}{\mu^*}; \quad \alpha_i = \frac{k_B}{e} \frac{\pi^2 \mu^*}{\pi^2 + \mu^{*2}}. \quad (21)$$

Коэффициент Зеебека в примесном полупроводнике с параболической зоной пропорционален эффективной массе и температуре носителей и уменьшается с увеличением концентрации носителей (см. уравнение (13) в разделе 1.3.1).

Таким образом, коэффициент Зеебека напрямую зависит от положения уровня Ферми и содержания носителей заряда.

Коэффициент Зеебека в полупроводниках сильно зависит от механизма рассеяния носителей заряда; это видно, например, из сравнения уравнений (20)

и (21). В реальных кристаллах обычно одновременно действуют несколько механизмов рассеяния [146, 147].

Бинарные халькогениды меди и серебра обладают превосходными термоэлектрическими характеристиками, которые продолжают оставаться предметом интенсивных исследований [2, 4, 82, 83, 109, 139, 148–151]. За последние 5 лет в качестве примеров можно назвать работы [12,14,17,31,39,99,106,129,152,153] по  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ , работы [15,16,165, 167,170-178] по  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$ , работы [110, 163-169] по  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$ , работы [170–174] по  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Se}$ , работы [175–178] по  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{S}$  и работы [179–183] по  $\text{Ag}_{2+\delta}\text{Te}$ .

Некоторые высокие достижения в термоэлектрических характеристиках суперионных халькогенидов и ряда других термоэлектрических материалов показаны на рис. 2 выше и в табл. 2 ниже.

### **$\text{Cu}_2\text{Se}$**

Последние достижения в области термоэлектриков на основе  $\text{Cu}_2\text{Se}$  подробно описаны в обзоре Liu W.D. и др., опубликованной в 2020 г. [149]. Они утверждают, что для термоэлектрических материалов  $\text{Cu}_2\text{Se}$  были достигнуты очень высокие значения  $ZT$ , близкие к 2 и выше, в диапазоне температур от  $\sim 600$  до  $\sim 700^\circ\text{C}$  [149]. Наиболее значительным достижением, отмеченным в их обзоре, является  $ZT=2.6$  при  $577^\circ\text{C}$  для селенида меди, легированного 1%  $\text{CuInSe}_2$  в 2017 г. [85].

Таблица 2. Термоэлектрические свойства некоторых современных перспективных материалов.

Материалы	Синтез	$\alpha$ , $\text{mVK}^{-1}$	$\sigma$ , $\text{S cm}^{-1}$	$PF = \alpha^2\sigma$ , $\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$	$k$ , $\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$	$T$ , $^\circ\text{C}$	$ZT_{max}$	Ref.
$\text{Cu}_{1.98}\text{S}_{1/3}\text{Se}_{1/3}\text{Te}_{1/3}$	Melting + annealing + SPS	0.243	182	10.7	0.57	727	1.9	[167] Ghao K.
$\text{Cu}_{1.97}\text{S}$	Плавление + отжиг + ИПС	0.3	100	8.2	0.48	727	1.7	[84] (He)
$\text{Na}_{0.01}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$	Механическое легирование +ИПС	0.110	850	10.5	0.7	500	1.1	[31] (Ge)
$\text{Na}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se} +$	Гидротермальный метод + ГП	$\sim 0.29$	$\sim 130$	$\sim 11$	$\sim 0.54$	700	2.1	[53] (Zhu)
$\text{Cu}_{1.98}\text{Li}_{0.02}\text{S} +$	Гидротермальный метод + ГП	$\sim 0.27$	$\sim 145$	$\sim 10.6$	0.48	700	2.14	[200] Hu Q.
$\text{Cu}_{1.94}\text{Al}_{0.02}\text{Se}$	плавление + ШМ + ИПС	0.246	261	15.8	0.611	756	2.62	[161] Ghong B.

$\text{Cu}_2\text{Se} + 1 \text{ mol\% CuInSe}_2$	ШМ + ИПС	0.15	550	12.4	0.4	577	2.63	[85] (Olvera)
$\text{Cu}_{1.94}\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$	плавление + отжиг + ИПС + ГП	0.37	~96	13.2	~0.6	727	2.3	[86] Zhao K.
$\text{Cu}_{2-x}\text{S} + 0.75 \text{ wt\%}$	ШМ+ИПС + отжиг в 95 об.% Ar и 5 об.% $\text{H}_2$	~0.16	~450	~12	0.67	600	~1.5	[153] Tang
$\text{Ag}_2\text{Sb}_{0.02}\text{Te}_{0.98}$	Вакуумная плавка + отжиг при $1000^\circ\text{C}$ и $400^\circ\text{C}$ + охлаждение до $-173^\circ\text{C}$	~0.106	~870	~9.8	~0.29	137	1.4	[150] Zhu
$\text{Cu}_2\text{Se} + 0.3 \text{ wt.}\%$	Твердотельный синтез $\text{Cu}_2\text{Se}$ + ШМ + ХП + отжиг	0.175	375	11.5	0.4	577	2.4	[185] (Zhao L.)
$\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3 + x\% \text{ Te}$	Жидкофазное уплотнение +ИПС	~0.24	~650	~37	~0.65	47	1.86	[87] Kim S. I.
$\text{Pb}_{0.940}\text{Mg}_{0.020}\text{Na}_{0.040}\text{Te}$	Твердотельный синтез из элементов + ИПС	~0.24	~400	~23	~1	577	1.8	[89] Hu X.
$\text{PbTe} + 0.2\% \text{ PbI}_2$	Твердотельный синтез из элементов + ИПС	~0.23	~330	~20	~1.2	477	1.4	[89] Hu X.
$\text{Ta}_{0.74}\text{V}_{0.1}\text{Ti}_{0.16}\text{FeSb}$	ШМ + ГП	~0.225	~1040	~52	~3.35	700	1.52	[88] Zhu H.
$\text{MgAg}_{0.965}\text{Ni}_{0.005}\text{Sb}_{0.99}$	ШМ + ГП	~0.235	~450	~25	~1.1	245	~1.15	[90] D. Kraemer
$\text{SnSe}_{1-x}\text{Br}_x$	Метод температурного градиента и легирование бромом	~0.48	~38	~9	~0.245	500	2.8	[91] Chang C.
$\text{Bi}_2\text{Te}_{2.79}\text{Se}_{0.21}$	Зона плавления + ШМ + ГП + горячая деформация	~0.192	~970	~36	~1.1	84	1.2	[92] Hu L.

*Примечание.* ШМ – шаровая мельница, ИПС – искровое плазменное спекание, ГП – горячее прессование, ХП – холодное прессование, T – температура,  $\alpha$  – коэффициент Зеебека,  $\sigma$  – электропроводность,  $k$  – теплопроводность, PF – коэффициент мощности,  $ZT_{\text{max}}$  – пиковое значение термоэлектрической добротности.

Влияние легирования на термоэлектрические характеристики  $\text{Cu}_2\text{Se}$  было рассмотрено в 2020 г. в работе [186]. Авторы резюмировали, что из-за легирования многими элементами, такими как Al, Li, Na, In значение ZT в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  удалось повысить в 2 раза. Установлено, что высокие TЭ характеристики в основном связаны с тем, что легирующие примеси могут образовывать точечные дефекты и дислокации, вносить в решетку флуктуации массы и деформации, сдвигать микроструктуры и т.д., рассеивая фононы и носители (в частности,

дырки для  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ), снижая теплопроводность ниже «предела стекла». Далее, авторы предполагают, что при легировании  $\text{Cu}_2\text{Se}$  исследователи могут обратить внимание на примешивание углеродных добавок, аномалии при фазовом переходе и предотвращение дефицита  $\text{Cu}$ , с помощью чего могут быть получены более высокие значения  $ZT$ . На наш взгляд, дефицита меди в селениде меди не следует полностью избегать, но его следует оптимизировать, иначе проводимость материала может оказаться недостаточной для получения требуемой термоэлектрической мощности ( $\alpha^2\sigma$ ).

### $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$

В 2014 году Хе и соавт. [84] исследовали характеристики ТЕ  $\text{Cu}_x\text{S}$  ( $x = 1.97, 1.98$  и  $2$ ) и получили очень высокие  $ZT=1.4-1.7$  при  $727^\circ\text{C}$ . Подобно фазе  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  типа «фононно-жидкий электронный кристалл» [1] такие высокие  $ZT$  в основном обусловлены сверхнизкой решеточной теплопроводностью (около  $0.3-0.5 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ), вызванной жидкоподобными ионами  $\text{Cu}$ . ТЭ свойства сульфидов меди с атомным отношением  $\text{Cu/S}$  от  $1.8$  до  $1.97$  были изучены в 2016 г. Р. Qiu et. al. [187]. Они сообщили о результатах исследований кристаллической структуры, валентных состояний элементов и термоэлектрических свойств соединений, полученных плавлением элементов при  $1000^\circ\text{C}$  с последующим горячим прессованием из мелкодисперсного порошка. Показано, что валентное состояние меди в этих бинарных соединениях не меняется, а термоэлектрические свойства оказались очень чувствительными к дефициту меди. Кроме того, они показывают, что расположение серы в кристаллической структуре также играет важную роль в переносе энергии. Были определены оптимальные составы  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  для получения высокого коэффициента мощности и  $ZT$ . Кристаллическая структура исследованных составов, а именно валентные состояния меди и серы во всех составах, имели близкие значения. При  $473^\circ\text{C}$  максимальный коэффициент мощности составил  $12.5 \text{ мВт}\cdot\text{см}^{-1}\cdot\text{К}^{-2}$  в  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $2-x = 1.90-1.92$ ), а максимум  $ZT=0.8$  наблюдался для состава  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  с суммарной теплопроводностью  $\chi \approx 1 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Из-за более низкой  $\chi$  для  $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$  и  $\text{Cu}_{1.98}\text{S}$ ,

сообщают He et. al. [84], они обладают более высоким ZT, чем  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$  при  $477\text{ }^\circ\text{C}$  в [187].

С учетом собственной сверхнизкой решеточной теплопроводности повышение эффективности ТЭ в  $\text{Cu}_2\text{S}$  может быть достигнуто за счет улучшения его электротранспортных свойств. Наноразмерные формы сульфидов (пластинки, диски меди, стержни и др.) могут быть использованы на более совершенном уровне, регулируя их свойства в зависимости от форм и размеров частиц материалов. Крупномасштабные микрокристаллы тетрадекаэдров  $\text{Cu}_2\text{S}$  и пластинчатые нанокристаллы  $\text{Cu}_2\text{S}$  синтезированы с использованием метода гидротермального синтеза (ГС) и метода мокрой химии (ММХ), соответственно, [14] в 2017 г. Образцы поликристаллических сульфидов были получены путем обработки свежеприготовленных порошков методом искрового плазменного спекания (ИПС). Образцы  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученные L. Zhao et. al. [17] с использованием ГС, имеют значение  $ZT=0.38$  при  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , самый высокий  $ZT=1.9$  получен при  $697\text{ }^\circ\text{C}$ . Работы по легированию сульфида и селенида меди литием следует продолжить с выбором других составов исходного халькогенида, так как возможности повышения термо-э.д.с. материала, на наш взгляд, представляются выше, чем было достигнуто в описываемых работах. Это также было показано в 2018 году в последующей работе Hu et. al. [184], в которой для состава  $\text{Li}_{0.02}\text{Cu}_{1.98}\text{S}$  достигнуто значение  $ZT = 2.14$ , что превышает показателя чистого сульфида меди.

Использование электрохимического метода легирования литием позволило получить и исследовать твердые растворы  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $0 < x < 0.25$ ) и  $\text{Li}_x\text{Cu}_{(2-x)-\delta}\text{Se}$  ( $x \leq 0.25$ ), перспективные для термоэлектрические приложения [23,24]. Авторы [149] исследовали полупроводниковый сплав состава  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  с ионной проводимостью в 8–10 раз ниже, чем у чистого сульфида меди, отличающийся тем, что получен холодным прессованием из нанопорошка  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ . При комнатной температуре сплав является гетерофазным, состоящим из орторомбической фазы  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ , тетрагональной фазы  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ , гексагональной фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$  и кубической фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

## $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$

Чистый теллурид меди демонстрирует более скромные термоэлектрические характеристики по сравнению с селенидом и сульфидом меди. Это может быть связано с тем, что после того же СПС-спекания теллурид меди  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Te}$  обычно имеет более высокую электропроводность и меньшую термо-э.д.с. по сравнению с  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  или  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  из-за большего дефицита меди [110].

Хе Ю. с соавт. [110] в 2015 г. исследовали образцы  $\text{Cu}_2\text{Te}$  высокой плотности, полученные методом прямого отжига без процесса спекания (ППС). В отсутствие процессов спекания состав образцов можно было хорошо контролировать, что приводило к существенному снижению концентрации носителей, близкой к оптимальной величине. Электрические транспорты были оптимизированы, и наилучший коэффициент мощности был достигнут около  $1300 \text{ мкВт м}^{-1} \text{ К}^{-2}$ , что более чем на 30% больше по сравнению с образцом, спеченным с использованием SPS. Минимальная теплопроводность при  $327 \text{ }^\circ\text{C}$  была снижена до  $\sim 0.7 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  для образца прямого отжига вместо  $\sim 1,2 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  для образца, спеченного методом SPS (Spark Plasma Sintering). Значения ZT были значительно улучшены Хе Ю. et al. [110] до 1.1 при  $727 \text{ }^\circ\text{C}$ , что почти на 100% больше по сравнению с образцом полученным методом

Композиты наностержней  $\text{Cu}_2\text{Te}/\text{Te}$  были изготовлены ультразвуковой обработкой в этаноле из смеси наностержней  $\text{Te}$  и  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , и их термоэлектрические свойства были исследованы D. Park et al. [181]. Коэффициент термоэлектрической мощности композитов наностержней  $\text{Cu}_2\text{Te}/\text{Te}$  при комнатной температуре был максимальным ( $431 \text{ мкВ} \cdot \text{К}^{-1}$ ) при 10 мас.%  $\text{Te}$ , а повышение коэффициента мощности достигается до  $\sim 440 \text{ мкВт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-2}$  для этой композиции. Авторы отмечают, что сильное снижение общей теплопроводности  $\chi$  было вызвано сильным эффектом рассеяния фононов за счет одномерной наноструктуры композитов. Из-за увеличения коэффициента мощности и снижения теплопроводности образцы композита показали повышенную термоэлектрическую эффективность  $ZT = 0.22$  при комнатной

температуре, которая была достигнута при содержании Te 10 мас. % и была в ~4.5 раза больше, чем у чистых наностержней  $\text{Cu}_2\text{Te}$ .

Кроме того, авторы подчеркнули тот факт, что композиты с двумя типами наностержней образуют гомо-границы  $\text{Cu}_2\text{Te}/\text{Te}$  и демонстрируют более низкое значение  $\chi$ , чем два типа исходных наностержней, потому что они образуют эффективный центр рассеяния фононов. Это один из многих результатов, подтверждающих наш тезис о желательности большего внимания исследователей к композиционным термоэлектрическим материалам, в том числе за счет возможных положительных синергетических эффектов.

После долгих попыток ZT также был доведен до уровня 1.5 для теллуридов меди. Это было достигнуто группой Zhao K. et. al. [169] легирование теллуридом серебра также принесло успех. Показано, что соединения на основе  $\text{Cu}_2\text{Te}$  также являются отличными ТЭ материалами, если дефицит Cu в достаточной степени подавлен. При введении  $\text{Ag}_2\text{Te}$  в  $\text{Cu}_2\text{Te}$  концентрация носителей существенно снижается, что значительно улучшает ZT с рекордно высоким значением 1.8, что на 323% больше, чем у  $\text{Cu}_2\text{Te}$ , и превосходит любые другие материалы на основе  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . Модель с одной параболической полосой используется в [169] для доказательства того, что все соединения на основе  $\text{Cu}_2\text{X}$  являются отличными ТЭ материалами. Самый высокий ZT, о котором сообщают Zhao et. al. [169] для  $\text{Cu}_2\text{Te}$  50%  $\text{Ag}_2\text{Te}$  составляет ~1.8 при 727°C.

Легирование натрием халькогенидов меди изучалось в работах [31, 36-40,53,125]. Халькогениды меди с высоким содержанием натрия неоднородны и образуют смесь фаз с различными электропроводными и термоэлектрическими свойствами, но заслуживают внимания как нанокompозитные термоэлектрические материалы с низкой теплопроводностью. Свойства таких смесей плохо изучены; однако мы ожидаем здесь новые эффекты, связанные с наличием многочисленных барьерных слоев и пор.

В сплавах системы Na-Cu-S результаты показывают, что Na играет две важные роли: первая снижает концентрацию носителей, тем самым улучшая коэффициент Зеебека, другая снижает теплопроводность, что в целом

благоприятно, улучшая характеристики термоэлектрической эффективности [62,125].

## 1.6 Теплопроводность

Учитывая, что теплопроводность суперионных халькогенидов меди невелика и не слишком сильно зависит от состава, можно прогнозировать, что при температурах 30–127 °С наиболее эффективными в термоэлектрических устройствах будут материалы на основе слаболегированной меди. Наноструктурирование материала может дополнительно снизить теплопроводность за счет рассеяния фононов на неоднородностях границ зерен и повысить термоэлектрическую добротность материалов.

Усиление эффекта повышения термоэлектрической эффективности в халькогенидах меди достигается при наноструктурировании, при этом теплопроводность снижается значительно больше, чем электропроводность. Это связано с тем, что при формировании оптимальной структуры материала необходимо создать условия для того, чтобы фононы сильнее рассеивались на неоднородностях структуры, чем электроны. Поскольку длины волн электронов и фононов различны, одним из факторов, который здесь можно использовать, является размерный фактор, так как рассеяние усиливается, когда длина волны де Бройля становится сравнимой с размерами неоднородностей в среде.

Дебай ввел понятие длины свободного пробега  $l$  и получил формулу для теплопроводности, аналогичную формуле, следующей из кинетической теории газов:

$$k_L = \frac{1}{3} c_V \bar{v} l \quad (25)$$

где  $c_V$  — теплоемкость 1 см<sup>3</sup> кристалла,  $\bar{v}$  — средняя скорость звука в кристалле,  $l$  — длина свободного пробега фононов.

При известном уровне Ферми и механизме рассеяния носителей электронная составляющая теплопроводности  $k_e$  может быть рассчитана через интегралы Ферми по формулам [189, 190]

$$K_{e_a} = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left(\frac{3F_0(\mu^*)F_2(\mu^*) - 4F_1^2(\mu^*)}{F_0^2(\mu^*)}\right); K_{e_i} = \left(\frac{k_B}{e}\right)^2 \left(\frac{15F_2(\mu^*)F_4(\mu^*) - 16F_3^2(\mu^*)}{9F_2^2(\mu^*)}\right). \quad (29)$$

где  $\mu^*$  — приведенный уровень Ферми,  $K_{e_a}$  и  $K_{e_i}$  — электронные теплопроводности для рассеяния на акустических фононах и на примесных ионах соответственно, а интегралы Ферми  $F_n(\mu^*)$  определяются формулой (22) выше. Для определения уровня Ферми обычно используют экспериментальные значения коэффициента Зеебека и теоретические выражения для коэффициента Зеебека (см. формулу (21) выше).

Как уже отмечалось, взаимодействие электронной, ионной и фононной подсистем кристалла хорошо проявляется в халькогенидах меди [20, 131]. Так, «жидкоподобная» катионная подрешетка обуславливает очень низкую теплопроводность, а нестехиометрические дефекты определяют высокую электронную проводимость, что способствует высокой термоэлектрической эффективности халькогенидов меди [1, 131, 157].

Колебания решетки в кристаллических материалах генерируют фононы как теплоносители для теплопроводности, а дисперсия фононов (энергия по отношению к импульсу) в основном определяется массой вибраторов решетки (атомов) и силой взаимодействия между атомами. Значительное манипулирование теплопроводностью решетки посредством изменения атомной массы обычно требует большого изменения химического состава, что не всегда является термодинамическим или может привести к ухудшению других функций (например, подвижности носителей). В работе [191] демонстрируют стратегию альтернативного управления силой взаимодействия между атомами посредством деформаций решетки без изменения состава для заметного снижения теплопроводности решетки без снижения подвижности носителей в  $\text{Na}_{0.03}\text{Eu}_{0.03}\text{Sn}_{0.02}\text{Pb}_{0.92}\text{Te}$  со стабильными решетчатыми дислокациями. Это успешно приводит к необычайно высокой термоэлектрической добротности  $ZT = 2.4$  при  $527^\circ\text{C}$  с помощью сходимости валентной зоны. Эта работа предлагает как идеи,

так и решения по инженерии деформации решетки для снижения теплопроводности решетки, тем самым продвигая термоэлектричество.

В работе [192] Liu et. al. сообщили о результатах, показывающих, что бинарный упорядоченный  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  имеет чрезвычайно низкую решеточную теплопроводность при низких температурах. Низкоэнергетические мультиэйнштейновские оптические моды являются доминирующим подходом к получению такой чрезвычайно низкой теплопроводности решетки. Показано, что затухающие колебания ионов меди могут вносить вклад в низкоэнергетические многоэйнштейновские оптические моды, особенно для тех низкоэнергетических ветвей в области (2–4) МэВ. Недавняя работа по термоэлектрическим материалам  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$  или  $\text{Te}$ ) [15] выявила сверхнизкую решеточную теплопроводность ( $0.3\text{--}0.6 \text{ Вт}\cdot\text{м}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ) с пониженной удельной теплоемкостью вплоть до предела твердый материал при высоких температурах. Считается, что «жидкостная» диффузия неупорядоченных ионов меди является источником аномального и интересного явления теплового переноса. Кроме того, эти материалы также обладают чрезвычайно низкой теплопроводностью при низких температурах, при которых ионы меди имеют высокоупорядоченное распределение. Сверхнизкая решеточная теплопроводность в хорошо упорядоченных простых бинарных соединениях  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  ниже комнатной температуры является совершенно аномальной и особенной, но ее механизм до сих пор неизвестен. Динамика решетки нескольких термоэлектрических материалов на основе меди была выполнена путем изучения теплоемкости и с использованием методов неупругого рассеяния нейтронов [193, 194], демонстрируя, что эти низкоэнергетические локализованные колебательные моды в основном формируют движение атомов меди.

В 2021 г. Dutta M. et. al. [195] представили динамику решетки, связанную с локальной иерархией химических связей в фазе Сцинтля  $\text{TlInTe}_2$ , которые вызывают интригующие фононные возбуждения и сильно подавляют решеточную теплопроводность до сверхнизкого значения ( $0.46\text{--}0.31 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ) в диапазоне (30–400)°С. Они установили внутреннюю собственную природу

TlInTe<sup>2</sup>, изучая локальную структуру и фононные колебания с помощью синхротронной функции распределения пар рентгеновских лучей (PDF) (–173–230°C) и неупругого рассеяния нейтронов (НРН) (–268–177°C), соответственно. Температурно-зависимые рентгеновские исследования PDF и INS предоставили убедительные доказательства происхождения низкой теплопроводности в TlInTe<sup>2</sup>. Таким образом, критическое изучение химической связи, локальной структуры и экспериментальное определение плотности состояний фононов должно стать шагом вперед в изучении фундаментальной причины низкой теплопроводности в кристаллическом материале.

Неполное понимание моделей теплоемкости может привести к неточным оценкам  $\chi$  в некоторых системах, особенно в тех, которые имеют значительную скрытую теплоту (например, во время фазовых переходов). Отличным примером являются недавние дебаты вокруг термоэлектрического материала Cu<sub>2</sub>Se [196–200]. В этом и других материалах [91, 201] температуропроводность заметно падает, когда материал претерпевает фазовый переход. В зависимости от теплоемкости, используемой для расчета  $\chi$ , максимальный ZT находится между 0.6 [202] и 2.3 [196] из-за суперионного фазового перехода в Cu<sub>2</sub>Se. В статье [203]. Учитывая, что полная способность материала поглощать теплоту включает в себя как собственную теплоемкость присутствующих фаз, так и энтальпию (теплоту) превращения  $\Delta H$ , необходимую для поддержания равновесия (характеризуемую параметром порядка  $\phi$ ), температуру изменяют как :

$$\rho c_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_{p\phi} + \Delta H \cdot \left( \frac{\partial \phi}{\partial T} \right)_p. \quad (30)$$

Это понятно, поскольку можно утверждать, что  $(\partial\phi/\partial T)_p$  должно быть равно нулю при стационарном измерении  $\chi$ . Однако теоретически это показано в статье Agne et al. [203], почему этот член отличен от нуля и должен быть включен в расчет  $\chi$ , когда кинетика превращения является быстрой в масштабе времени теплового переноса. Невключение энтальпии превращения может привести к значительно заниженным значениям  $\kappa$  в области пика ZT для многих важных

случаев, таких как  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{PbTe}$  и  $\text{SnSe}$ , где сообщалось об исключительном  $ZT > 2$ . Во многих хороших термоэлектрических материалах при их рабочих температурах перегруппировка атомов может быть достаточно быстрой, чтобы скрытая теплота подавляла температуропроводность. Очевидное увеличение  $ZT$  произойдет, если используется теплоемкость, не учитывающая скрытую теплоту. В частности, любой разрыв, скачок или резкое снижение, обнаруживаемые при измерении температуропроводности, должны быть тщательно изучены, прежде чем те же самые особенности будут приписаны теплопроводности. Даже расчетные значения решеточной теплопроводности  $\chi_L$ , которые существенно ниже оценок нижнего предела теплопроводности [203], должны быть тщательно изучены, поскольку они могут свидетельствовать о занижении  $\chi$ , как это было обнаружено в случаях динамического легирования. Значительная недооценка  $\chi$  и завышенная оценка  $ZT$ , как показано в  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , вероятно, преобладают в других системах, таких как  $\text{SnSe}$  [204].

Кристаллическая структура и различные физические свойства полупроводниковых соединений сульфидов меди изучаются давно, начиная с 1930-х годов. Поэтому возникает потребность в новых исследованиях в этой области с использованием современных методов исследования, так как появилась техника и методы, позволяющие по-новому взглянуть на уже установленные факты и открыть новые стороны известных структур и явлений. Дифференциальный термический анализ (ДТА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) относятся к числу наиболее чувствительных и надежных методов исследования термических свойств твердых тел, которые часто используются на практике, так как позволяют определить все основные свойства теплопереноса, удельной теплоемкости, энтальпии и фазовых равновесий структурного перехода.

Термические свойства сульфидов меди менее изучены, чем другие физические свойства. Самые ранние исследования тепловых и термоэлектрических свойств  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  проводились на поликристаллических и монокристаллических образцах [47, 205]. Показано, что свойства  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  сильно

зависят от нестехиометрии  $x$  состава. Кроме того, было обнаружено аномальное поведение тепловых свойств вблизи температур фазового превращения в  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ . Результаты показывают, что механизм переноса тепла в основном обусловлен фононами, в то время как вклад электронов и диполей действительно очень мал [205].

Теплоемкость и термодинамические свойства  $\text{Cu}_2\text{S}$  в интервале температур 268–677 °С подробно исследовал F. Gronvold [206]. Фазовые переходы регистрировались примерно при 103 и 437 °С. Приведены численные результаты по энтальпиям переходов ( $\gamma \rightarrow \beta$ ) и ( $\beta \rightarrow \alpha$ ) в  $\text{Cu}_2\text{S}$  [206]. Значительно более высокие значения теплоемкости  $C_p \approx 11.9 R$  были получены в условиях, близких к равновесным. В области между переходами теплоемкость существенно уменьшается с ростом температуры. Автор отмечает, что для сульфида меди практически при любой температуре образуется термодинамически равновесное расположение атомов меди в различных пустотах кристаллической структуры.

В [125] приведены результаты по теплопроводности в соединениях  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  с добавкой  $\text{Na}_2\text{S}$ . Установлено, что после введения  $\text{Na}_2\text{S}$  в матрицу  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  значения теплопроводности снижаются. Y. Zhang et al. [125] объясняют такое поведение теплопроводности усилением фононного рассеяния из-за увеличения числа микропор, оказывающих большое влияние на снижение теплопроводности; кроме того, уменьшилась акустическая скорость, что рассматривается как эффективный тепловой барьер и, как следствие, приводит к снижению теплопроводности.

## **1.7 Практическое применение сульфида меди и его сплавов**

После статьи Dennler et. al. [18] с сомнениями в полезности нестойких к деградации термоэлементов на основе халькогенидов меди бум исследований термоэлектрических свойств этих материалов не прекратился, а количество исследований не уменьшилось. На фоне дальнейшего постепенного увеличения ZT отметим одно сообщение [207]. Сообщение касается технической возможности избежать выделения меди из халькогенида при эксплуатации

термоэлемента. В работе Qiu P. et al. [207] путем систематического исследования электромиграции в термоэлектрических материалах на основе сульфида/селенида меди был выявлен механизм миграции и осаждения атомов, основанный на критической разности химических потенциалов. Показано, что выделение меди из образца начинается, когда приложенная к образцу разность электрических потенциалов превышает критическое напряжение, определяемое равенством:

$$V_c = -\frac{1}{FZ_e} \Delta\mu_{Cu}^{crit} - S^* \Delta T, \quad (31)$$

где  $Z_e$  определяет заряд ( $-1$  для электронов или  $+1$  для дырок),  $F$  - постоянная Фарадея,  $\Delta\mu_{Cu}^{crit}$  - некоторый критический химический потенциал, а  $S^*$  - объясняет суммарный эффект термодиффузии. Из этого анализа следует, что разность напряжений, а не плотность тока, является критическим параметром для осаждения Cu. Модель микроскопических дефектов Йокоты и Корте [208, 209] позволяет определить критический химический потенциал, используя термин нестехиометрия (степень нестехиометрии),  $\delta$ , (в  $Cu_{2-\delta}X$ ,  $X = S, Se$ ) и рассчитать  $V_c$  как :

$$V_c = -\frac{RT}{F} \left[ \text{Arsinh} \left( \frac{\delta_c}{2\sqrt{K_e}} \right) - \text{Arsinh} \left( \frac{2\delta - \delta_c}{2\sqrt{K_e}} \right) \right]. \quad (32)$$

Здесь введен параметр, называемый критической нестехиометрией ( $\delta_c$ ), соответствующий «пределу растворимости» концентрации Cu на катоде ячейки со смешанным ионно-электронным проводником.  $K_e$  — константа равновесия электронов и дырок, не зависящая от стехиометрии,  $R$  — газовая постоянная,  $T$  - температура. Термодинамическая теория, разработанная в работе, предсказывает, что данная нестехиометрия и разница температур приведут к ограничениям на разность электрических потенциалов, которая стабильна в материале.

На основе анализа высвобождения меди авторы статьи [207] предлагают стратегию стабильного использования: создание серии электронно-проводящих, но блокирующих ионы барьеров для сброса химического потенциала таких проводников, чтобы поддерживать его -низкий порог разложения, даже если он

используется при высоких электрических токах и/или больших перепадах температур. Эта стратегия открывает возможность использования таких проводников в термоэлектрических приложениях, а также может обеспечить подходы к инженерным перовскитным фотоэлектрическим материалам.

Несмотря на важность изучения физической стороны явлений и прогресса в синтезе, не менее важным является практическое применение сульфида меди и его сплавов. В настоящее время материалы с  $ZT \sim 2$  и выше считаются перспективными для использования в промышленных масштабах. Помимо этого основного критерия разработки термоэлектрических устройств важными условиями являются дешевизна и доступность сырья, простота синтеза, устойчивость материала и совместимость с другими компонентами термоэлектрического модуля и др. [4,82, 83]. Легирование литием и натрием позволяет усилить полезные свойства этих материалов, в частности повысить термоэлектрический эффект, а создание композитов с наноразмерными углеродными блоками и многочисленными порами позволяет достичь коэффициента теплопроводности до  $0.1 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ .

Высокая подвижность ионов меди создает проблему выделения меди при длительной эксплуатации при высоких температурах; однако эта проблема преодолима. На основе анализа выделения меди P. Qiu et al. предложили стратегию стабильного использования [224]: создание серии электронно-проводящих, но блокирующих ионы барьеров для сброса химического потенциала таких проводников, чтобы удерживать его ниже порога разложения, даже если он используется с высокими электрическими токами и/или большие перепады температур. Эта стратегия открывает возможность использования таких проводников в термоэлектрических приложениях.

В то же время  $ZT$  сплавов на основе халькогенидов меди приближается к значению 3. Так,  $ZT = 2.62$  было получено для состава  $\text{Cu}_{1.94}\text{Al}_{0.02}\text{Se}$  при температуре  $756 \text{ }^\circ\text{C}$  В. Zhong и соавт. [177], а  $ZT = 2.63$  было достигнуто для  $\text{Cu}_2\text{Se} + 1 \text{ мол. \% CuInSe}_2$  при  $577 \text{ }^\circ\text{C}$  А. Olvera et al. [85]. Легирование, а также

совершенствование методов и условий синтеза остаются главными инструментами исследователей.

Легирование халькогенидов меди литием удобно из-за близости ионных радиусов меди и лития, что способствует образованию твердых растворов. Для состава  $\text{Li}_{0.09}\text{Cu}_{1.9}\text{Se}$  было получено максимальное значение  $ZT \approx 1.4$  при  $727^\circ\text{C}$  [30]. Из-за большой разницы ионных радиусов меди и натрия растворимость натрия в твердом состоянии не превышает нескольких процентных пунктов, но этого оказалось достаточно для достижения  $ZT = 2.1$  при  $700^\circ\text{C}$  для микропористого  $\text{Na}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$ , получен гидротермальным методом и горячим прессованием [53]. Возможно, результат был бы выше, если бы в качестве матрицы для легирования натрием был выбран более нестехиометрический состав, например,  $\text{Cu}_{1.94}\text{Se}$ . Сплавы халькогенидов меди с высоким содержанием натрия неоднородны и образуют смесь фаз с различными электропроводными и термоэлектрическими свойствами, но заслуживают внимания как нанокompозитные термоэлектрические материалы с низкой теплопроводностью. Свойства таких смесей мало изучены, но можно ожидать здесь хороших термоэлектрических характеристик, связанных с наличием многочисленных барьерных слоев и пор.

Результаты последних лет показывают, что снижение теплопроводности за счет наноструктурирования и нановключений другой фазы сравнимо по величине с вкладом «плавления» подрешетки подвижных ионов в суперионном проводнике.

Кроме того, не стоит недооценивать гетерогенные термоэлектрики и композиты. Недавние работы показывают, что включения второй фазы, такие как добавка графена или углеродного волокна, позволяют добиться резкого увеличения  $ZT$ . Так, L. Zhao et. al. [162] добились  $ZT = 2.4$  для состава  $\text{Cu}_2\text{Se} + 0.3$  мас.% углеродного волокна при  $577^\circ\text{C}$ .

## 2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

### 2.1 Синтез материалов

В рамках выполнения диссертационного исследования применялись два метода синтеза – низкотемпературный синтез в среде расплава смеси гидроксидов калия и натрия и метод высокотемпературного твердотельного ампульного синтеза.

Для выбора оптимальной методики синтеза был проведен анализ имеющейся литературы по синтезу халькогенидов меди за последнее десятилетие.

Сульфид меди является наиболее широко изученным халькогенидом меди благодаря его перспективным свойствам.  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  - полупроводник p-типа с прямой запрещенной зоной 1,2 эВ ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) - 2,0 эВ ( $\text{CuS}$ ). Поскольку он состоит из нетоксичных и распространенных в земной коре элементов, он является экологически чистым. Кроме того, многочисленные нестехиометрические дефекты позволяют регулировать плотность носителей тока, и тем самым электропроводность материала, путем изменения отношения Cu к S в процессе синтеза. По сравнению с большинством нанокристаллов благородных металлов перестраиваемость концентрации носителей уникальна. Благодаря преимуществам, показанным выше, в последнее десятилетие был достигнут значительный прогресс по управлению составом фаз, размеров и морфологии наночастиц  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ . Рассмотрен широкий спектр методов синтеза, включая гидротермальный, сольватермический, синтез без растворителей и методы коллоидного горячего впрыскивания.

В ранних работах по синтезу  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  использовались единичные исходные тиолаты Cu. При термическом разложении тиолатов Cu выделяются как Cu, так и S, образуя фазы  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ . Реакция термического разложения представляет интерес благодаря своей простоте и устранению любой побочной реакции. В 2003 году группа Коргеля успешно синтезировала  $\text{Cu}_2\text{S}$  путем термического разложения Cu-додецилтиолата ( $\text{CuSC}_{12}\text{H}_{25}$ ). Сформированный  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  имеет

морфологию нанопластин, которая имеет тенденцию к самосборке в сложенные тромбоциты. Типичный выход реакции составляет от 10 до 20 мг (10-20%). Позже несколько групп повторили метод Коргеля. С некоторой модификацией экспериментальной процедуры были получены различные морфологии  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ . Например, при различной скорости и времени перемешивания во время приготовления прекурсора были синтезированы нанопроволоки длиной до нескольких микрон.

Более короткие алкильные цепи прекурсора приводят к образованию двумерных нанопластин, в то время как более длинная цепь приводит к образованию нанопластин. В другой работе,  $\text{Cu}$ -дитиокарбамат используется для синтеза нанобочек, квантовых точек и нанопроволок  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ .

В рамках выполнения диссертационной работы была отработана методика синтеза нанокристаллических сульфидов меди  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  в расплаве гидроксидов  $\text{NaOH}$  и  $\text{KOH}$ .

Работы производятся в вытяжном шкафу с покрытием, устойчивым к воздействию нагретых щелочей и оборудованном системой принудительной вентиляции. Тefлоновый сосуд, в котором проводится реакция в щелочном расплаве, укрепляется снаружи прочной металлической окантовкой во избежание разрыва из-за повышенного давления внутри во время реакции.

Подготовленная смесь гидроксидов натрия и калия в необходимом соотношении закладывается в тefлоновый сосуд и нагревается до плавления (примерно  $165^\circ\text{C}$ ). Тепло к сосуду подводится как снизу, так и по боковым стенкам, для равномерности нагрева по всему объему. Крышка сосуда не должна быть плотной, чтобы избыточные пары могли беспрепятственно выходить из сосуда. Мощность нагревателя после закипания уменьшается до минимума, чтобы избегать бурного кипения. Оператору необходимо работать в респираторе и в защитных перчатках.

Все реагенты ( $\text{CuCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) заранее взвешиваются в рассчитанной пропорции и закладываются в нагретый тefлоновый сосуд, одновременно.

После закладки шихты сосуд заполняется аргоном и плотно закрывается резьбовой крышкой с отверстием для выпуска пара. Во время прохождения реакции в верхнюю часть сосуда продолжает поступать небольшой поток аргона, создающий некоторое избыточное давление над поверхностью расплава.

Наночастицы  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  образуются через нескольких часов, обычно выдерживается время 15 ч. Образовавшиеся кристаллики находятся в расплаве в виде геля. Размеры нанокристаллитов можно уменьшить, добавляя в расплав небольшое количество воды. Полученный в виде гелевого сгустка продукт трижды промывается нагретой дистиллированной водой, затем промывается чистым этанолом, и подвергается сушке при комнатной температуре. Основная часть полученного порошка имеет размеры частиц от 15 до 90 нм. Чтобы выделить отдельные фракции частиц по размерам, применяется метод седиментации в колонне со спиртом.

Низкотемпературный жидкофазный химический синтез требует меньше времени и затрат для получения продукта синтеза, но имеет ряд особенностей. Остатки органических компонентов, используемых при синтезе, трудно удалить полностью, что не всегда позволяет получить химически чистый продукт, и присутствие нескольких процентов посторонних компонентов в синтезируемой фазе практически неизбежно. Рентгенофазовый анализ при этом не фиксирует наличия посторонних фаз, но присутствие примесей проявляется при исследованиях на электронном сканирующем микроскопе и при спектральном химическом анализе. Гомогенизация при температуре не ниже 400 °С позволяет минимизировать содержание летучих компонентов и увеличить повторяемость результатов измерений электронных кинетических коэффициентов (проводимость, теплопроводность и др.).

При химическом синтезе нанопорошка халькогенидов меди результат сильно зависит от времени реакции. Уменьшение времени отжига до 5-8 час. позволяет снизить размер получаемых нанокристаллов до 8-12 нм. Применение диспергирующей среды (например, диэтиленгликоля) изменяет форму нанокристаллов и уменьшает их размер. При синтезе суперионных материалов

$\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  добавление небольшого количества воды также позволяет варьировать размеры получаемых нанокристаллов.

Вид получаемых таким образом образцов халькогенидных материалов показан на рисунке 8. Спрессованные таблетки спекались при  $(300-400)^\circ\text{C}$  в течение (6-8) часов в атмосфере аргона.



Рисунок 8 – спрессованный и спеченный образец.

Дополнения методики синтеза нанодисперсных фаз с натрий-ионной проводимостью  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$

Девятиводный сульфид натрия, используемый при синтезе катодного материала, не является лучшим источником серы для проводимой реакции, так как содержащая в нем вода приводит, в конечном счете, к образованию примеси оксида кислорода в конечном продукте. Оксид кислорода приводит к снижению как электронной, так и ионной проводимости катодного материала.

Была предпринята попытка дегидратации сульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$  путем сушки в вакууме порядка  $10^{-3}$  мм рт. ст. при  $60^\circ\text{C}$ . Сульфид натрия помещался в кварцевую ампулу и затем в подогреваемый вакуумированный резервуар. После сушки более 5 часов вода полностью испаряется, и в ампуле остается чистый  $\text{Na}_2\text{S}$ , что было подтверждено методом рентгенофазового анализа.

Таким образом, применяя предварительно осушенный в вакууме коммерческий  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , можно получить легированные натрием образцы сульфида меди без примеси оксида кислорода, снижающего проводимость катодного материала.

## 2.2 Методики аттестации синтезированных образцов

*Методика рентгенофазового анализа.* Рентгеновский метод фазового анализа основан на том, что каждое кристаллическое вещество дает свою специфическую дифракционную картину с определенным количеством, расположением и интенсивностью линий. Дифракционная картина зависит от химического состава и расположения атомов в данном веществе. В природе не существует двух одинаковых веществ с одинаковым набором межплоскостных расстояний и с одинаковым набором дифракционных линий на рентгенограмме, поэтому дифракционная картина однозначно характеризует данную фазу. В смеси нескольких фаз каждая из фаз дает свою картину рентгеновской дифракции независимо от присутствия других [210].

Условием дифракции рентгеновских лучей на кристаллической решетке является условие Вульфа-Брэгга:

$$2d \sin \vartheta = n\lambda \quad (33)$$

где  $d$  – расстояние между соседними кристаллографическими плоскостями, с атомами которых взаимодействуют рентгеновские лучи;

$\vartheta$  – угол под которым наблюдается дифракция;

$n$  – порядок дифракционного максимума (порядок «отражения»);

$\lambda$  – длина волны монохроматических рентгеновских лучей, падающих на кристалл.

*Электронно-микроскопические исследования* были проведены на растровом электронном микроскопе MIRA 3 фирмы TESCAN, JOEL JSM 7500F и на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens.

Методы электронной микроскопии наноматериалов подробно описаны в работе [211]. Наибольшее применение при исследованиях электронной структуры наноматериалов нашли методы просвечивающей и растровой электронной микроскопии.

*Методика дифференциальной сканирующей калориметрии.* Фазовые равновесия в синтезированных материалах исследовались на приборе DSC 404 F1 Regasus фирмы NETZSCH. ДСК-калориметр сочетает методы дифференциальной сканирующей калориметрии и дифференциального термического анализа. Также прибор имеет возможность определение тепловых эффектов и удельной теплоемкости в газовой атмосфере. Схема установка по изучению фазовых равновесий приведена на рисунке 13.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) определяет энтальпию, связанную с превращениями и реакциями, а также температуры, при которых происходят эти процессы [229].

В методе ДСК определяющим является тепловой поток. Данный параметр выявляется одновременно на двух крайних точках исследуемого образца:

$$\Phi \sim \Delta T = T(x_2) - T(x_1) = f(x) \quad (36)$$

где  $\Phi$  – фазовый переход;

$\Delta T$  – температура перехода.

1. Повышение/понижение температуры образца по линейному принципу при определенной заранее скорости  $\beta$ :

$$T_F = T_0 + \beta t, \quad (37)$$

где  $T_F$  – температура печи;

$T_0$  – Температура образца в начале процесса;

$\beta$  – параметр повышения/понижения температуры печи;

$t$  – время. Диапазон увеличения/уменьшения температурны лежит в широком интервале (от 0.001 до 100°/мин).

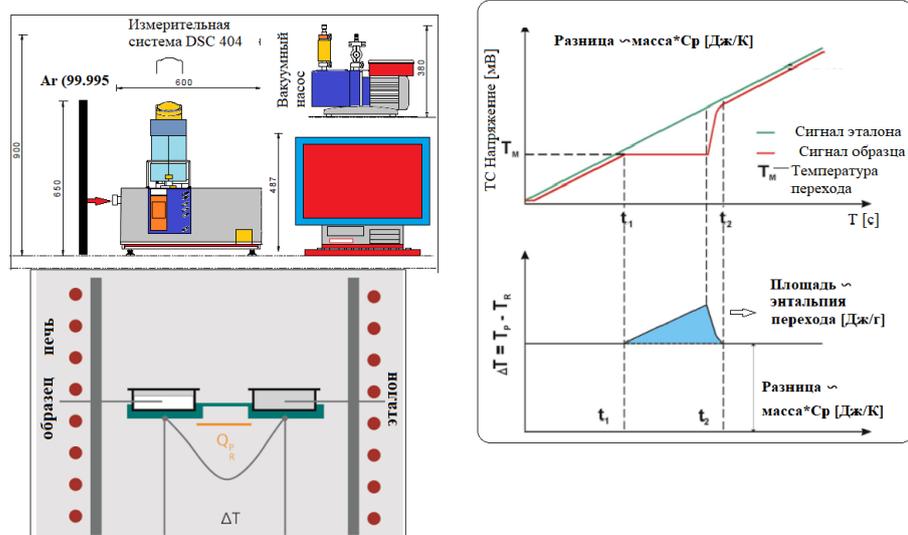


Рисунок 9 – Схема измерительной системы для изучения фазовых равновесий

2. Термомодулированный режим дифференциальной сканирующей калориметрии определяется по формуле:

$$T_F = T_0 + \beta t + T_A \sin(\omega t), \quad (38)$$

где  $T_A$  – амплитуда;  $\omega$  – частота колебаний температуры.

3. В данной методике используются различные режимы температурных процессов (изотермические, динамические, модулированные) [212].

Для получения достоверных результатов ДСК сигналов, производилось калибровка прибора, измерялись базовые линии - три раза с пустыми тиглями ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Согласно инструкции прибора, если вторая и третья базовая линии - были линейны и идентичны, то выбиралась третья базовая линия для дальнейших исследований и измерений. Все измерения проводились методом сравнения эталонов, в качестве стандартного эталона сравнения использовался сапфир. Сапфир является инертным в заданном диапазоне условий, а также является близким по теплофизическим свойствам к исследуемым образцам.

Относительная погрешность измерения энтальпии: в интервале температур до  $1500^\circ\text{C}$  –  $\pm 3\%$ .

В процессе образования теплоты фазового перехода, где реакция не идет совместно с продуцией попутных газов, изменение температуры можно определить формулой:

$$\Delta_r H(T_s) = H_P(T_s) - H_R(T_s) = (H_P(T_f) - (H_R(T_s) - (H_P(T_f) - (H_P(T_s))))),$$

$$\Delta_r H(T_s) = \int_{T_s}^{T_f} C_{p\xi}^{im}(T) dT - \int_{T_s}^{T_f} C_p P(T) dT \quad (39)$$

где индексы  $s$  и  $f$  определяют процесс начала и конца реакции;

Теплоемкость исследуемой системы определяют по формуле:

$$C_{p\xi}^{im} = \frac{DSC(T_s < T_f) - DSC_{\text{базовая линия}}}{\beta_{K\Phi}} \quad (40)$$

Чтобы рассчитать удельную теплоемкость используют значения базовой линии, эталона и исследуемого образца [213]. Удельная теплоемкость вычисляется по формуле:

$$c_p = \frac{m^{st}}{m^x} * \frac{DSC^x - DSC_{\text{базовая линия}}}{DSC^{st} - DSC_{\text{базовая линия}}} * c_p^{st} \quad (41)$$

где  $c_p$  - удельная теплоемкость исследуемого образца при заданной температуре  $T$ ;

$DSC^x$  - значение сигнала ДСК (мкВ);

$DSC^{st}$  - значение сигнала ДСК для эталона (мкВ);

$DSC$  базовая линия (мкВ);

$m^{st}$  - масса эталона (сапфир);

$m^x$  - масса исследуемого образца.

Удельная теплоемкость определяется отдельным измерением с собственной методикой, где производится измерение базовой линии, эталона и исследуемого образца. Измерения проводились в атмосфере аргона. В эксперименте применялись режимы ступенчатого нагрева с постоянной скоростью (5 К/мин) и длительностью фиксации температуры. По этой же методике измерялась базовая линия и ДСК эталона. Экспериментальная установка является автоматизированной и дает возможность исследовать

вещество в малом количестве в твердом и порошковом состоянии (от 40 до 150 мг).

Относительная погрешность измерения теплоемкости: – в интервале температур (50–1400)°С –  $\pm 2,5\%$ .

### 2.3 Методика измерений электрической проводимости и термо-э.д.с.

Электрическая проводимость и термо-э.д.с. наноструктурированных образцов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  исследовались на экспериментальной установке по изучению коэффициента Зеебека и электрического сопротивления (Ulvac ZEM-3, Япония).

Образцы устанавливались в печь (рисунок 10). При измерениях коэффициента Зеебека: температурный градиент создается нагреванием образца до конкретной температуры, а его нижняя часть – нагревателем в нижнем блоке. Коэффициент Зеебека измеряется с помощью термопар: измерения температур  $T_1$  и  $T_2$  – с последующим измерением тепловой ЭДС  $dE$  между одними и теми же проводами на одной стороне термопары.

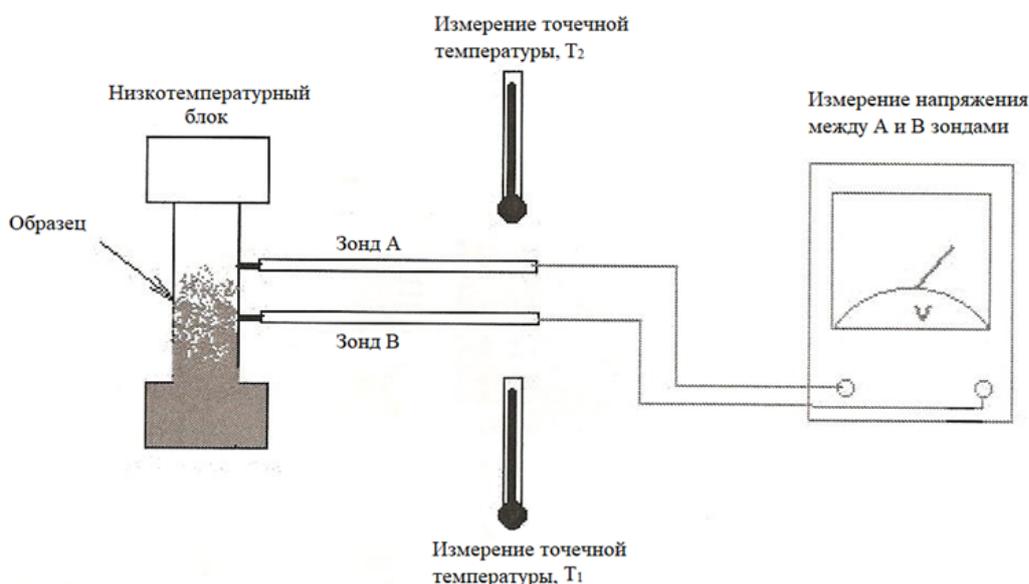


Рисунок 10 – Схема измерительной системы ZEM-3 (Япония) по исследованию термо-э.д.с. и электрической проводимости

Коэффициент Зеебека и электрическое сопротивление находится при помощи следующих формул (42), (43), (44):

$$\alpha = \Delta V / (T_1 - T_2) \quad (42)$$

где  $S$  – коэффициент Зеебека;  $\Delta V$  – напряжение;  $T_1$  – температура нижней пробы;  $T_2$  – температура верхней пробы.

$$R = V / I \quad (43)$$

где  $R$  – значение сопротивления;  $V$  – напряжение,  $I$ : ток.

$$R_e = R * ((W * D) / d) \quad (44)$$

где  $R$  – значение сопротивления;  $W * D$  – площадь образца;  $d$  – расстояние между пробами.

Вклад металлических проводов вычитается из измеряемой термо-э.д.с. , что важно при измерениях образцов с высокой электронной проводимостью и низким коэффициентом Зеебека.

Окончательный результат записывается в мкВ/К. Точность определения составляет  $\pm 7\%$ . Погрешность каждого определения составляет 0.1%.

## **2.4 Методика измерения температуропроводности и теплопроводности**

Измерения температуропроводности и теплопроводности твердых образцов проводились на приборе LFA 467 HT HyperFlash (NETZSCH, Германия). Прибор работает по принципу лазерной вспышки (рисунок 11) в соответствии с международными стандартами ASTM E 1461, ASTM E 2585, DIN EN 821-2, DIN 30905, ISO22007-4, ISO 18755 и ISO 13826. LFA 467 HT спроектирован как вертикальная система с источником света внизу, образцом в центре и детектором наверху. Ксеноновая лампа-вспышка служит источником света. Вспышка контролируется программным обеспечением. Ширина импульса варьируется в диапазоне от 20 мкс до 1200 мкс. Нижняя грань образца равномерно облучается вспышкой ксеноновой лампы. Повышение температуры на противоположной стороне измеряется как функция времени с использованием инфракрасного детектора.

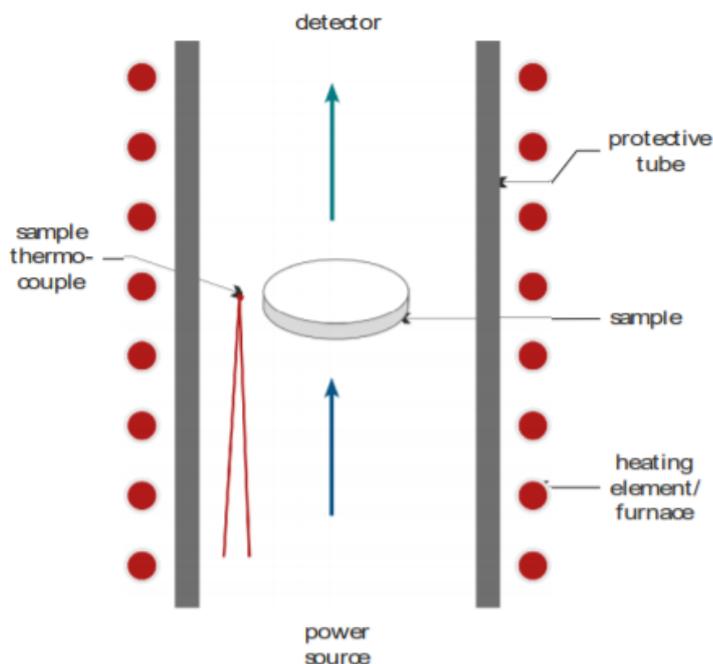


Рисунок 11 – Принцип метода лазерной вспышки

Температурупроводность ( $a$ ) определяли согласно математическому анализу полученную от времени и температуры. Математический анализ проводится на программном обеспечении, работающий на дифференциальных математических моделях.

В термодинамических условиях температуропроводность определяется по методу Паркера:

$$a = 0.1388 \frac{l^2}{t_{1/2}} \quad (45)$$

где  $a$  – температуропроводность;  $l$  – толщина образца;  $t_{1/2}$  – время в с, соответствующее увеличению температуры на 50%.

Теплопроводность ( $\lambda$ ) определялась как:

$$\chi(T) = a(T) * \rho(T) * c_p(T) \quad (46)$$

где  $T$  – температура;  $\chi$  – теплопроводность;  $\rho$  – объемная плотность;  $c_p$  – удельная теплоемкость. Значения  $c_p$  – рассчитывались на ДСК – калориметре (см. раздел 2.4.2).

### 3. АТТЕСТАЦИЯ ОБРАЗЦОВ

#### 3.1 Результаты рентгенофазового анализа

Рентгеноструктурный анализ (XRD) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Интерпритация результатов, идентификация фаз и изучение кристаллической структуры проводилось на ПО Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международной базе данных ICDD PDF-2. Рентгеновские дифрактограммы образцов, снятые при комнатной температуре, показаны на рисунке 12.

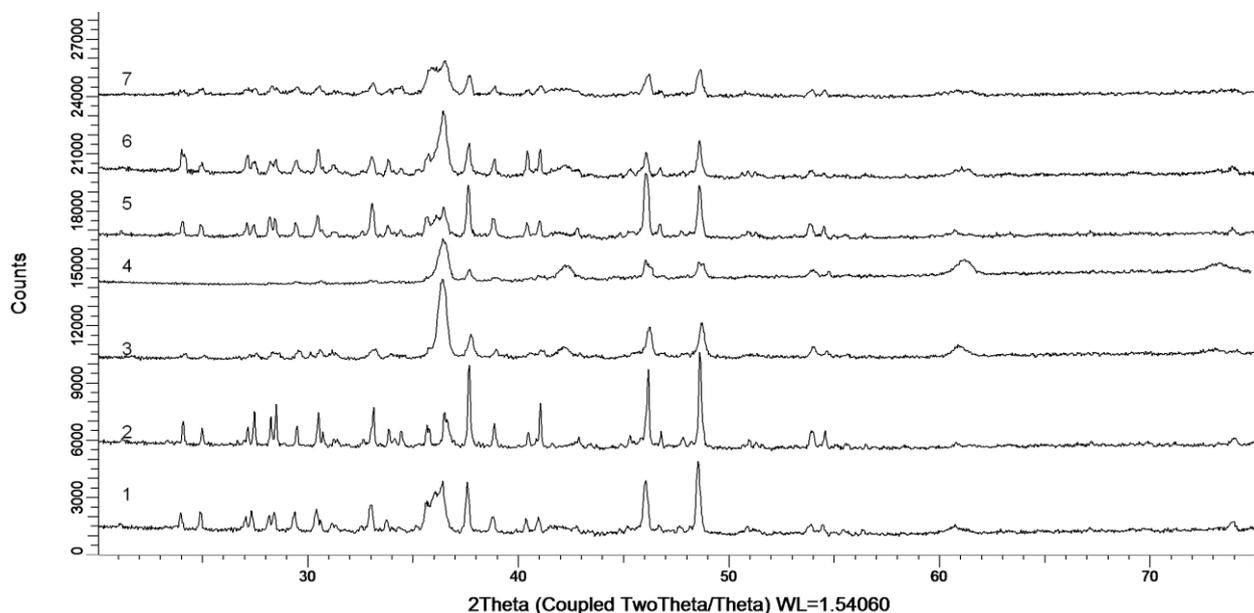


Рисунок 12 – Рентгеновские дифрактограммы при комнатной температуре образцов: 1)  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ; 2)  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ; 3)  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ; 4)  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$  5)  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ; 6)  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ; 7)  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ .

В таблицах 3-9 ниже приведен фазовый состав образцов и оценочные данные о их степени кристалличности, размере кристаллитов и процентном содержании фаз, полученные из анализа дифрактограмм, представленных на рисунке 12.

Таблица 3 – Результаты рентгенофазового анализа  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$  при комнатной температуре

Образец / Фаза	$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Na}_2\text{S}_2$	$\text{Cu}_9\text{S}_5$
$\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$	59.2	30.6	10.2

№	Фаза	(hkl)	$2\theta^\circ$	d, Å	L, nm	Параметр ячейки, Å	FWHM
$\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$	$\text{Cu}_2\text{S}$ – Chalcocite, monoclinic P21/c	002	27.232	3.27215	66.58	a=15.2460, b=11.8840, c=13.4940, $\alpha=90.000^\circ$ $\beta=116.350^\circ$ $\gamma=90.000^\circ$	0.136
		101	29.368	3.03880	52.00		0.175
		102	38.787	2.31978	43.93		0.213
		101	46.070	1.96859	37.18		0.258
		103	48.498	1.87557	44.72		0.217
		112	53.871	1.70049	32.59		0.304
		004	54.454	1.68366	65.32		0.152
		202	60.733	1.52374	24.43		0.419
		114	73.919	1.28116	36.28		0.304
	$\text{Na}_2\text{S}_2$ – Sodium Sulfide Hexagonal P-62m(186)	110	23.995	3.70572	67.63	a=7.70983, c=5.37814	0.133
		111	28.332	3.14750	33.61		0.271
		201	31.181	2.86615	42.41		0.216
		002	33.026	2.71013	44.42		0.207
		210	36.327	2.47103	11.29		0.823
		102	37.525	2.39487	51.10		0.182
		300	40.309	2.23567	63.10		0.149
		112	40.924	2.20348	52.44		0.180
	$\text{Cu}_9\text{S}_5$ – Roxbyite Triclinic P-1(2)	11-4	24.869	3.57744	62.51	a=13.32138, b=13.37136, c=15.45975, $\alpha=89.395^\circ$ $\beta=89.609^\circ$ $\gamma=90.840^\circ$	0.145
		232	27.002	3.29909	142.64		0.064
		510	33.770	2.65206	53.23		0.173
		134	30.371	2.94065	35.21		0.260

Таблица 4 – Результаты рентгенофазового анализа  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$  при комнатной температуре

Образец / Фаза	$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Na}_2\text{S}_2$	$\text{Cu}_9\text{S}_5$
$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$	48.0	36.5	15.5

№	Фаза	(hkl)	$2\theta^\circ$	d, Å	L, nm	Параметр ячейки, Å	FWHM
$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$	$\text{Cu}_2\text{S}$ – Chalcocite,	002	27.147	3.28221	27.07	a=15.2460, b=11.8840,	0.335
		101	29.425	3.03305	41.66		0.219

	monoclinic P21/c	102	38.851	2.31612	58.77	c=13.4940, $\alpha=90.000^\circ$ $\beta=116.350^\circ$ $\gamma=90.000^\circ$	0.159
		110	46.044	1.96967	46.30		0.207
		103	48.679	1.86900	48.17		0.201
		112	53.906	1.69946	43.80		0.226
		202	61.054	1.51650	24.21		0.423
		114	73.831	1.28248	37.48		0.295
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> – Sodium Sulfide Hexagonal P-62m(186)	110	23.975	3.70878	35.13	a=7.70354, c=5.36654	0.257
		111	28.308	3.15012	38.08		0.239
		201	31.301	2.85539	47.38		0.193
		002	32.999	2.71227	39.41		0.234
		210	36.349	2.46958	20.87		0.445
		102	37.690	2.38478	43.70		0.213
		300	40.415	2.23005	68.57		0.137
	Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub> – Roxbyite Triclinic P-1(2)	112	40.951	2.20208	76.58	a=13.45459, b=13.24814, c=15.30515, $\alpha=89.062^\circ$ $\beta=89.170^\circ$ $\gamma=91.214^\circ$	0.129
		11-4	25.002	3.55864	43.82		0.206
		232	28.308	3.15012	38.08		0.239
		134	30.542	2.92463	53.62		0.171
		510	33.758	2.65297	53.60		0.172

Таблица 5 – Результаты рентгенофазового анализа **Na<sub>0.4</sub>Cu<sub>1.45</sub>S** при комнатной температуре

Образец	Cu <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub>
Фаза		
<b>Na<sub>0.4</sub>Cu<sub>1.45</sub>S</b>	79.5	20.5

№	Фаза	(hkl)	2 $\theta^\circ$	d, Å	L, nm	Параметр ячейки, Å	FWHM
<b>Na<sub>0.4</sub>Cu<sub>1.45</sub>S</b>	Cu <sub>2</sub> S – Chalcocite, monoclinic P21/c	102	37.694	2.38449	46.48	a=15.2460,	0.201
		110	46.141	1.94351	23.54	b=11.8840,	0.408
		103	48.585	1.87243	25.95	c=13.4940,	0.373
		112	53.960	1.69790	32.36	$\alpha=90.000^\circ$	0.306
		004	54.798	1.67391	79.94	$\beta=116.350^\circ$	0.124
		202	61.220	1.51279	11.39	$\gamma=90.000^\circ$	0.900
		210	73.227	1.29155	10.40		1.059
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> – Sodium Sulfide Hexagonal P-62m(186)	201	36.440	2.46364	17.71	a=7.60116,	0.525
		112	42.234	2.14147	14.25	c=5.31287	0.664

Таблица 6 – Результаты рентгенофазового анализа  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  при комнатной температуре

Образец / Фаза	$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Na}_2\text{S}_2$	$\text{Cu}_9\text{S}_5$
$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$	59.0	27.3	13.7

№	Фаза	(hkl)	$2\theta^\circ$	d, Å	L, nm	Параметр ячейки, Å	FWHM
$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$	$\text{Cu}_2\text{S}$ – Chalcocite, monoclinic P21/c	101	29.440	3.03158	30.85	a=15.2460, b=11.8840, c=13.4940, $\alpha=90.000^\circ$ $\beta=116.350^\circ$ $\gamma=90.000^\circ$	0.296
		102	37.710	2.38352	32.04		0.294
		110	46.143	1.96566	32.03		0.300
		103	48.679	1.86902	32.94		0.294
		112	53.964	1.69777	35.69		0.278
		004	54.514	1.68194	57.17		0.174
		202	60.930	1.51929	13.11		0.781
	$\text{Na}_2\text{S}_2$ – Sodium Sulfide Hexagonal P-62m(186)	110	24.963	3.56911	32.76	a=7.62352, c=5.35142	0.276
		111	27.265	3.26819	22.38		0.406
		002	33.100	2.70420	31.65		0.291
		102	36.458	2.46249	8.82		1.054
		300	40.980	2.20061	34.71		0.272
	$\text{Cu}_9\text{S}_5$ – Roxbyite Triclinic P-1(2)	232	28.289	3.15226	31.05	a=13.57859, b=13.14683, c=15.41619, $\alpha=89.324^\circ$ $\beta=89.607^\circ$ $\gamma=91.374^\circ$	0.293
		134	30.539	2.92486	37.33		0.245
		510	34.380	2.60349	15.54		0.595
		350	38.902	2.31321	54.13		0.173

Таблица 7 – Результаты рентгенофазового анализа  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$  при комнатной температуре

Образец / Фаза	$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Na}_2\text{S}_2$	$\text{Cu}_9\text{S}_5$
$\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$	68.2	13.0	18.8

№	Фаза	(hkl)	$2\theta^\circ$	d, Å	L, nm	Параметр ячейки, Å	FWHM
$\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$	$\text{Cu}_2\text{S}$ – Chalcocite, monoclinic P21/c	101	29.413	3.03427	77.97	a=15.2460, b=11.8840, c=13.4940, $\alpha=90.000^\circ$ $\beta=116.350^\circ$ $\gamma=90.000^\circ$	0.117
		102	37.627	2.38863	66.69		0.140
		110	46.130	1.96618	76.41		0.126
		103	48.627	1.87091	64.90		0.149
		112	53.946	1.69831	42.73		0.232
		004	54.561	1.68061	85.05		0.117
		114	73.955	1.28062	41.18		0.268

	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> – Sodium Sulfide Hexagonal P-62m(186)	101	24.022	3.70167	88.40	a=7.61904, c=5.36926	0.102
		111	28.545	3.12457	41.31		0.220
		002	33.104	2.70392	95.99		0.096
		210	35.600	2.51980	42.26		0.219
		300	40.992	2.19998	93.20		0.101
	Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub> – Roxbyite Triclinic P-1(2)	11-4	24.998	3.55917	81.01	a=13.62385, b=13.08754, c=15.47967, α=89.201° β=89.449° γ=91.787°	0.112
		232	27.170	3.27950	92.42		0.098
		330	27.423	3.24978	88.40		0.103
		134	30.498	2.92870	80.03		0.114
		-510	33.864	2.64496	81.01		0.114
		510	34.406	2.60447	80.98		0.114
		251	36.469	2.46177	33.14		0.280
		350	38.893	2.31372	73.32		0.128
	0-3-1	40.485	2.22633	80.08	0.117		

Таблица 8 – Результаты рентгенофазового анализа **Na<sub>0.35</sub>Cu<sub>1.6</sub>S** при комнатной температуре

Образец / Фаза	Cu <sub>2</sub> S	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub>	Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub>
<b>Na<sub>0.35</sub>Cu<sub>1.6</sub>S</b>	61.2	14.9	23.9

№	Фаза	(hkl)	2θ°	d, Å	L, nm	Параметр ячейки, Å	FWHM
<b>Na<sub>0.35</sub>Cu<sub>1.6</sub>S</b>	Cu <sub>2</sub> S – Chalcocite, monoclinic P21/c	101	29.507	3.02485	30.99	a=15.2460, b=11.8840, c=13.4940, α=90.000° β=116.350° γ=90.000°	0.295
		102	37.791	2.37864	35.12		0.266
		110	46.264	1.96078	36.19		0.265
		103	48.679	1.86903	36.21		0.268
		112	53.980	1.69730	42.92		0.231
		202	60.797	1.52230	17.31		0.592
	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> – Sodium Sulfide Hexagonal P-62m(186)	110	24.110	3.68829	34.01	a=7.65957, c=5.30707	0.265
		111	28.370	3.14335	20.91		0.436
		102	36.418	2.46509	19.63		0.473
	Cu <sub>9</sub> S <sub>5</sub> – Roxbyite Triclinic P-1(2)	510	33.152	2.70012	22.44	a=13.60753, b=13.17954, c=15.46127, α=89.341° β=89.659° γ=92.363°	0.410
		326	42.098	2.14467	17.36		0.545

Таблица 9 – Результаты рентгенофазового анализа  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  при комнатной температуре

Образец	$\text{Cu}_2\text{S}$	$\text{Na}_2\text{S}_2$	$\text{Cu}_9\text{S}_5$
Фаза			
$\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$	71.5	15.1	13.4

№	Фаза	(hkl)	$2\theta^\circ$	d, Å	L, nm	Параметр ячейки, Å	FWHM
$\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$	$\text{Cu}_2\text{S}$ – Chalcocite, monoclinic P21/c	101	29.417	3.03385	51.28	a=15.2460, b=11.8840, c=13.4940, $\alpha=90.000^\circ$ $\beta=116.350^\circ$ $\gamma=90.000^\circ$	0.178
		102	37.647	2.38741	50.06		0.186
		110	46.078	1.96829	36.67		0.262
		103	48.595	1.87206	47.05		0.206
		112	53.829	1.70171	39.12		0.253
		004	54.509	1.68209	68.33		0.145
		202	60.776	1.52278	44.73		0.229
		114	73.888	1.28163	48.64		0.227
	$\text{Na}_2\text{S}_2$ – Sodium Sulfide Hexagonal P-62m(186)	101	24.011	3.70320	57.31	a=7.62816, c=5.35856	0.157
		111	28.184	3.16375	32.01		0.284
		002	33.016	2.71091	50.62		0.182
		300	40.390	2.23136	64.64		0.146
	$\text{Cu}_9\text{S}_5$ – Roxbyite Triclinic P-1(2)	11-4	24.866	3.57786	49.83	a=13.67995, b=13.04905, c=15.52520, $\alpha=89.219^\circ$ $\beta=89.256^\circ$ $\gamma=92.129^\circ$	0.186
		232	27.101	3.28757	88.25		0.103
		330	27.429	3.24910	68.96		0.132
		134	30.449	2.93336	49.90		0.183
		-510	33.016	2.71091	50.62		0.182
		510	33.846	2.64627	49.08		0.188
		251	36.413	2.46538	12.60		0.737
		350	38.804	2.31880	44.20		0.212
		0-3-1	40.390	2.23136	64.64		0.146

По литературным данным, растворимость натрия в сульфиде меди при комнатной температуре составляет около 5 ат. %. Нерастворенный сульфидом меди натрий может образовывать с серой соединения  $\text{Na}_2\text{S}$ , полисульфиды  $\text{Na}_m\text{S}_n$ , а также различные тиосоли типа  $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{S}_3$ ,  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$  и т.п. Во всех исследуемых в работе твердых сплавах обнаруживается гексагональная фаза дисульфида натрия  $\text{Na}_2\text{S}_2$ , 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 во всех образцах.

Также в сплавах имеются фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ . Мы считаем, что атомы натрия занимают позиции меди в пустотах кристаллических решеток фазы дигенита (Roxbyite) и халькоцита, образующие сплав замещения, без изменения типа исходных структур [214], при этом натрий занимает места вакансий меди в решетке обеих фаз (образуется твердый раствор замещения), соответственно изменяются параметры решетки халькоцита и дигенита (увеличиваются, так как размеры иона натрия  $\text{Na}^+$  больше размера иона меди  $\text{Cu}^+$ ). Нерастворившийся в решетке натрий образует с серой фазы типа  $\text{Na}_2\text{S}_2$  [58].

Установлен фазовый состав синтезированных образцов: по дифрактограммам и методу Ритвельда. С использованием нижеприведенного уравнения определена объемная доли каждой фазы:

$$V_{\text{admixture}} = \frac{R I_{\text{phase}}}{I_{\text{admixture}} + R I_{\text{phase}}}, \quad (47)$$

где  $I_{\text{phase}}$  – средняя интегральная интенсивность основной фазы дифракционной линии;

$I_{\text{admixture}}$  – средняя интенсивность примесной фазы;

$R=1.45$  – структурный коэффициент.

Вследствие микронапряжений и накопленных дислокаций в структуре, а также явления кристаллизации (дробление кристаллитов), и соответственно, изменения межплоскостных расстояний (при различных концентрациях натрия) приводит к различиям параметров кристаллической решетки. Для оценки их влияния использован метод Williamson-Hall [213].

По ширине рентгеновских линий проведена оценка размеров кристаллитов. Размеры кристаллитов во всех образцах находятся в пределах от 30 до 90 нм, что обусловлено применяемой методикой синтеза в расплаве

гидроксидов натрия и калия. Результаты рентгено-фазового анализа образцов представлены в таблицах (3–9).

### 3.2 Результаты электронной микроскопии

На рисунке 13 приведены изображения протравленной поверхности сплавов  $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$  в растровом электронном микроскопе MIRA3 фирмы TESCAN. Изображения частиц, показанные на рисунке, имеют разброс в размерах от 30 до 400 нм, наблюдается пористая структура.

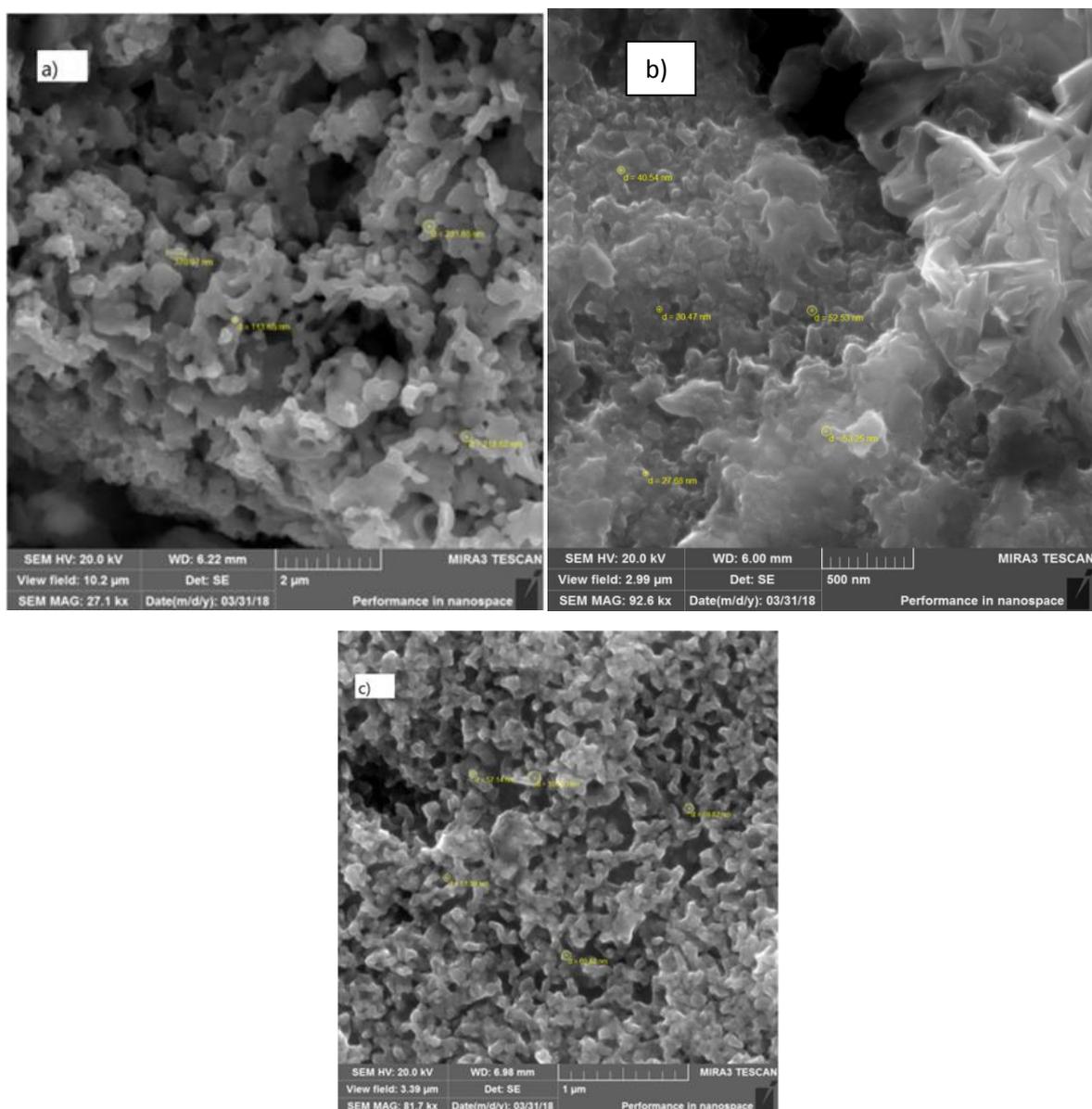


Рисунок 13 – Изображения протравленной поверхности в растровом электронном микроскопе MIRA3 фирмы TESCAN: а -  $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ ; б -  $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ ; в –  $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$ .

На рисунке 14а приведены СЭМ-изображения протравленной поверхности образца  $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ . На этом изображении можно увидеть пористую структуру поверхности. Отдельные зерна преобладают в виде расплавленных кубиков или параллелепипеды с размерами 100-200 нм и также видно на рисунке более крупные блоки с неразрешенной субструктурой. А также представлены СЭМ-изображения частиц порошка для образцов  $\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{1.925}\text{S}$ (б),  $\text{Na}_{0.10}\text{Cu}_{1.90}\text{S}$ (в) и  $\text{Na}_{0.125}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  (д). Синтезированный порошок состоит из неправильной формы пластины, имеющие зернистую субструктуру размером от 20 нм до нескольких сотен нанометров.

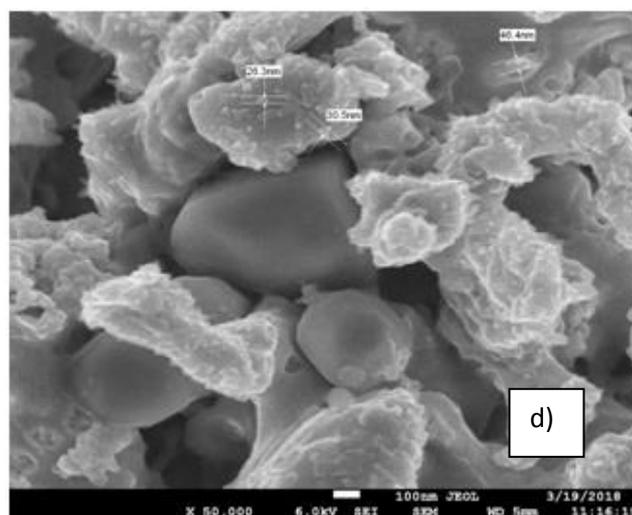
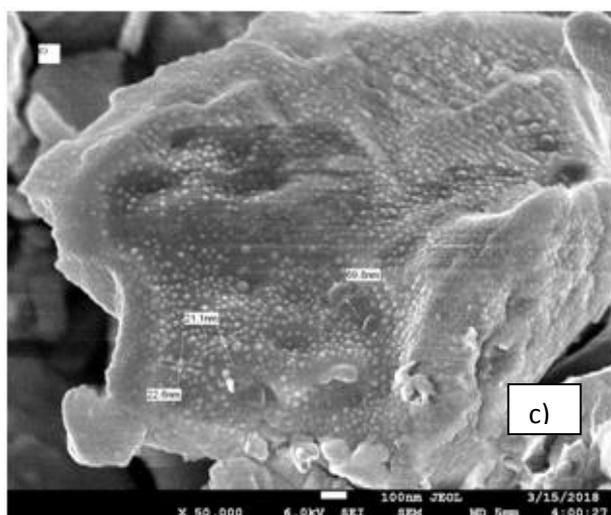
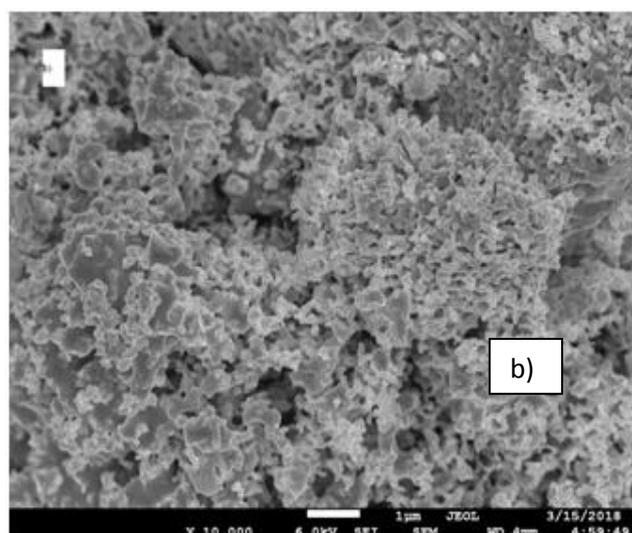
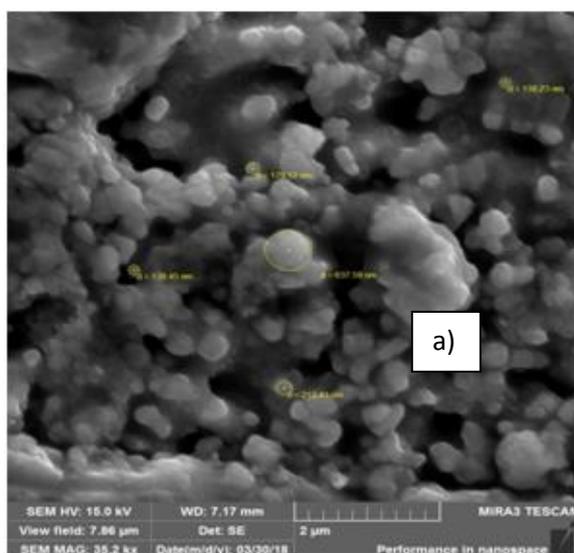


Рисунок 14 – а) изображение протравленной поверхности  $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ; б) частицы порошка  $\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{1.925}\text{S}$ ; в) частицы порошка  $\text{Na}_{0.10}\text{Cu}_{1.90}\text{S}$ ; д) частицы порошка  $\text{Na}_{0.125}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$

Для контроля химического состава образцов проводился энергодисперсионный элементный анализ на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens. На рисунке 20 приведено изображение поверхности образца  $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$  с увеличением  $\times 500$  на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens и спектр энергодисперсионного элементного анализа (Э.Д.С.), снятый для указанной на снимке точки образца.

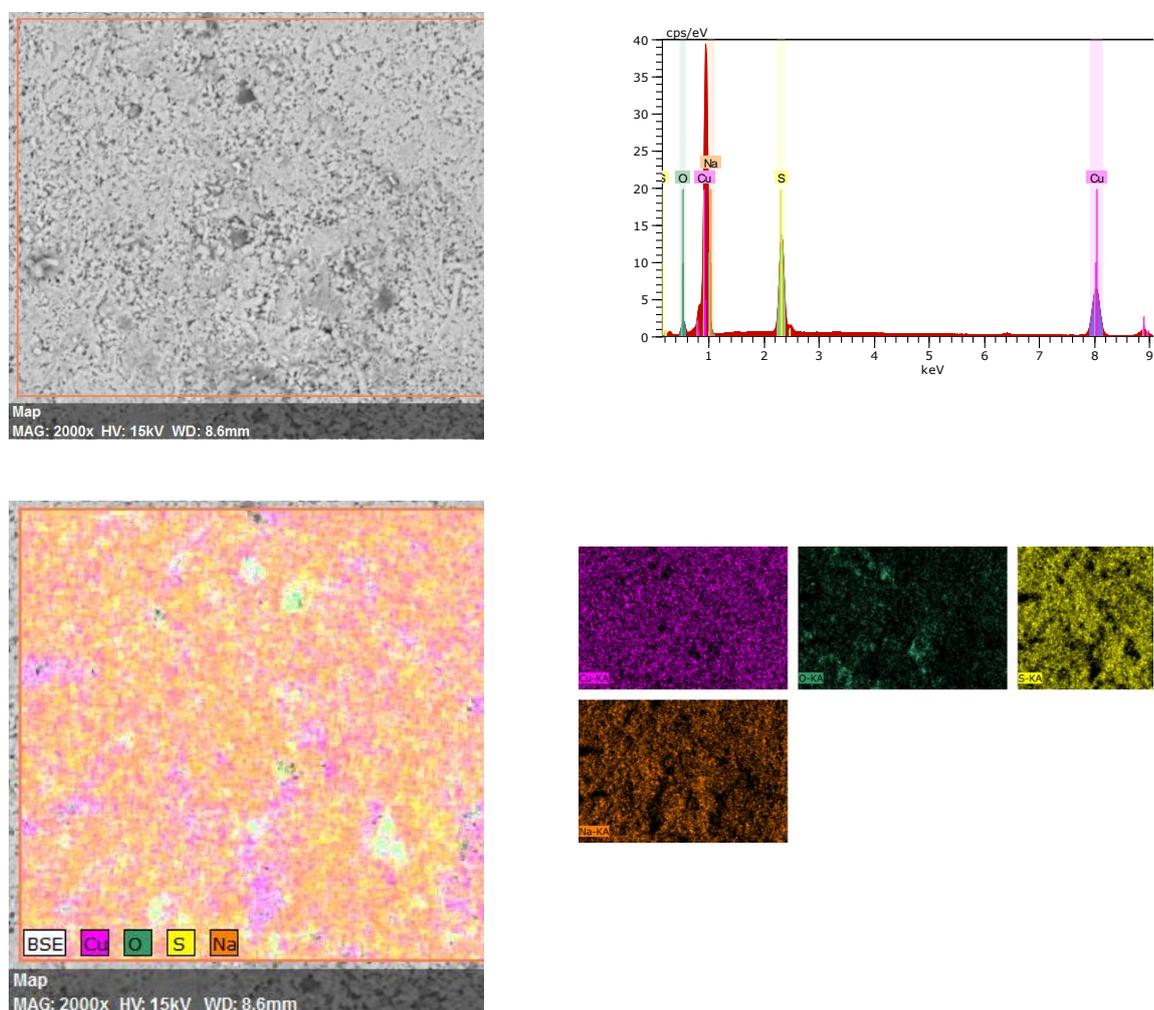


Рисунок 15 – Изображение поверхности образца  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$  с увеличением  $\times 500$  на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens и спектр Э.Д.С., снятый для указанной на снимке точки образца

К сожалению, излучение натрия недостаточно надежно фиксируется в Э.Д.С. спектрах образцов из-за его малого порядкового номера. На поверхности всех образцов наблюдается пониженное содержание серы, что может быть связано с ее сильной летучестью.

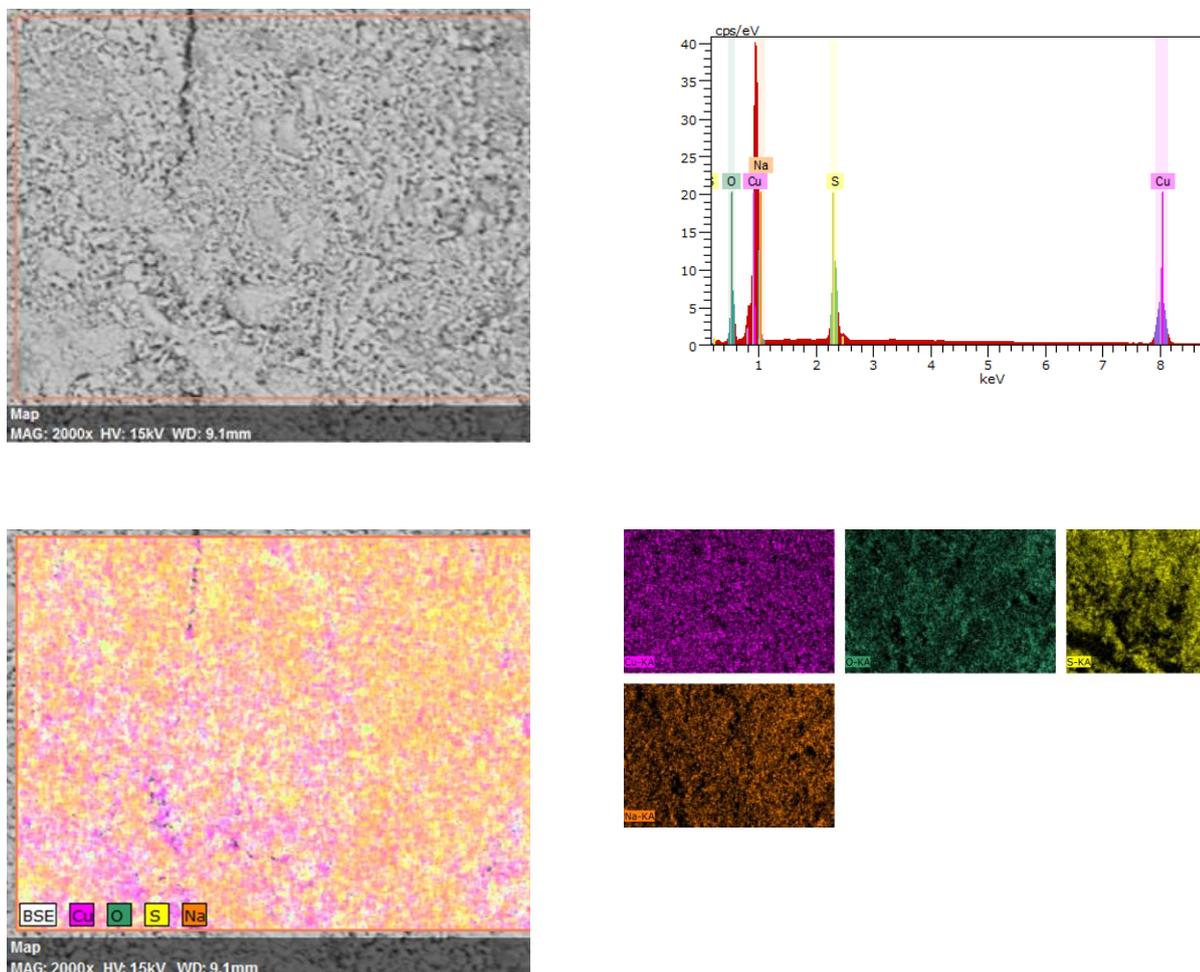


Рисунок 16 – Изображение поверхности образца  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  с увеличением  $\times 500$  на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens и спектр Э.Д.С. , снятый для указанной на снимке точки образца

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 рентгено-дифракционный метод дает результат по

объему, а рентгеноспектральный анализ проводится по вторичному рентгеновскому излучению с поверхности.

### **3.3 Результаты исследования тепловых эффектов методом дифференциальной сканирующей калориметрии**

Исследование фазовых переходов и тепловых эффектов в твердых образцах  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  производились на приборе DSC 404 F1 Pegasus (NETZSCH, Германия) в атмосфере аргона в интервале температур (300–800) К. На рисунках 17 и 18 представлены результаты ДСК калориметрии твердых образцов  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ . Скорость нагрева составляла 10 К/мин.

Сигналы ДСК имеет ярко выраженные эндотермические пики, вершины которых приходятся в среднем на 380 К и 730 К для всех исследуемых составов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$ .

Согласно работе М.Х. Балапанов и соавт. [214] отмечается что, для халькогенидов меди характерны размытые фазовые превращения, который занимает широкий исследуемый температурный диапазон. Представленные на рисунках (17–18) максимумы на результатах ДСК калориметрии свидетельствуют эту аномалию. У бинарного  $\text{Cu}_2\text{S}$  фазовый переход из моноклинного в высокотемпературный ГЦК-фазу происходит при 377 К, это структурное превращение, по нашему мнению, является результатом первого термодинамического эффекта.

Из известных в системе Cu-S фазовых переходов в данной области температур может совершаться переход из низкотемпературной фазы джарлеита, который в зависимости от химического состава (от  $\text{Cu}_{1.934}\text{S}$  до  $\text{Cu}_{1.971}\text{S}$ ) может происходить в интервале температур от (345±3) К до (366±2) К. Другая возможность – это фазовый переход из моноклинного халькоцита  $\text{Cu}_2\text{S}$  в гексагональный, который при дефиците меди (состав  $\text{Cu}_{1.993}\text{S}$ ) вместо 377 К может происходить при (363±2) К [43]. При 364 К также имеет место переход из



Рисунок 18 – Кривые ДСК для твердого образца  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$

Таким образом, учитывая результаты рентгенофазового анализа, согласно которому в исследуемых сплавах доля моноклинного халькоцита составляет от 48 до 80 ат.%, эндотермический тепловой эффект на рисунках 17-18 скорее всего, - результат фазового перехода из моноклинной формы халькоцита  $\text{Cu}_2\text{S}$  в гексагональную фазу  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Пологий минимум на кривых ДСК при 700-750 К на рис. 17-18 может быть вызван также фазовым превращением, природу которого может прояснить рентгенофазовый анализ при высоких температурах. Энтальпия перехода также увеличивается с ростом содержания меди в ряду  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  – (5.501, 12.43, 10.11 мкВтс/мг, соответственно).

*Основные выводы к разделу.*

В диапазоне температур 440-480 К кривые на рисунках 17-18 показывают аномалию в виде ступенчатого падения. Фаза  $\text{Na}_2\text{S}_2$  является диэлектриком [215], поэтому электрические свойства сплавов определяются кристаллитами халькоцита и дигенита.

Гексагональный халькоцит состава  $\text{Cu}_2\text{S}$  превращается в гранецентрированную кубическую модификацию выше 713 К [43].

Таким образом, для всех образцов сильный экзотермический эффект проявляется в районе 700-730 К. Также при температуре около 800 К проявляется слабый экзотермический второй пик для  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ .

Механизм происходящих тепловых эффектов выясняется благодаря высокотемпературным рентгеноструктурным исследованиям. Сравнительный анализ по ДСК твердых образцов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  представлен в таблице 10.

Таблица 10 – ДСК анализ твердых образцов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$  по составу, по температуре пика и энтальпии перехода

Состав	Температура пика (К)	Энтальпия ( $\mu\text{Ws/mg}$ )	Процентное содержание фазы $\text{Cu}_2\text{S}$ в сплаве	Энтальпия с поправкой на содержание фазы $\text{Cu}_2\text{S}$ в
--------	----------------------	---------------------------------	---	--

				сплаве ( $\mu\text{Ws/mg}$ )
$\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$	389.3	18.23	59.2	30.79
$\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$	381.7	19.16	68.2	28.18
$\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$	382.4	16.96	71.5	23.72
$\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$	375.8	10.75	61.2	17.57
$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$	380.4	10.11	59	17.14
$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$	393.5	12.43	48	25.9
$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$	370	5.501	79.5	6.92

Из таблицы 10 видно, что энтальпия перехода в  $\text{Cu}_2\text{S}$  около 380 К – убывает с возрастанием содержания натрия в сплаве. Поскольку, содержание натрия во всех сплавах выше, чем предел твердой растворимости натрия в сульфиде меди, можно полагать, что присутствие частиц натрийсодержащей фазы ( $\text{Na}_2\text{S}_2$ ) в сплаве энергетически облегчает трансформацию кристаллической решетки кристаллитов  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Действительно ли это так, и каков механизм такого влияния, на данном этапе исследований сказать трудно. Возможно, содержание частиц  $\text{Na}_2\text{S}_2$  влияет на процесс зародышеобразования гексагональной фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$ , в той или иной мере облегчая его.

### 3.4 Результаты дифференциального термического анализа

Результаты ДСК, изложенные выше, подтверждаются дифференциальным термическим анализом (ДТА) на ДСК – калориметре DSC 404 F1, с использованием специальных тиглей в атмосфере аргона. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. Приведенные кривые ДТА на рисунке (19–20) ясно демонстрируют эндотермические пики для  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  при температуре около (370–380) К, что хорошо согласуется с полученными результатами ДСК.

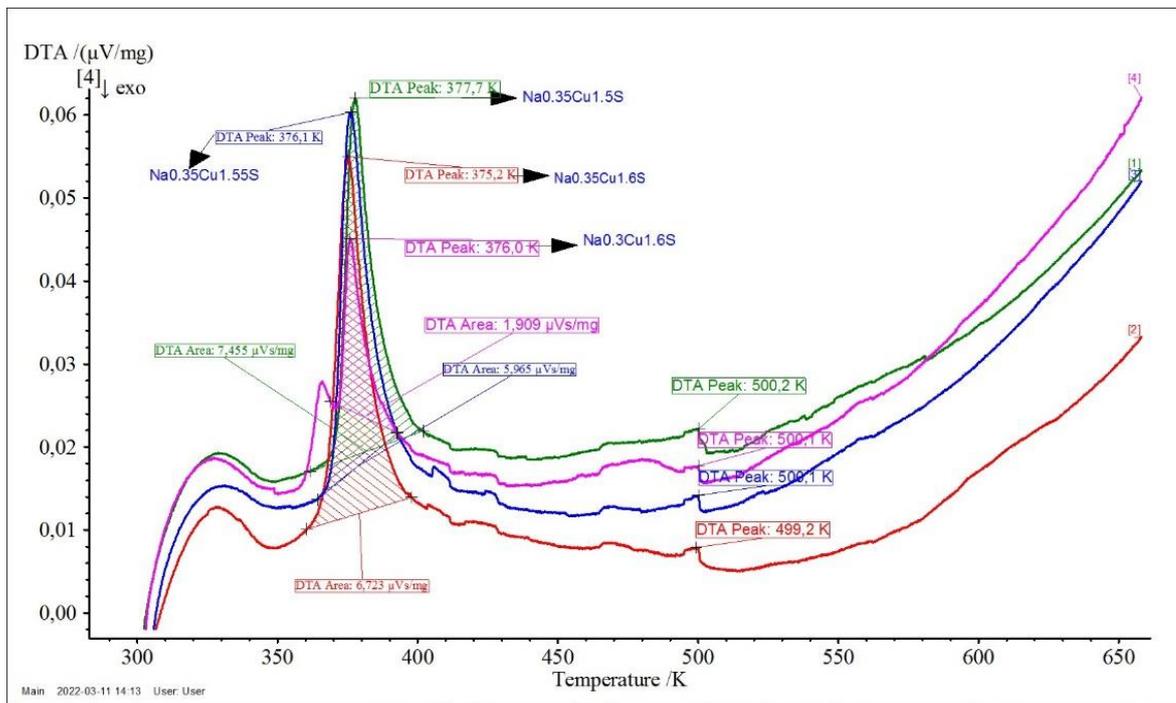


Рисунок 19 – Кривые дифференциального термического анализа образцов Na<sub>0.3</sub>Cu<sub>1.6</sub>S; Na<sub>0.35</sub>Cu<sub>1.5</sub>S; Na<sub>0.35</sub>Cu<sub>1.55</sub>S; Na<sub>0.35</sub>Cu<sub>1.6</sub>S

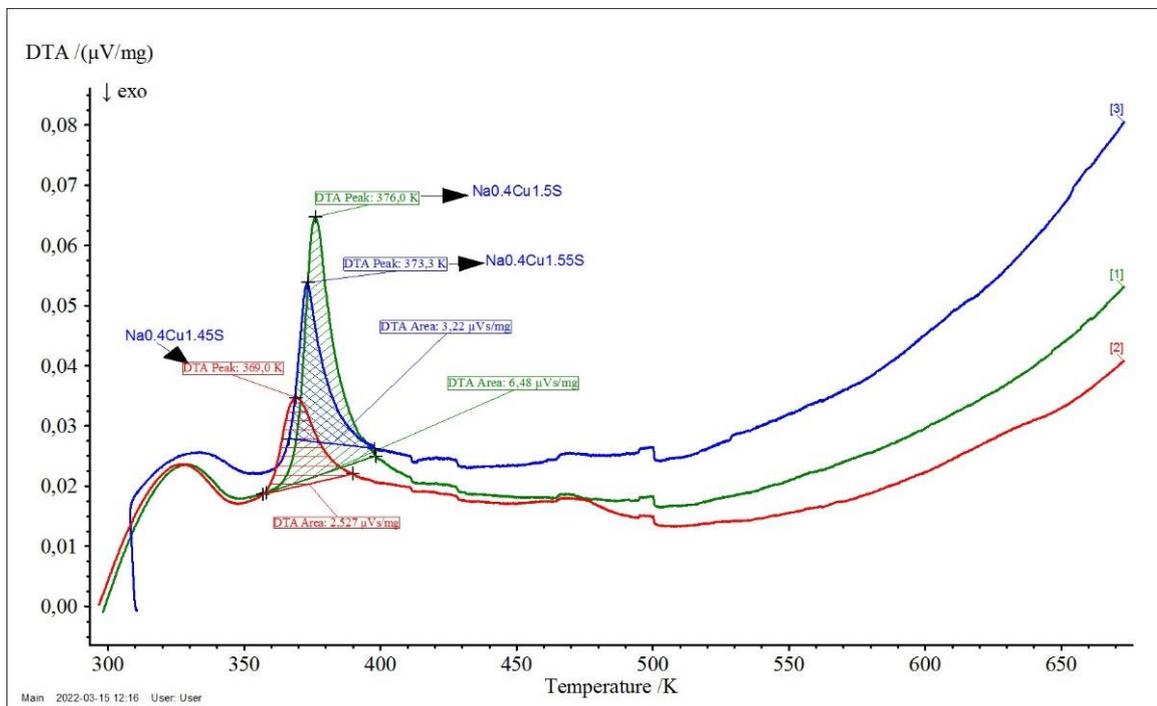


Рисунок 20 – Кривые дифференциального термического анализа образцов Na<sub>0.4</sub>Cu<sub>1.45</sub>S, Na<sub>0.4</sub>Cu<sub>1.5</sub>S, Na<sub>0.4</sub>Cu<sub>1.55</sub>S

Резкие экзотермические пики около (370–380)К на кривых ДТА (рис. 19–20) отражают суперионный фазовый переход из моноклинного халькоцита  $Cu_2S$  в гексагональную модификацию  $Cu_2S$ .

Первый тепловой эффект можно рассматривать как переход в суперионную фазу, который задерживается относительно точки перехода для крупнозернистого сульфида меди на (10–11) градусов, что можно отнести на влияние наноразмерности материала. Второй тепловой эффект близок к точке перехода из гексагональной в кубическую форму чистого сульфида меди (710К), что можно отнести на влияние наноразмерности материала.

#### 4. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ТЕПЛОВЫЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$ ( $x=0.3, 0.35, 0.4$ ; $y=0.4, 0.45, 0.5, 0.55$ )

Поскольку изучаемые сплавы при комнатной температуре являются гетерофазными, интерпретировать полученные температурные зависимости электрических и тепловых свойств достаточно сложно, однако при их анализе можно сделать определенные предположения и выводы, основанные на известных из литературы свойствах имеющихся фаз и сведениях по аттестации образцов, изложенных в предыдущей главе.

В данном разделе приводятся суммарные результаты исследований коэффициента термо-э.д.с. и электропроводности материалов, синтезированных  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ .

##### 4.1 Электронная проводимость сплавов $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$

На рисунке 21 приведены результаты электронной проводимости нанокompозитных образцов с различным содержанием натрия:  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ , в интервале температур (300-600) К. В интервале температур 480 – 560 К все образцы демонстрируют вырожденный металлический характер проводимости. При температуре около (370–380)К на всех температурных зависимостях отмечается небольшой скачок проводимости. Кроме того, для сплавов  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$  при 480К установлен сильное уменьшение величины проводимости, вследствие фазового перехода в высокотемпературную суперионную фазу, которое соответствует данным [43]. К существенному уменьшению проводимости приводит замещение меди натрием в малой концентрации. Вследствие увеличения рассеяния на примесных ионах натрия, и возникновения “ловушек” для дырок, аналогичные результаты получены нами в работе [216].

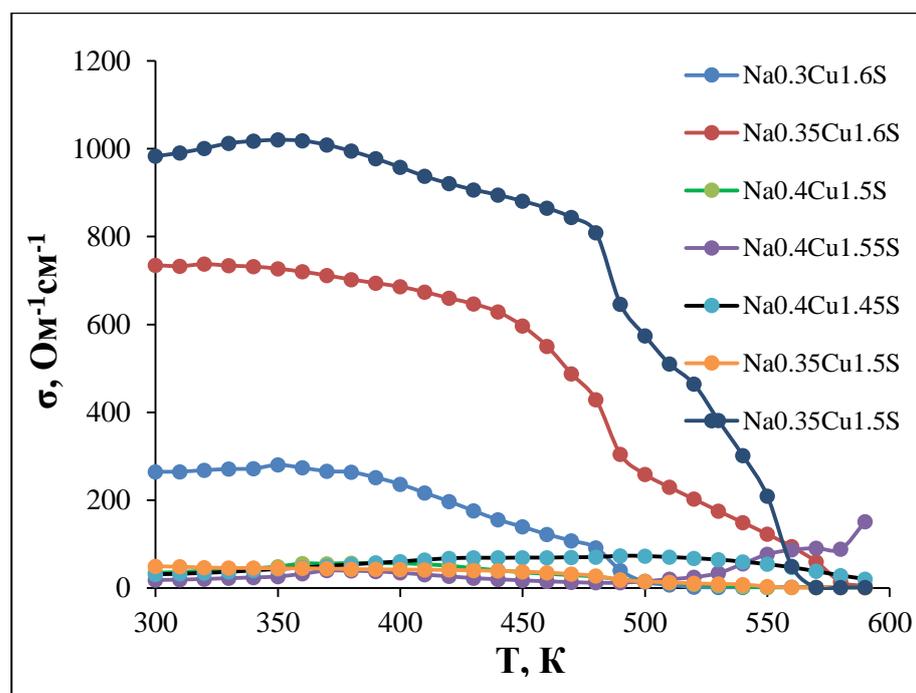


Рисунок 21 – Температурная зависимость электронной проводимости  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$

Имеющиеся аномалии хода температурной зависимости около (360-400) К у всех составов можно отнести к проявлению суперионного фазового перехода (ФП) в дигените, который для дигенита с составом  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  имеет место при 364 К [4]. Дигенит присутствует в виде отдельной фазы во всех образцах, согласно результатам рентгенофазового анализа. Разброс значений температуры ФП при разных составах может объяснять влиянием растворенного натрия и влиянием нестехиометричности, которую трудно контролировать у сульфидов.

Наиболее низкие значения проводимости (ниже 5  $\sigma$ ,  $1/\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ ) наблюдаются для сплава  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ , наиболее высокие значения (от 50 до 1000  $1/\text{Ohm}\cdot\text{cm}$ ) – для  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ .

На рисунке 22 приведены температурные зависимости электронной проводимости нанокompозитных образцов с различным содержанием натрия:  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  полученные в интервале температур 310–570 К в координатах  $\ln(T)$ . Как видно из графиков, проводимость уменьшается с ростом содержания натрия. По данным первопринципных расчетов Momida *et al.* [215], фаза  $\text{Na}_2\text{S}_2$  является

диэлектриком, поэтому проводящие свойства исследованных нами сплавов [218], скорее всего, определяются кристаллитами халькоцита и дигенита, а присутствие между ними диэлектрических кристаллитов  $\text{Na}_2\text{S}_2$  должно приводить к уменьшению проводимости.

Примем также во внимание, что согласно Розебуму [46] содержание меди в дигените  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  растет с повышением температуры, достигая состава, близкого к стехиометрическому ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) при 708 К. Проводимость стехиометрического сульфида меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  равна  $0.07 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  согласно работе Окамото и Каваи [217]. Доля дигенита в фазовом составе наших образцов составляет при комнатной температуре 48-79%, поэтому можно отнести значительное снижение проводимости сплавов с ростом температуры на счет уменьшения концентрации дырок из-за роста содержания меди в дигените. Рост содержания меди в дигените может быть причиной резкого снижения проводимости выше 480 К в сплавах  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$  для которых показатель  $n$  в соотношении  $\sigma \sim T^{-n}$  в несколько раз превышает  $3/2$ , то есть снижение подвижности за счет роста рассеяния на тепловых колебаниях решетки не в состоянии объяснить столь резкий спад проводимости с температурой.

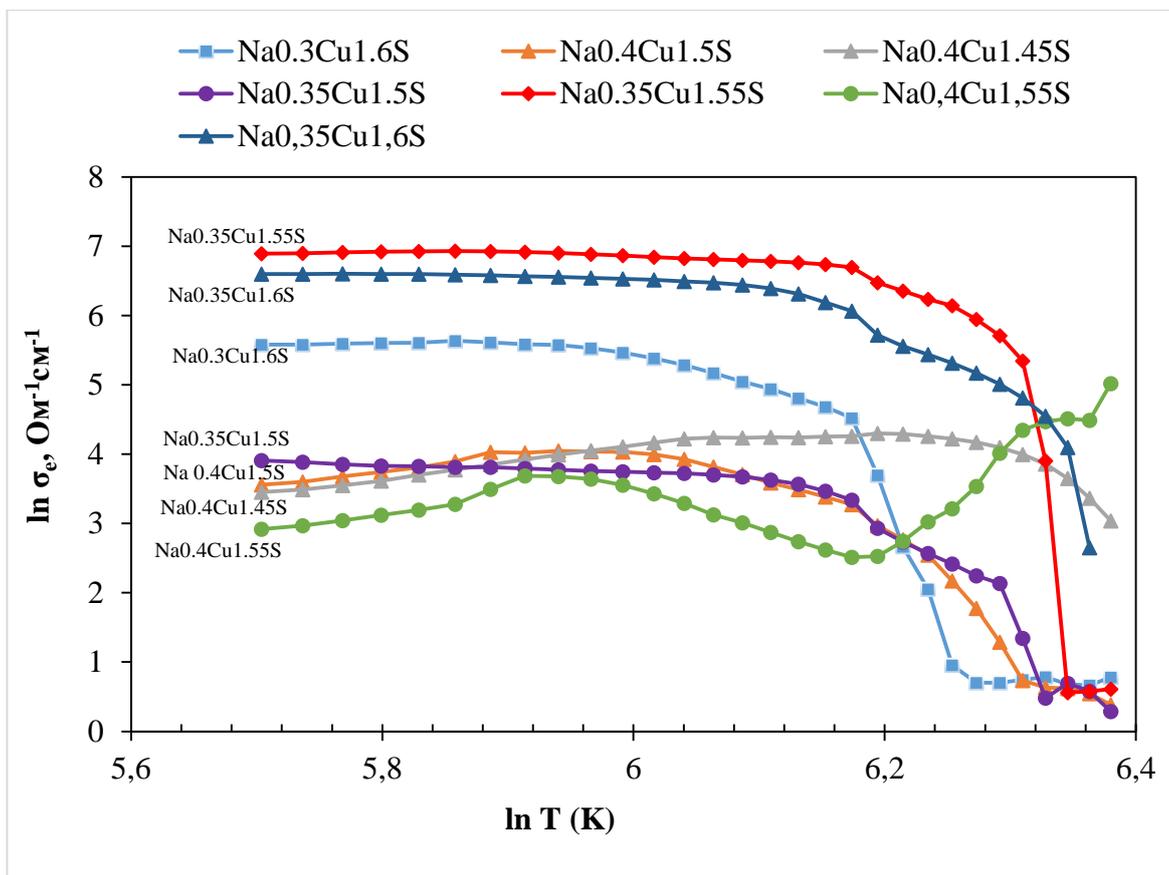


Рисунок 22 – Температурные зависимости электронной проводимости  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$

В интервале температур от 30 до 310-430 К, в котором наблюдается полупроводниковый характер температурной зависимости проводимости на рисунке 20, можно определить энергию активации ( $E_a$ ) проводимости, исходя из формулы (30), (31), (32):

$$\sigma T = \sigma_0 * e^{-E/kT} \quad (51)$$

$$\ln(\sigma T) = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{k} * \frac{1}{T} \quad (52)$$

$$E_a = -k \operatorname{tg} \varphi \quad (53)$$

Построенные зависимости  $\ln \sigma T$  ( $1/T$ ), имеют линейный характер, что позволило определить энергии активации проводимости по углу наклона прямой, пользуясь формулой (53). Результаты приведены в таблице 11 и на рисунке 23.

Таблица 11 – Значения энергии активации проводимости сплавов в интервале температур (300-360) К

Образец	Интервал температуры, К	$E_a$ , эВ
$\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$	370–430	$0.15 \pm 0.01$
$\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$	367–435	$0.14 \pm 0.01$
$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$	370–570	$0.15 \pm 0.01$
$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$	310–350	$0.06 \pm 0.01$
$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$	310–350	$0.07 \pm 0.01$

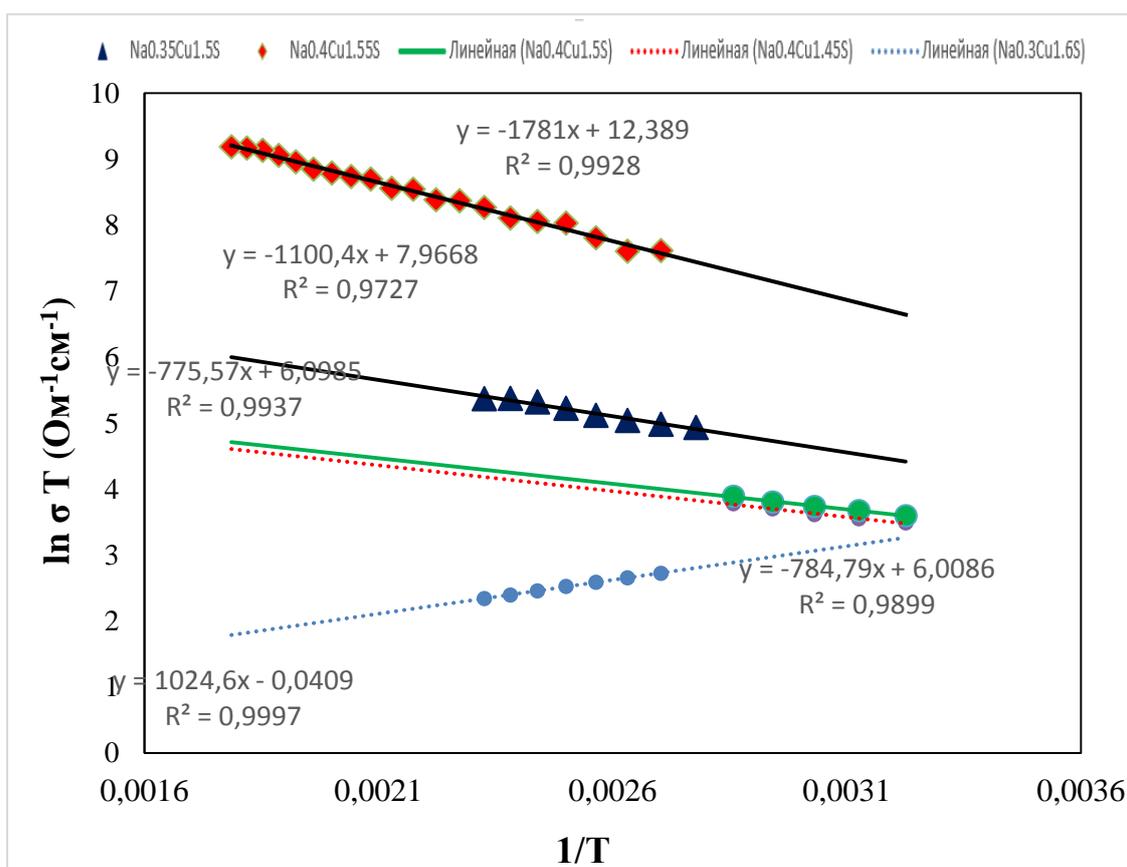


Рисунок 23 – Графики для определения энергии активации проводимости в интервале температур (310-570) К для сплавов  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$

В интервале температур (370–430)°С, в котором определена энергия активации электронной проводимости образцов  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ , входящие в состав образцов фаза дигенита  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  должна иметь кубическую решетку

(переход происходит выше  $91^{\circ}\text{C}$ ), фаза моноклинного халькоцита  $\text{Cu}_2\text{S}$  выше  $103^{\circ}\text{C}$  переходит в гексагональный халькоцит  $\text{Cu}_2\text{S}$  [46, 218].

Как видно из *табл. 11*, в исследуемых образцах энергия активации составляет около 0.15 эВ [218]. Для низкотемпературной фазы сульфида меди получена энергия активации 0.09 эВ [219]. 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 [218].

По оценке из температурной зависимости проводимости Guastavino et.al. [220] ширина запрещенной зоны в кубической фазе  $\text{Cu}_2\text{S}$  приблизительно в 0.5 эВ. Данные из работы [220] и наши результаты в работе [218] по энергии активации проводимости намного ниже значений ширины запрещенной зоны, полученный из оптических измерений Йокоты [221] и Маршалла [222], что, видимо, связано с непрямым характером оптических переходов в сульфиде меди.

Таким образом, полученная нами в работе [218] энергия активации проводимости 0.15 эВ может складываться как усредненный по двум фазам результат (для фазы халькоцита 0.09 эВ, как у Сорокина и Параденко, и для кубической фазы дигенита 0.5 эВ по данным [219]). Однако активационный характер проводимости может быть и следствием ионизации примеси. Такими примесями могут быть как вакансии в катионной подрешетке, так и растворенные атомы натрия в дигените и халькоците. Также, причиной проявления активационной проводимости может быть щель в запрещенной зоне между отталкивающимися 3d-состояниями меди и 3p – состояниями серы в сульфиде меди [221,218].

При постоянной концентрации носителей температурная зависимость проводимости определяется только изменением подвижности носителей. Для определения механизма рассеяния носителей в предположении постоянной концентрации носителей, что может иметь место в температурных областях с металлическим характером проводимости, строились вспомогательные графики.

По углам наклона зависимостей  $\ln \sigma$  ( $\ln T$ ) определялись факторы рассеяния  $r$  в формуле:  $\sigma \sim \mu n$ , если  $n \approx \text{const}$ , тогда  $\sigma \sim \mu$ ; полагаем  $\mu \sim T^{-r}$ ,  $\sigma \sim T^{-r}$ ,  $\ln \sigma \sim -r \ln T$ , угол наклона прямой  $\ln \sigma$  ( $\ln T$ ) дает фактор рассеяния ( $r$ ).

Найденные значения факторов рассеяния носителей в области температур 350-430 К лежат в пределах от 0.5 до 4.5, 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 [218]. При температурах 510-570 К, как видно из рисунка 23, факторы рассеяния еще более возрастают и лежат в пределах от  $r = 10.1$  у  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$  до  $r = 45$  у  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ .

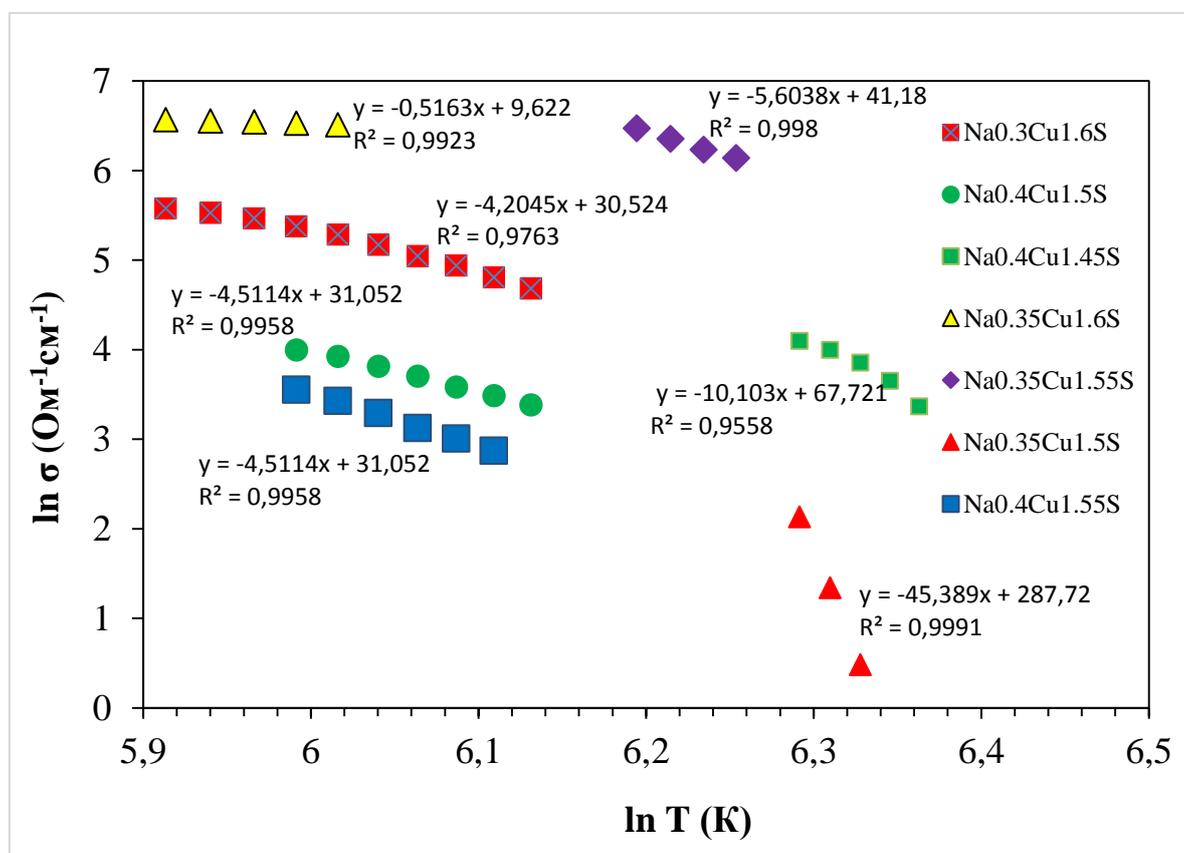


Рисунок 23. Графики для определения фактора рассеяния носителей в области температур 300 - 590 К.

Таким образом, в исследованном интервале температур и составов, кроме наиболее распространенных механизмов рассеяния на ионах примеси и тепловых колебаниях решетки наблюдаются более сложные случаи, выходящие за рамки приближения параболической зоны энергии.

## 4.2 Коэффициент электронной термо-э.д.с.

Температурные зависимости коэффициента электронной термо-э.д.с. образцов представлены на рисунке 24. 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 коэффициента термо-э.д.с. выше 550 К, исключением здесь является только сплав  $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$ , у которого коэффициент термо-э.д.с. слабо меняется между 0.09 и 0.10 мВ/К в широком интервале (400–600) К.

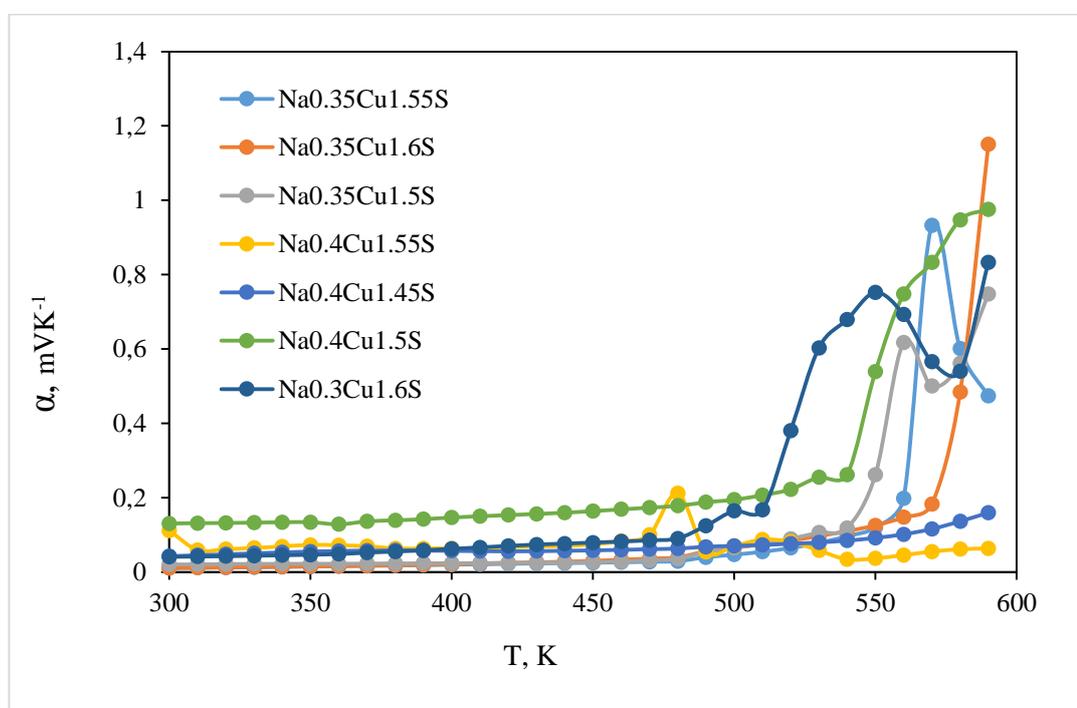


Рисунок 24 – Температурная зависимость коэффициента электронной термо-э.д.с.  $Na_{0,3}Cu_{1,6}S$ ;  $Na_{0,35}Cu_{1,5}S$ ;  $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$ ;  $Na_{0,35}Cu_{1,6}S$ ;  $Na_{0,4}Cu_{1,45}S$ ;  $Na_{0,4}Cu_{1,5}S$ ;  $Na_{0,4}Cu_{1,55}S$

Выше температуры 600 К, видимо, имеется максимум, природа которого, очевидно, связана с происходящим фазовым переходом. 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  $Cu_{1,8}S$  ( $Cu_9S_5$ ) [223].

**Влияние положения уровня Ферми на зависимость проводимости и термо-ЭДС.** Местоположение уровня Ферми и фактор рассеяния носителей заряда определяется коэффициентом термо-ЭДС. Высота уровня Ферми электронов измеряется электрохимически в экспериментах по термо-ЭДС и проводимости. Для этого достаточно одновременно измерять ЭДС ячейки  $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}/\text{Pt}$ , что позволяет наша экспериментальная установка.

Были сняты температурные зависимости ЭДС ( $E$ ) электрохимической ячейки  $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}/\text{Pt}$  в исследуемой фазе:  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  (рис.25-26) которые, по существу показывают движение уровня Ферми электронов относительно уровня Ферми электронов в электроде при повышении температуры.

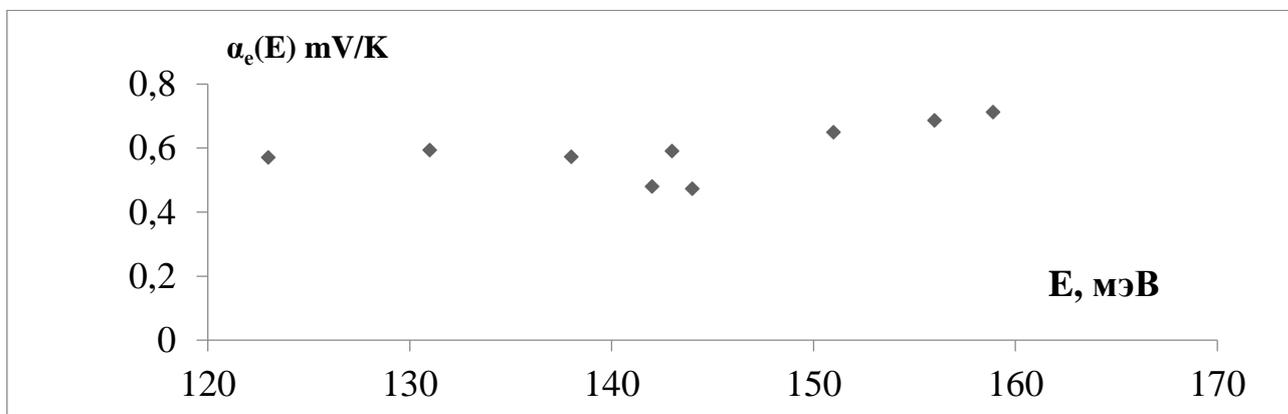


Рисунок 25 – Зависимость коэффициента электронной термо-Э.Д.С.  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  от уровня Ферми

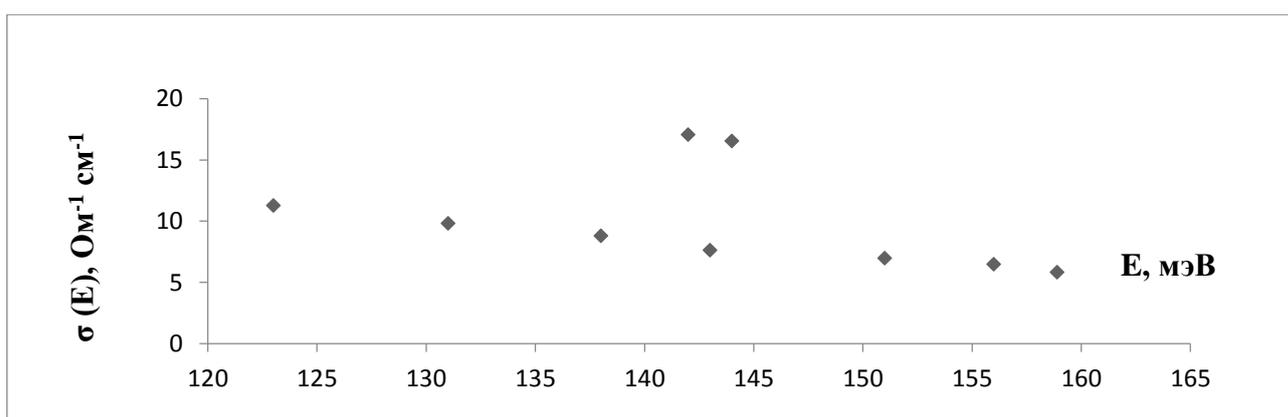


Рисунок 26 – Зависимость электронной проводимости  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  от уровня Ферми

Как видно, из рисунков (25–26) температурной зависимости ЭДС ( $E$ ) электрохимической ячейки  $\text{Ag}/\text{AgI}/\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}/\text{Pt}$ , появляется излом на зависимости  $E(T)$  около 400 К, связанный с фазовым переходом из моноклинного

халькогита  $Cu_2S$  в гексагональную модификацию.

### **Термоэлектрическая мощность образцов $Na_xCu_{2-x}S$**

По измеренным одновременно значениям проводимости и коэффициента электронной термо-э.д.с. можно определить термоэлектрическую мощность материала. На рисунке 27 представлены зависимости термоэлектрической мощности  $P=\alpha^2\sigma$  образцов  $Na_xCu_{2-y}S$  от температуры.

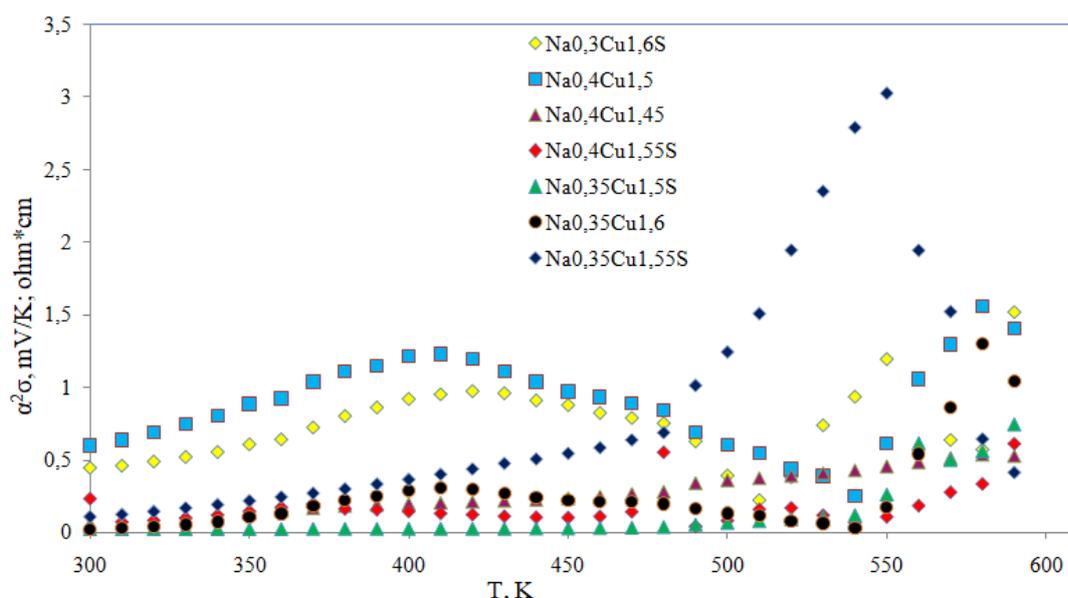


Рисунок 27 – Зависимости термоэлектрической мощности нанокompозитных образцов  $Na_xCu_{2-x}S$  от температуры

Как видно из графиков, сплав  $Na_{0,35}Cu_{1,55}S$  проявляет наиболее высокую термоэлектрическую мощность, которая при низких температурах (500–550) К более чем на порядок превосходит мощность остальных образцов. По мере повышения температуры мощность исследуемых материалов растет при температуре около 540 К.

#### *Основные выводы к разделу.*

Таким образом, электрические свойства изученных сплавов отличаются от свойств входящих в их состав металлоподобной фазы  $Cu_9S_5$  и диэлектрика  $Na_2S_2$ . Причиной может быть наличие слабопроводящих межфазных прослоек и допирование натрием нестехиометрического  $Cu_9S_5$  ( $Cu_{1,8}S$ ), приводящее к компенсации дырок электронами примесных атомов натрия.

Проводимость сплава  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  оказалась значительно ниже, по сравнению с электронной проводимостью других сплавов. Аналогичная ситуация наблюдалась при легировании сульфида меди литием, согласно нашим работам [133]. Ход температурных зависимостей электронной проводимости исследованных сплавов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$ , в исследованном интервале от 300 до 600 К отмечается несколькими экстремумами в точках фазовых переходов. 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.

#### **4.3 Температуропроводность и теплопроводность**

Теплопроводность – очень важное свойство, определяемое, насколько быстро материал проводит тепло. Однако из-за того, что полупроводники на широко реагируют тепловые переходы и непредвиденные обстоятельства кинетических явлений.

На рисунке 28 представлены температурные зависимости теплопроводности нанокompозитных образцов:  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  в интервале температур от комнатной до 670 К.

Согласно нашей работе [224] для некоторых сплавов отмечаются 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 фононной теплопроводности, а также наноразмерностью кристаллитов и многофазностью материала, обуславливающими дополнительные структурные дефекты, на которых происходит рассеяние фононов.

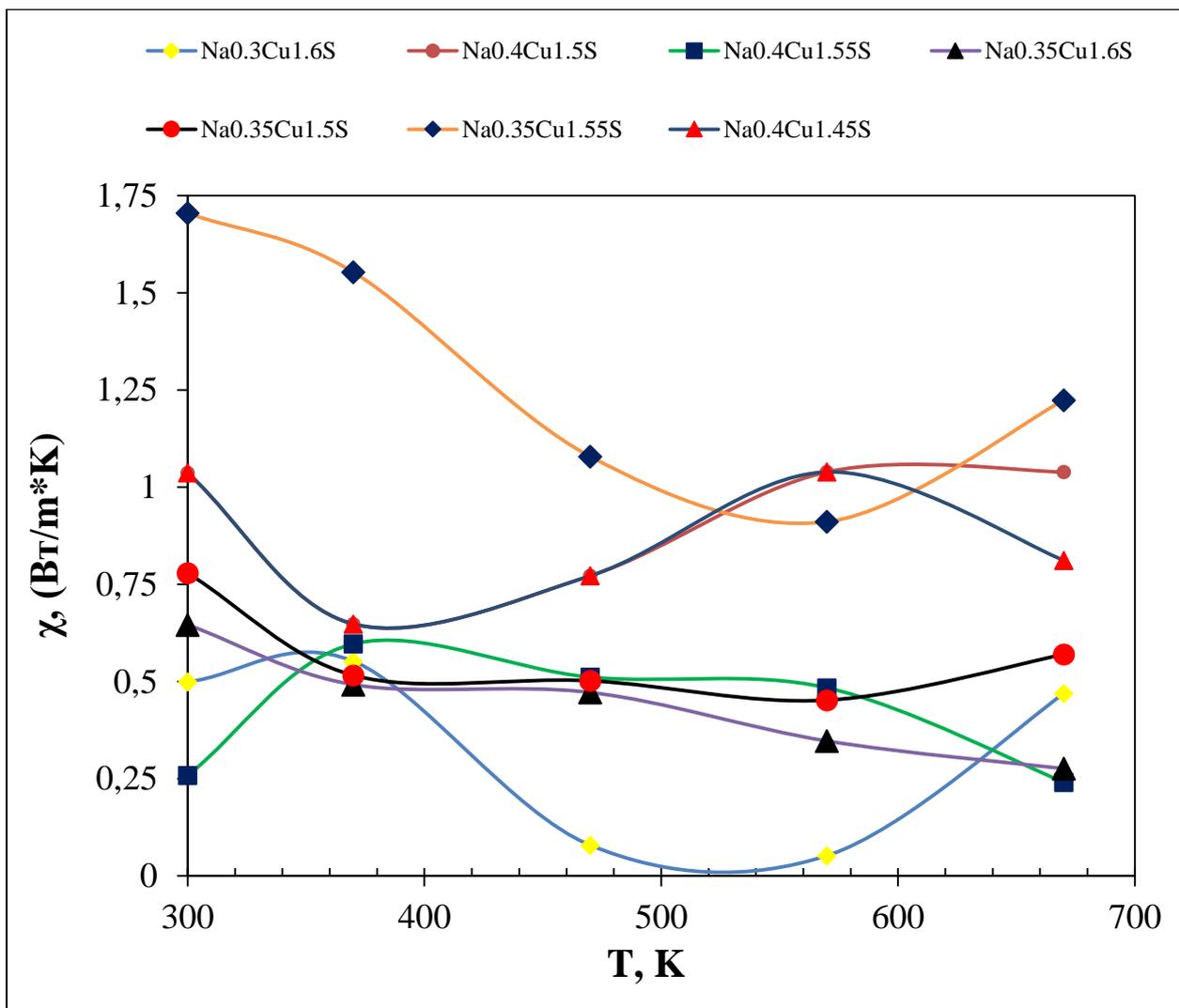
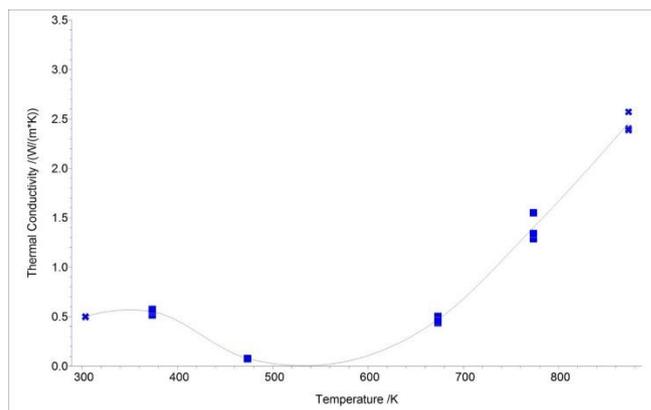


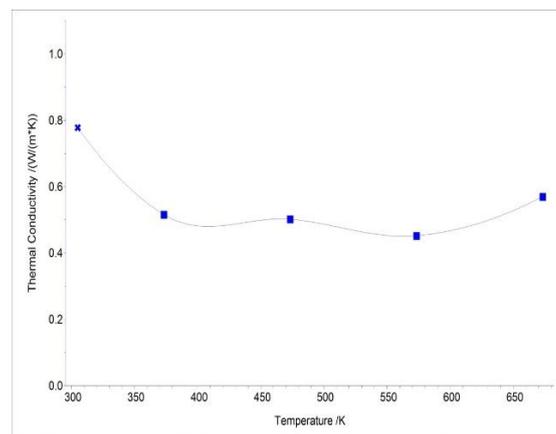
Рисунок 28 – Температурные зависимости теплопроводности нанокompозитных образцов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$

Наблюдаются низкие значения теплопроводности, характерные для суперионных халькогенидов меди. Повышение содержания натрия снижает теплопроводность, также как и проводимость, что находится в соответствии с законом Видемана-Франца. Теплопроводность сильно уменьшается с ростом содержания натрия [218].

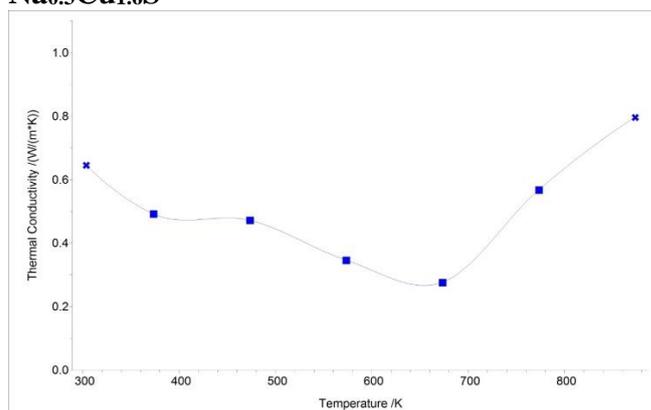
На рисунках 29-30 представлены температурные зависимости теплопроводности нанокompозитных образцов:  $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.45}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ ;  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$  в интервале температур от комнатной до 600 К.



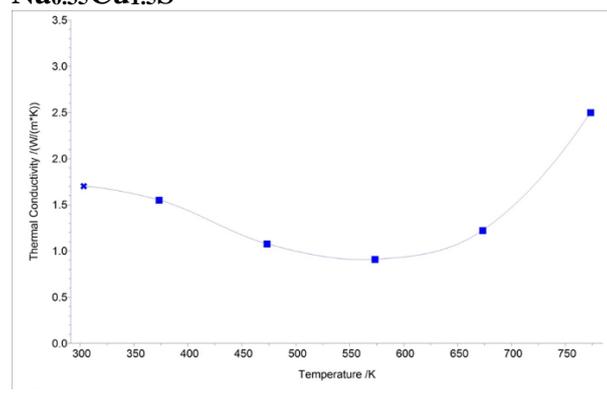
**Na<sub>0.3</sub>Cu<sub>1.6</sub>S**



**Na<sub>0.35</sub>Cu<sub>1.5</sub>S**



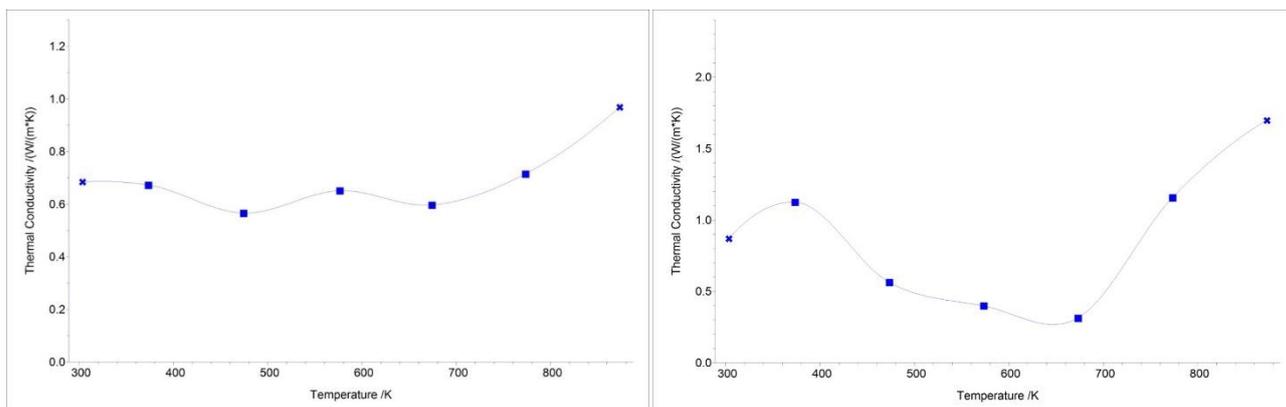
**Na<sub>0.35</sub>Cu<sub>1.6</sub>S**



**Na<sub>0.35</sub>Cu<sub>1.55</sub>S**

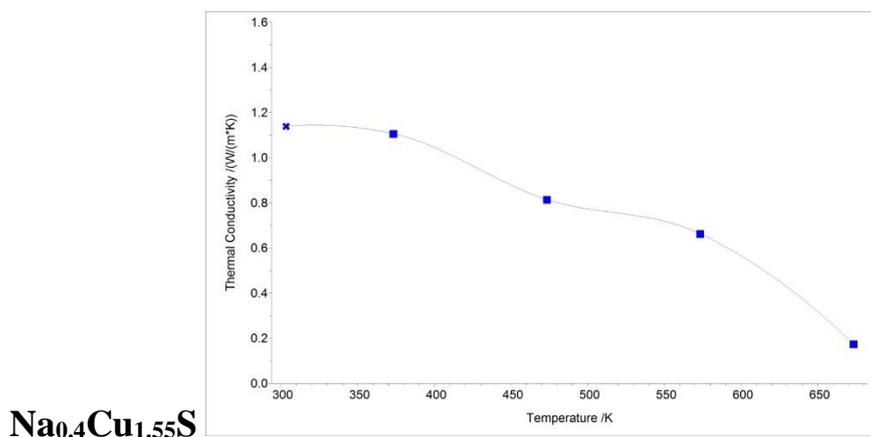
Рисунок 29 – Температурная зависимость теплопроводности  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$

На рисунках (29–30) наблюдается повышение температуропроводности с ростом температуры, определяющее температурную зависимость теплопроводности в высокотемпературной области, во всех исследуемых сплавах кроме  $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ , у которого обнаружены самые низкие значения теплопроводности. Кроме того, только у данного сплава наблюдается линейное понижение теплопроводности с ростом температуры. Согласно теории Дебая, характер поведения температуропроводности, очевидно, связан с ангармонизмом фононных волн, то есть волна встречаясь с флуктуациями плотности в кристалле, меняет направление своего распространения, то есть рассеивается [145].



**Na<sub>0.4</sub>Cu<sub>1.5</sub>S**

**Na<sub>0.4</sub>Cu<sub>1.45</sub>S**



**Na<sub>0.4</sub>Cu<sub>1.55</sub>S**

Рисунок 30 – Температурная зависимость теплопроводности Na<sub>x</sub>Cu<sub>2-y</sub>S

В недавней работе [31] 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.

В изученных нанокompозитных образцах: с ростом температуры происходит частичная компенсация уменьшения фоновой теплопроводности с увеличением вклада со стороны подвижных ионов [216]. Происходит увеличение теплопроводности с увеличением числа подвижных ионов из-за термической активации части катионов из энергетически выгодных междоузлий в промежуточные позиции, по которым идет быстрый перенос катионов. В результате наложения двух температурных зависимостей, имеющих

противоположный эффект, закон  $\chi \sim T^{-1}$ , справедливый для большинства твердых тел, для исследуемых составов не соблюдается в области температур [216], соответствующей области существования кубической фазы сульфида меди  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

Все ионы меди из  $\text{Cu}_2\text{S}$  являются мобильными и распределены статистически [216] – по кристаллографическим позициям пространственной группы  $Fm\bar{3}m$  с преимущественным заполнением тетраэдрических и тригональных положений и слабым заполнением октаэдрических. Все работы, посвященные экспериментальным исследованиям ионной проводимости халькогенидов сульфидов меди [33,225], подтверждают исключительно высокие значения удельной ионной проводимости в этих соединениях. Доля ионной проводимости в близких к стехиометрическому составу образцах сульфида меди может достигать до 50% от общей проводимости образца, поэтому ионный перенос в них может достаточно сильно влиять на теплопроводность. К сожалению, непосредственное измерение вклада ионов в теплопроводность представляет собой практически невыполнимую задачу, и в силах экспериментатора только получение косвенных оценок этой величины [216].

#### 4.4 Термоэлектрическая эффективность

По результатам приведенным в нашей работе [218] измерений кинетических параметров были определены значения безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT = \sigma_e \alpha_e^2 T / \chi$ , представленные на рис. 31. 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 630 К [218].

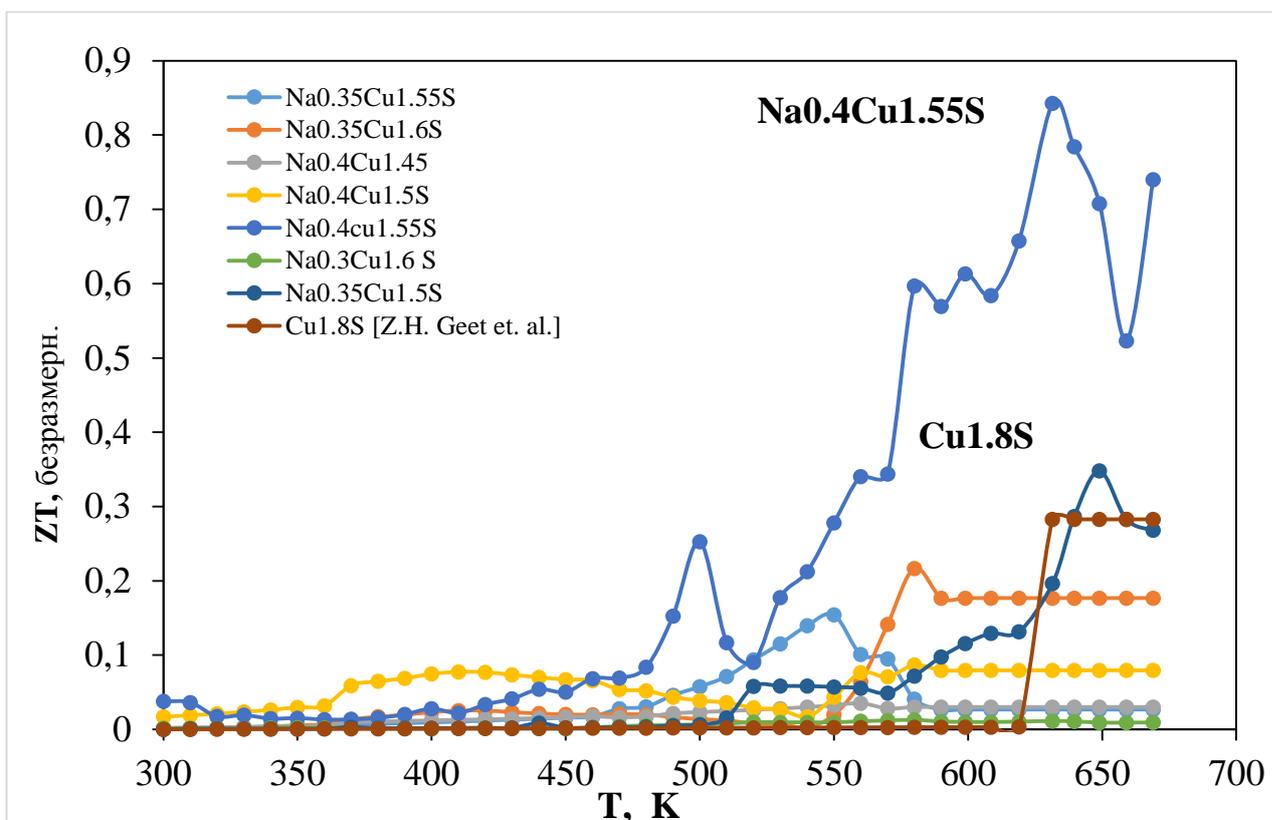


Рисунок 31 – Температурные зависимости термоэлектрической эффективности  $Na_{0.3}Cu_{1.6}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.5}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.55}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.6}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.45}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.5}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$ ;  $Cu_{1.8}S$ ;

Как видно из рисунка 31, термоэлектрическая эффективность  $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$  проходит через минимум при 470 К, после чего растет, достигая максимума  $ZT \approx 0.8$  при температуре 630 К. Поскольку свойства материала сильно зависят от нестехиометрии, наблюдаемое высокое значение  $ZT$  позволяет надеяться на возможность улучшить этот показатель при вариации содержания меди или натрия в пределах области гомогенности материала.

## 5. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$ ( $x=0.05, 0.075, 0.1, 0.125, 0.15, 0.17, 0.20$ ; $y=0.05, 0.075, 0.1, 0.25, 0.2, 0.23$ )

В данной главе приведены основные результаты измерений термоэлектрических свойств второй группы сплавов:  $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{0.925}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.125}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$  – для диапазона температур от комнатной до 600 К.

Работы, проводимые в других странах по изучению термоэлектрических характеристик халькогенидов меди, также направлены на повышение термоэлектрической эффективности за счет оптимизации концентрации носителей тока и их подвижности, снижения теплопроводности этих материалов за счет легирования и наноструктурирования.

Основные результаты, приведенные диссертационной работе в главах 3-4 на самом деле, являются продолжением работ по поиску и синтезу оптимального сочетания одновременно всех трех свойств для получения высокой термоэлектрической добротности в сульфидах меди, сильно легированных натрием. В пятой главе приведены результаты второй группы сплавов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$  с меньшим содержанием натрия ( $x \leq 0.20$ ).

Для данных сплавов также были проведены все циклы аттестации материалов и электрофизических исследований с использованием физико-химических методов.

### 5.1 Аттестация материалов.

Рентгенофазовый анализ (XRD) проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) при использовании излучения  $\text{CuK}\alpha$ . Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2 [218]. Рентгеновские дифрактограммы образцов, снятые при комнатной температуре, показаны на рисунке 32.

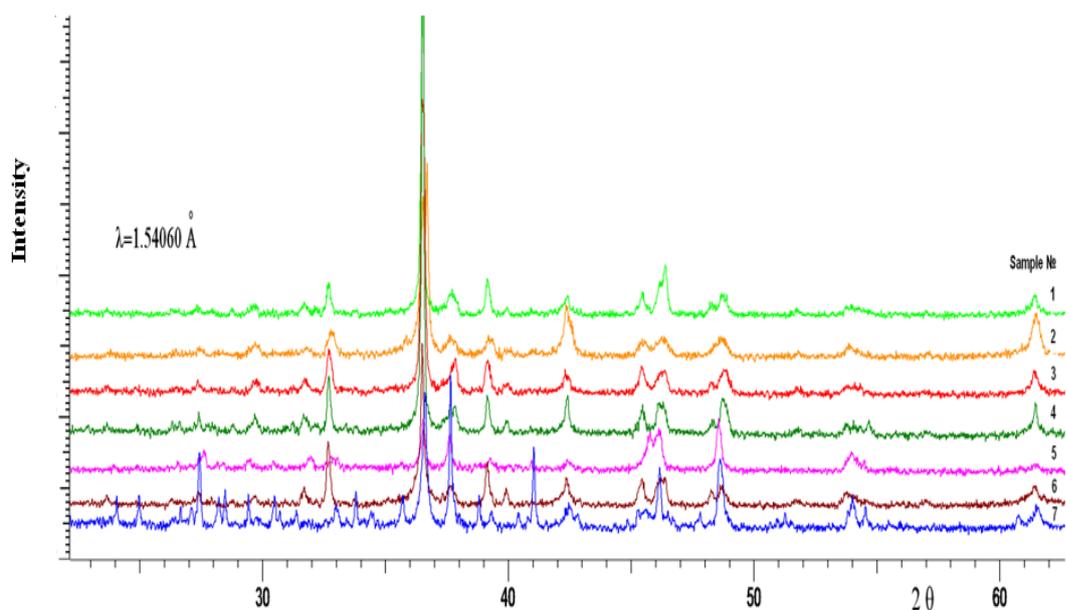


Рисунок 32 – Рентгеновские дифрактограммы образцов, снятые при комнатной температуре: 1 -  $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ; 2 -  $\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{1.925}\text{S}$ ; 3 -  $\text{Na}_{0.10}\text{Cu}_{1.90}\text{S}$ ; 4 -  $\text{Na}_{0.125}\text{Cu}_{1.750}\text{S}$ ; 5 -  $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ ; 6 -  $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ ; 7 -  $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$ .

Степень кристалличности слабо возрастает с увеличением содержания натрия от 68 % у  $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$  до 81 % у  $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$ . 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 [58].

Других соединений, содержащих натрий, не обнаружено, хотя энергодисперсионный анализ показывает примерно равномерное распределение натрия во всех образцах.

Также в некоторых сплавах имеются фазы  $\text{CuS}$ ,  $\text{Cu}_7\text{S}_4$  и включения серы. Мы считаем, что атомы натрия занимают позиции меди в пустотах кристаллических решеток фазы джарлеита и халькоцита, образующие сплав замещения, без изменения типа исходных структур [214], при этом натрий занимает места вакансий меди в решетке обеих фаз (образуется твердый раствор замещения), соответственно изменяются параметры решетки халькоцита и джарлеита (увеличиваются, так как размеры иона натрия  $\text{Na}^+$  больше размера иона меди  $\text{Cu}^+$ ). Растворимость натрия в решетке сульфида невелика (несколько ат. %), и лишний натрий образует с серой фазы типа  $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$  [58].

Для контроля химического состава образцов проводился энергодисперсионный элементный анализ на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens. На рисунке 33 приведено изображение поверхности образца  $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$  с увеличением  $\times 500$  на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens и спектр энергодисперсионного элементного анализа (Э.Д.С.), снятый для указанной на снимке точки образца [224].

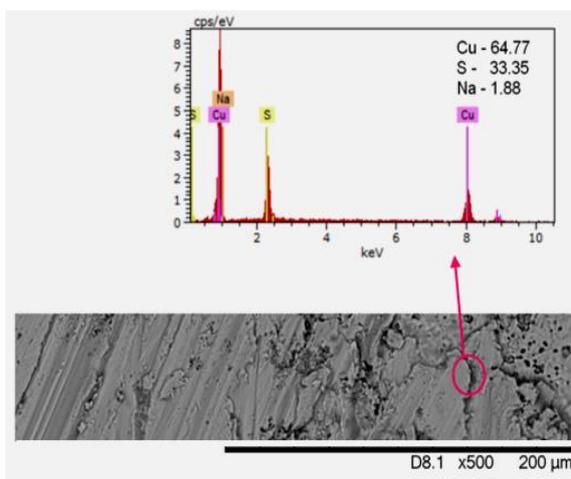


Рисунок 33 – Изображение поверхности образца  $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$  с увеличением  $\times 500$  на просвечивающем электронном микроскопе Hitachi HT7700 Exalens и спектр Э.Д.С., снятый для указанной на снимке точки образца

К сожалению, излучение натрия недостаточно надежно фиксируется в Э.Д.С. спектрах образцов из-за его малого порядкового номера. 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 [224]. Кислородсодержащих фаз не было зафиксировано при рентгенофазовом анализе образцов, поэтому речь должна идти об образовании окисной пленки на поверхности, поскольку рентгено-дифракционный метод дает результат по объему, а рентгеноспектральный анализ проводится по вторичному рентгеновскому излучению с поверхности.

Исследование фазовых переходов и тепловых эффектов в твердых образцах  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  производились на приборе DSC 404 F1 Pegasus (NETZSCH, Германия) в атмосфере аргона в интервале температур (300-600) К. Для всех образцов экзотермический эффект проявляется в районе 630-640 К. Для  $\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{1.925}\text{S}$  образец, этот эффект смещен до 580 К. Также слабый эндотермический пик наблюдается для  $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$  и образцы  $\text{Na}_{0.10}\text{Cu}_{1.90}\text{S}$  при температуре 677 К и 653 К соответственно. Необходимы высокотемпературные рентгеноструктурные исследования, чтобы пролить свет на природу всех этих тепловых эффектов. Ниже приведен сравнительный анализ (таблица 12) по ДСК твердых образцов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  по составу, по температуре пика и энтальпии.

Таблица 12 – Сравнительный анализ по ДСК твердых образцов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  по составу, по температуре пика и энтальпии перехода

Состав	Температура пика К)	Энтальпия ( $\mu\text{Ws}/\text{mg}$ )
$\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$	371	3,398
$\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{0.925}\text{S}$	375,1	4,812
$\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$	382,2	7,694
$\text{Na}_{0.125}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$	370,2	8,366
$\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$	375,1	5,234
$\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$	372,1	6,925
$\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$	384,4	11,76

## 5.2 Электрические и тепловые свойства $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$

На рисунке 34 приведены температурные зависимости электронной проводимости нанокompозитных образцов с различным содержанием натрия:  $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{0.925}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.125}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$ , в интервале температур (300-600) К.

Дигенит присутствует в виде отдельной фазы во всех образцах, согласно результатам рентгенофазового анализа. Разброс значений температуры ФП при разных составах может объяснять влиянием растворенного натрия и влиянием нестехиометричности, которую трудно контролировать у сульфидов.

Наиболее низкие значения проводимости (ниже 5 S/cm) наблюдаются для сплава  $\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{1.925}\text{S}$ , наиболее высокие значения (от 47 до 68 S/cm) – для  $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ .

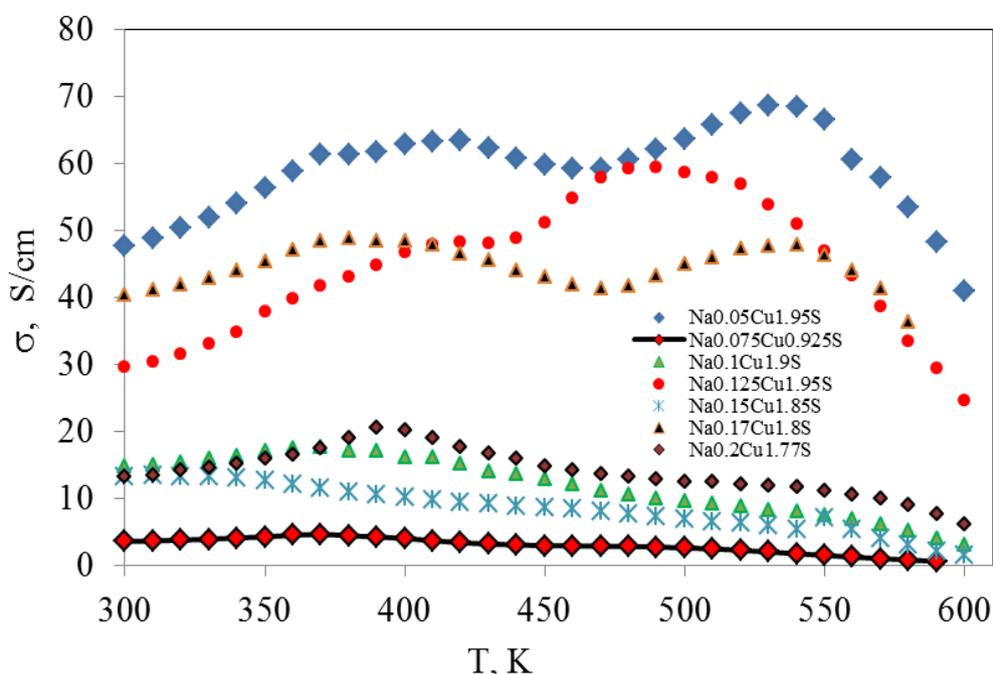


Рисунок 34 – Температурные зависимости электронной проводимости наноконкомпозитных сплавов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$

Поскольку тиосолей типа  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$ ,  $\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{S}_3$  и им подобных натрийсодержащих химических соединений в исследуемых сплавах не обнаружено, а энергодисперсионный элементный анализ показывает присутствие натрия, гомогенно распределенного по образцу, остается только предположить, что натрий распределен в кристаллической решетке имеющих фаз дигенита и дисульфида меди. Натрий выступает донором и вносит свободные электроны в зону проводимости, которые рекомбинируют с имеющимися дырками, что снижает концентрацию носителей и, соответственно, проводимость сплава. Концентрация атомов натрия (x) совпадает с концентрацией вакансий меди в решетке  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ , согласно химической формуле сплава  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  (в сплавах  $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{1.925}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$ ), поэтому реализуется случай полной компенсации «нестехиометрических» (по происхождению) дырок свободными электронами, вносимыми при ионизации атомов натрия. Проводимость фазы дигенита при этом сильно снижается и

приобретает полупроводниковый характер, который можно видеть на рисунке 25 при температурах, близких к комнатной.

В диапазоне температур (от комнатной до 360 К) – наблюдается полупроводниковый характер температурной зависимости проводимости (см. рисунок 34), можно определить энергию активации ( $E_a$ ) проводимости. Результаты приведены в таблице 13 [224].

Таблица 13 – Значения энергии активации проводимости сплавов в интервале температур (300–360) К [224].

Сплав	$\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$	$\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{1.925}\text{S}$	$\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$	$\text{Na}_{0.125}\text{Cu}_{1.750}\text{S}$	$\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$	$\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$
$E_a$ , эВ	$0.063 \pm 0,006$	$0.064 \pm 0,006$	$0.056 \pm 0,006$	$0.075 \pm 0,012$	$0.054 \pm 0,006$	$0.063 \pm 0,006$

Все образцы имеют практически одинаковую энергии активации около 0.06 эВ; это согласуется с нашим предположением, высказанным выше, что полупроводниковый характер проводимости сплавов вблизи комнатной температуры определяется легированной натрием фазой дигенита. Наличие активационной температурной зависимости проводимости может быть также связано с преодолением носителями тока энергетических барьеров при переходах между проводящими кристаллитами в нанокompозитном материале [224].

#### *Экспериментальные результаты по электронной термо-э.д.с.*

Температурные зависимости коэффициента электронной термо-э.д.с. образцов представлены на рисунке 35. Знак коэффициента положителен для всех образцов, что соответствует дырочному типу проводимости. В целом, с повышением температуры, наблюдается тенденция кросту коэффициента электронной термо-э.д.с. . Наиболее сильно возрастает коэффициента термо-э.д.с. выше 550 К, исключением здесь является только сплав  $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ , у которого коэффициент термо-э.д.с. слабо меняется между 0.09 и 0.10 мВ/К в широком интервале (400-600) К.

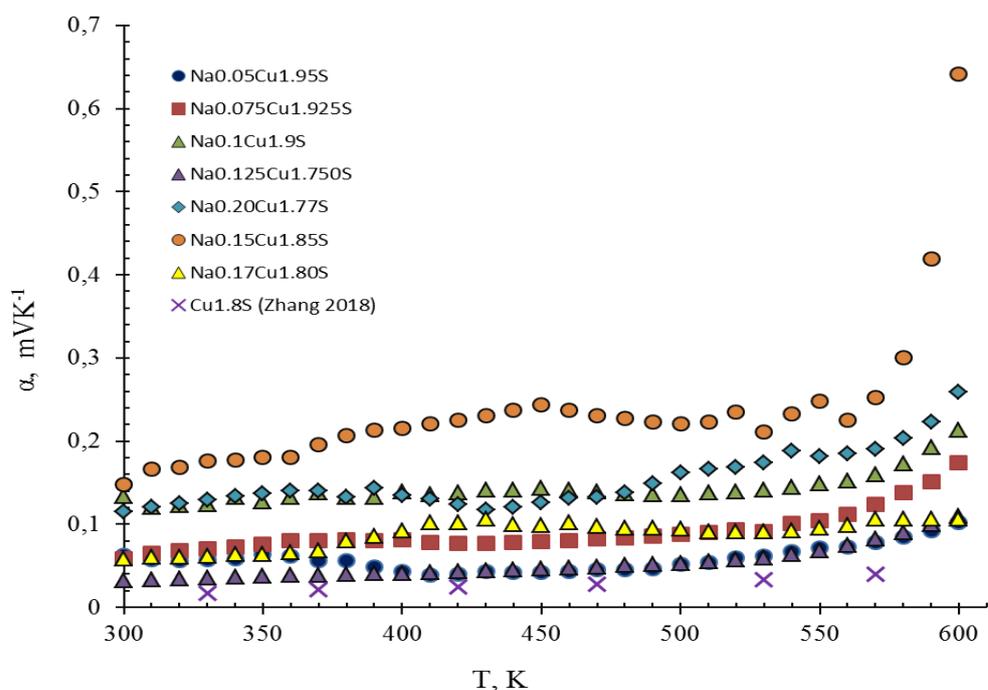


Рисунок 35 – Температурные зависимости коэффициента электронной термо-э.д.с. в нанокompозитных сплавах  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-y}\text{S}$

Выше температуры 600 К, видимо, имеется максимум, природа которого, очевидно, связана с происходящим фазовым переходом. Наиболее высокие значения коэффициента электронной термо-э.д.с. в 0.65 мВ/К достигаются при этом у состава  $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ .

В целом, коэффициент термо-э.д.с. во всех образцах выше, чем в чистом нанокристаллическом  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  ( $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ), для которого результаты измерений также приведены на рисунке 35 из работы [222].

### ***Термоэлектрическая мощность образцов $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$***

По измеренным одновременно значениям проводимости и коэффициента электронной термо-э.д.с. можно определить термоэлектрическую мощность материала. На рисунке 36 представлены зависимости термоэлектрической мощности  $P=\alpha^2\sigma$  образцов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  от температуры.

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

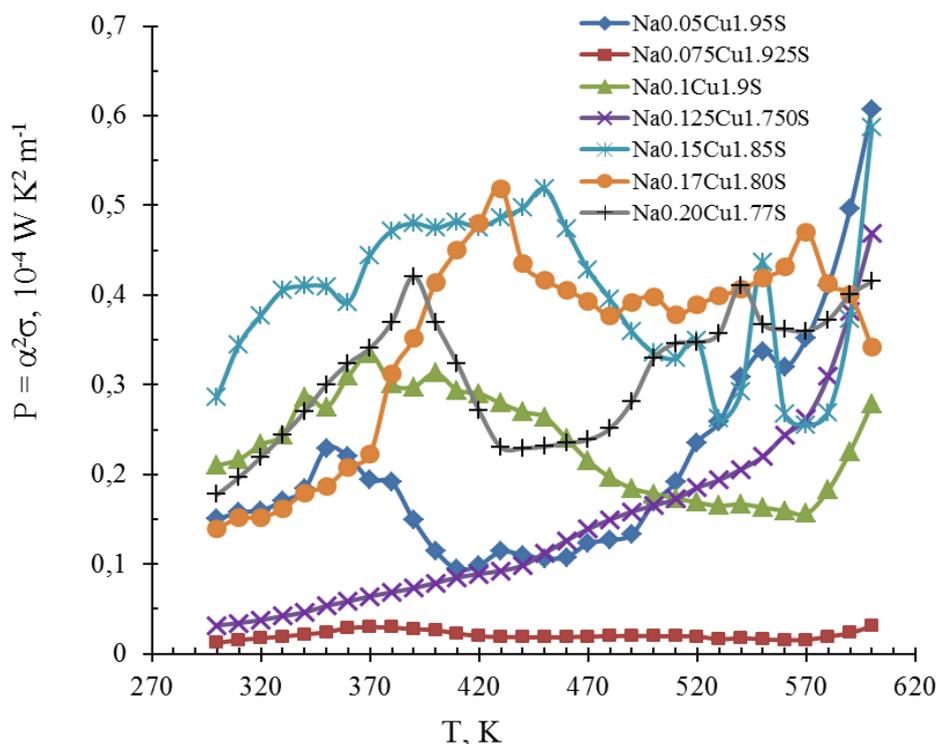


Рисунок 36 – Зависимости термоэлектрической мощности нанокomпозитных образцов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  от температуры

Таким образом, электрические свойства изученных сплавов отличаются от свойств входящих в их состав металлоподобных фаз  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ ,  $\text{CuS}$ ,  $\text{CuS}_2$ . Причиной может быть наличие слабопроводящих межфазных прослоек и допирование натрием нестехиометрического  $\text{Cu}_9\text{S}_5$  ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ), приводящее к компенсации дырок электронами примесных атомов натрия.

#### ***Теплопроводность образцов $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$***

На рисунке 37 представлены температурные зависимости теплопроводности нанокomпозитных образцов:  $\text{Na}_{0,05}\text{Cu}_{1,95}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0,075}\text{Cu}_{0,925}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0,1}\text{Cu}_{1,9}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0,125}\text{Cu}_{1,75}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0,15}\text{Cu}_{1,80}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0,17}\text{Cu}_{1,80}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0,20}\text{Cu}_{1,77}\text{S}$  в интервале температур от комнатной до 600 К.

Наблюдаются очень низкие значения теплопроводности (до  $0.1 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), что является благоприятным фактором для использования этого материала в термоэлектрических целях [224].

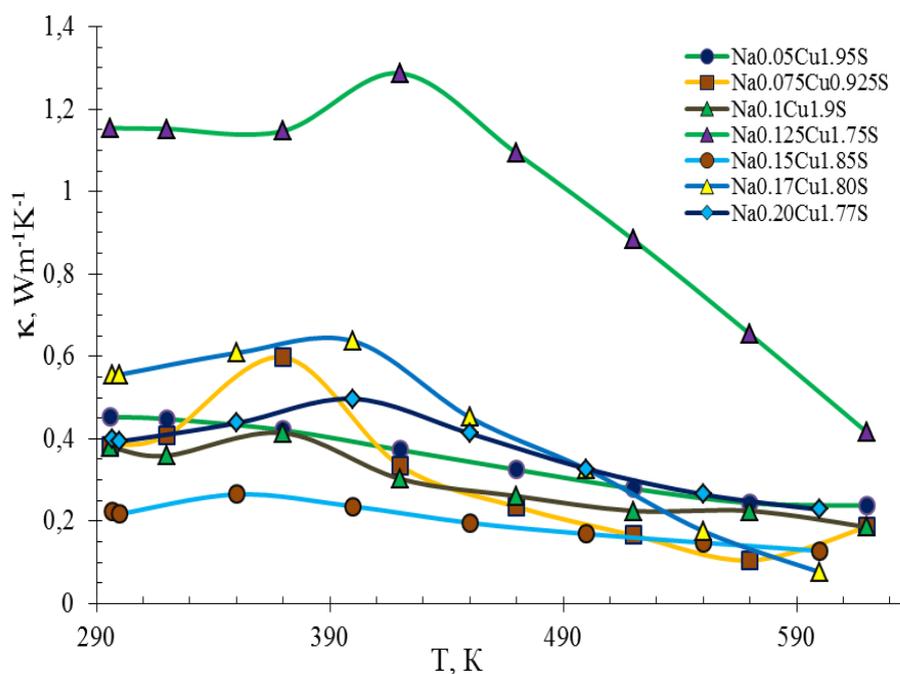


Рисунок 37 – Температурные зависимости теплопроводности нанокompозитных сплавов  $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{0.925}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.125}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$ ,  $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$

Низкая теплопроводность связана с «расплавленностью» катионной подрешетки материала, приводящей к подавлению фононной теплопроводности, а также наноразмерностью кристаллитов многофазностью материала, обуславливающими дополнительные структурные дефекты, на которых происходит рассеяние фононов. Для определения теплопроводности использовали зависимости температуропроводности и теплоемкости образцов от температуры.

### Термоэлектрическая эффективность $ZT$

По результатам измерений кинетических параметров были определены значения безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT = \sigma_e \alpha_e^2 T / \kappa$ , представленные на рисунке 38. Максимальный  $ZT = 0.28$  при 570 K получен для сплава  $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ . Это значительно выше, чем  $ZT \approx 0.2$  при той же температуре для легированного натрия  $\text{Cu}_9\text{S}_5$ , достигнутый в работе Z.H. Ge et al.

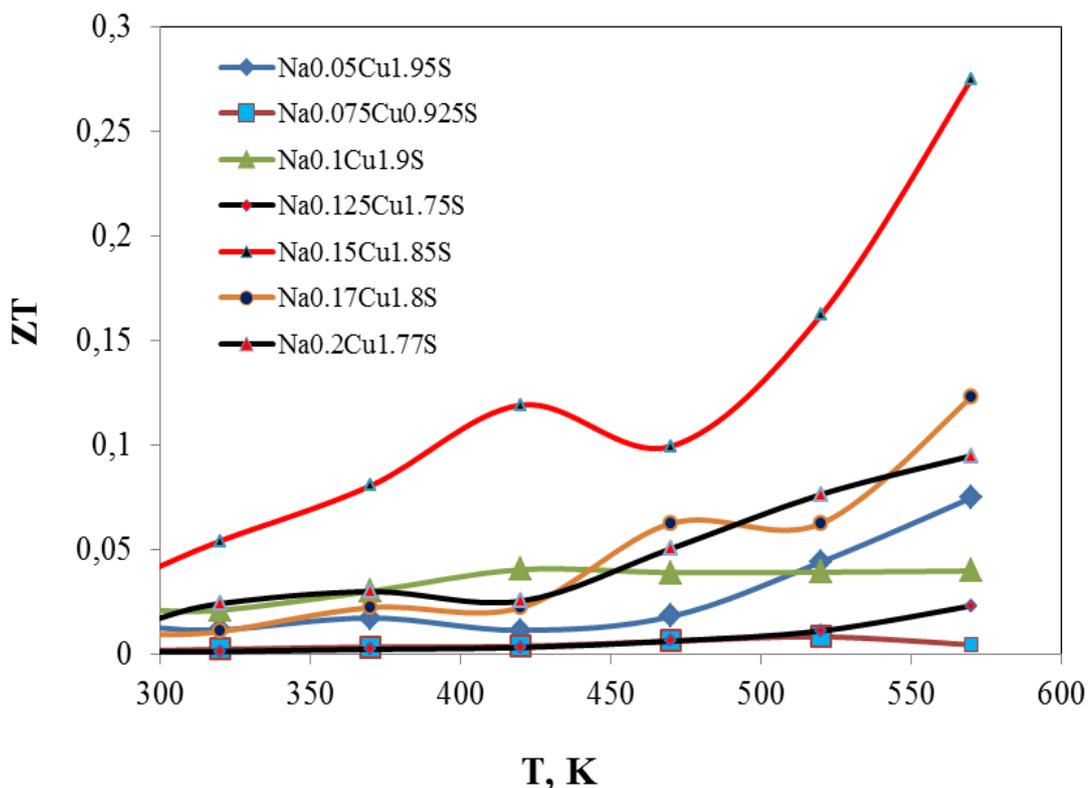


Рисунок 38 – Температурные зависимости термоэлектрической эффективности  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$

Как видно из рисунка 38, термоэлектрическая эффективность  $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  проходит через минимум при 470 К, после чего растет, достигая максимума  $ZT \approx 0.3$  при температуре 570 К. Поскольку свойства материала сильно зависят от нестехиометрии, наблюдаемое высокое значение  $ZT$  позволяло надеяться на возможность улучшить этот показатель при вариации содержания меди и натрия в пределах области гомогенности материала. Кроме того, видно, что на рисунке 38 кривая  $ZT(T)$  имеет тенденцию к росту. Расширение температурного интервала до 800 К должно сильно увеличить максимальный  $ZT$  материала.

## 6. ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$

Модификация известных термоэлектрических материалов с помощью замещения атомов основы другими элементами также остается эффективным приемом улучшения их характеристик или изменения интервала рабочих температур. В данном разделе приведены результаты замещения части меди литием в суперионном сульфиде меди.

Исследуемый новый термоэлектрический материал  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  является сплавом, преобладающей по содержанию фазой которого является твердый раствор на основе ГЦК - модификации сульфида меди.

Отметим, что объектами исследования были сплавы с общей формулой  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $x \leq 0.25$ ), анализ экспериментальных результатов позволил выделить в качестве термоэлектрического материала  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$ .

Полупроводниковый материал  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  – сплав сульфида меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  с сульфидом лития  $\text{Li}_2\text{S}$ . Плотность материала составляет  $5100 \text{ кг/м}^3$  при комнатной температуре. Спрессованные из порошка и отожженные таблетки  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  имеют матовый металлический блеск, цвет близок к черному. Твердость невысокая, около 3 по шкале Мооса. При комнатной температуре сплав является гетерофазным, состоящим из орторомбической фазы  $\text{Cu}_{1.75}\text{S}$ , тетрагональной фазы  $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ , гексагональной фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$  и кубической фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Литий входит в растворенном виде в состав этих фаз. При температуре выше  $200^\circ\text{C}$  материал становится твердым раствором на основе кубической фазы сульфида меди.

$\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  в гексагональной и кубической фазе относится к суперионным проводникам, ионная проводимость по катионам составляет  $0.26 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  при энергии активации  $0.45 \text{ эВ}$ . Выше температуры суперионного фазового перехода происходит “плавление” катионной подрешетки, что обеспечивает низкую решеточную теплопроводность материала (ниже  $1 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ ). Электронная проводимость осуществляется дырками, подвижность которых может находиться в пределах  $3\text{-}50 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$  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  $100 \text{ мкВ/К}$  при  $50^\circ\text{C}$  и значительно растет с повышением температуры.

У сплава  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  обнаружены высокие значения коэффициента электронной термо-э.д.с. ( $200 \div 600$ )  $\text{мкВ/К}$  в интервале  $(300-500)^\circ\text{C}$  (рисунок 39). Сплав  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  имеет достаточно высокую электронную проводимость в сотни  $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  на протяжении температурного интервала  $(100-500)^\circ\text{C}$  (рисунок 40), в суперионном состоянии материал имеет низкую теплопроводность около  $1 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$  (рисунок 41). Совокупность перечисленных свойств обеспечивает высокие значения термоэлектрической мощности (рисунок 42) и безразмерной термоэлектрической эффективности  $ZT \geq 1$  (рисунок 43).

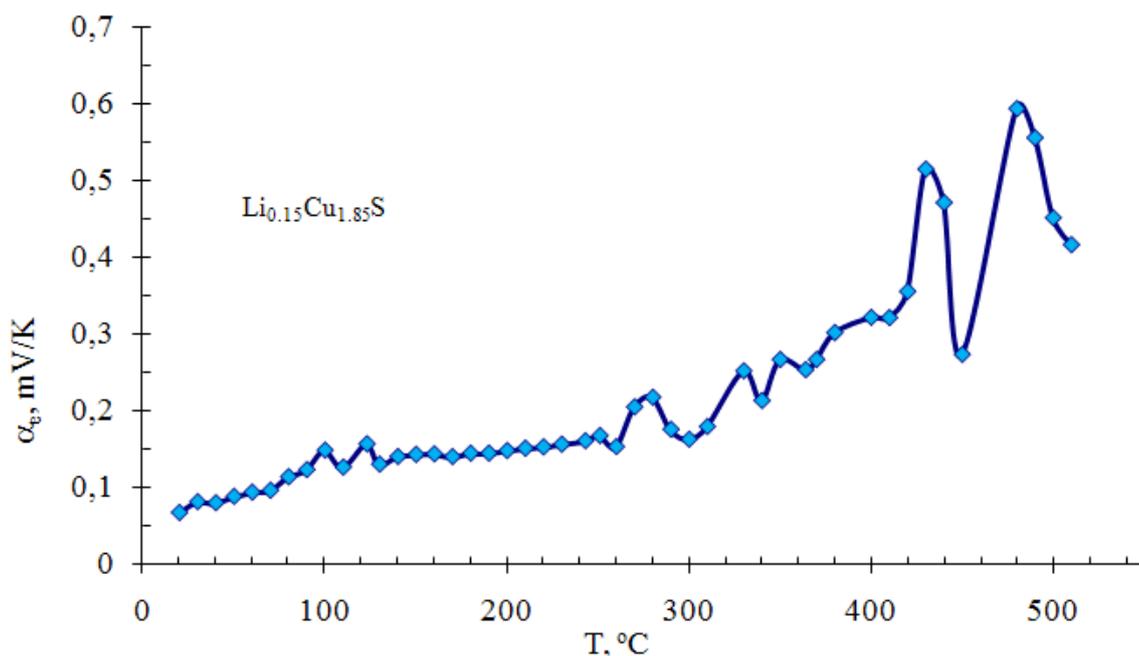


Рисунок 39 – Температурная зависимость коэффициента электронной термо-э.д.с. сплава  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$

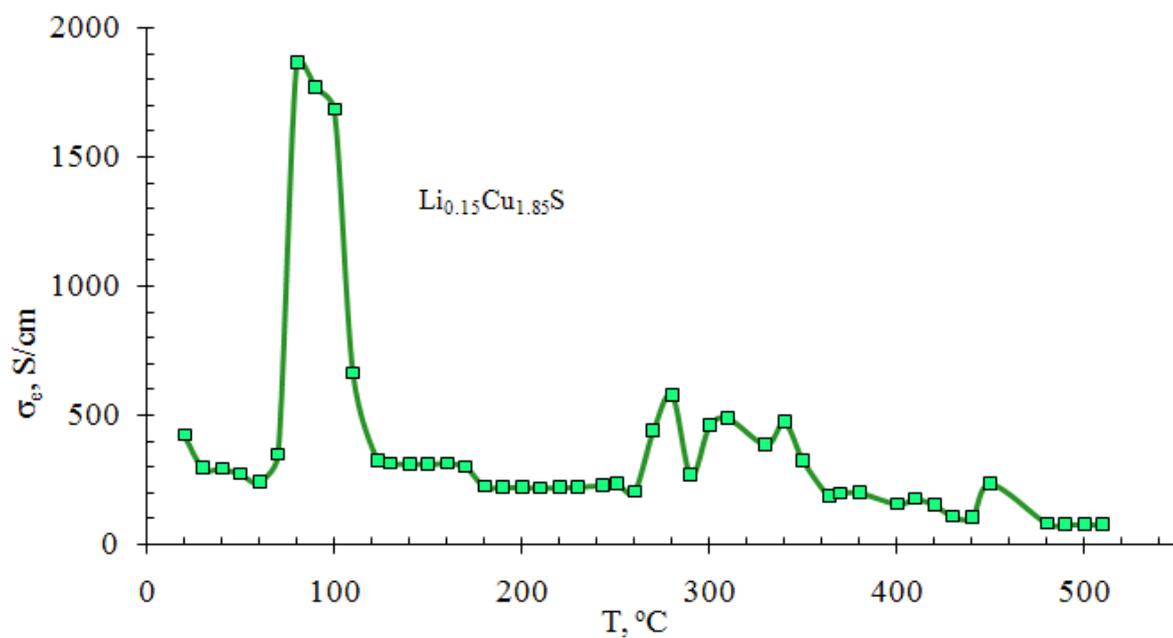


Рисунок 40 – Температурная зависимость электронной проводимости  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$

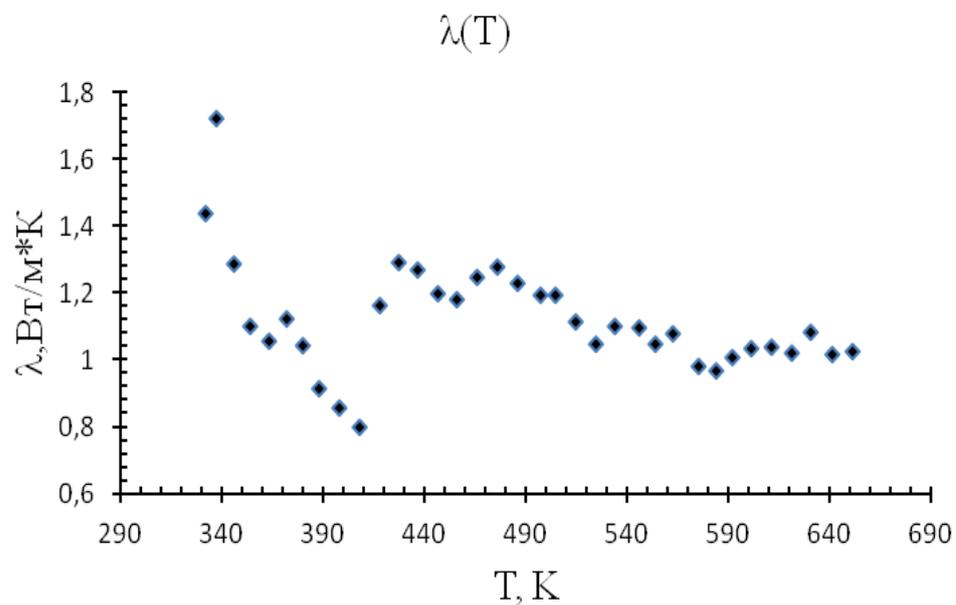


Рисунок 41 – Температурная зависимость коэффициента теплопроводности сплава  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$

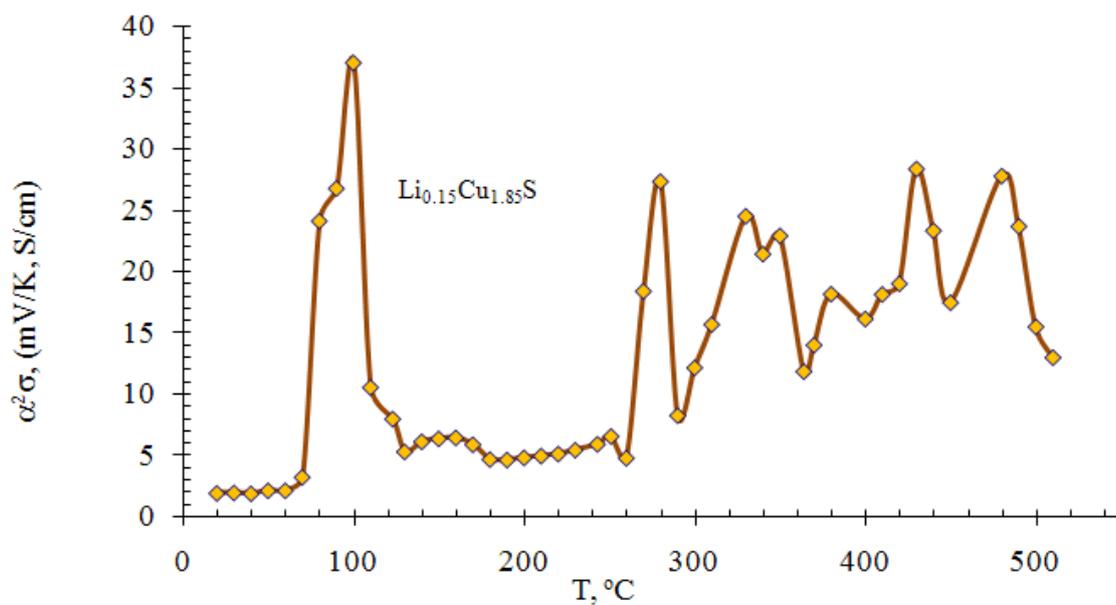


Рисунок 42 – Температурная зависимость коэффициента термоэлектрической мощности сплава  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$

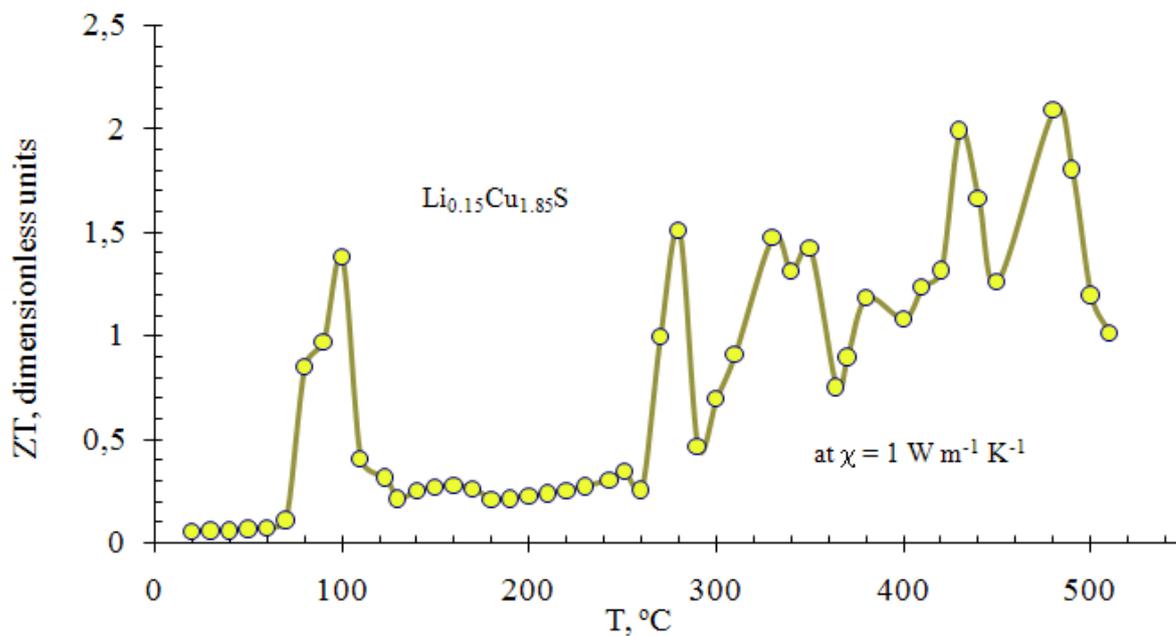


Рисунок 43 – Температурная зависимость термоэлектрической эффективности  $ZT$  сплава  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  при условном значении теплопроводности  $1 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$

*Основные выводы к разделу.* Таким образом, у сплава  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  обнаружены высокие значения коэффициента электронной термо-э.д.с. (коэффициента Зеебека)  $(200 \div 600)$  мкВ/К в интервале  $(300-500)^\circ\text{C}$ . Сплав  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  имеет достаточно высокую электронную проводимость в сотни  $\text{Om}^{-1}\text{cm}^{-1}$  на протяжении температурного интервала  $(100-500)^\circ\text{C}$ , в суперионном состоянии материал имеет низкую теплопроводность около  $1 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Совокупность перечисленных свойств обеспечивает высокие значения безразмерной термоэлектрической эффективности  $ZT \geq 1$ .

Исследование электронной проводимости и коэффициента термо-э.д.с. в температурном интервале  $(20-600)^\circ\text{C}$ , а также ионной проводимости, приводящей к деградации термоэлектрического модуля, позволили установить: температурный интервал работы термоэлектрического материала  $(300-500)^\circ\text{C}$ .

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Впервые синтезированные сплавы  $Na_{0.3}Cu_{1.6}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.5}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.55}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.6}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.45}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.5}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$  являются композитными, состоящими из смеси наноразмерных кристаллитов  $Cu_2S$ , дигенита  $Cu_9S_5$  и дисульфида натрия  $Na_2S_2$ . Размеры частиц свежесинтезированных 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 и дигенита. Присутствие нанокристаллов  $Na_2S_2$  оказывает влияние на электрические свойства нанокомпозитов 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  $Na_{0.3}Cu_{1.6}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.5}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.55}S$ ;  $Na_{0.35}Cu_{1.6}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.45}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.5}S$ ;  $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$  и обнаружено два эндотермических тепловых эффекта: около 380К и вблизи 730К, 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  $Cu_2S$  около 380 К в целом убывает с возрастанием содержания натрия в сплаве.

4. Для исследуемого материала  $Na_{0.4}Cu_{1.55}S$  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 натрием  $Cu_9S_5$ , достигнутое в работе Z.H. Geet al. [14].

5. Полученные сплавы с меньшим содержанием натрия  $Na_{0.05}Cu_{1.95}S$ ,  $Na_{0.075}Cu_{1.925}S$ ,  $Na_{0.10}Cu_{1.90}S$ ,  $Na_{0.125}Cu_{1.750}S$ ,  $Na_{0.15}Cu_{1.85}S$ ,  $Na_{0.17}Cu_{1.80}S$ ,  $Na_{0.20}Cu_{1.77}S$  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  $Na_{0.20}Cu_{1.77}S$ ) появляется фаза  $Na_2Cu_4S_3$ , отличающаяся от других фаз своей квазиодномерной кристаллической структурой. Других соединений, содержащих натрия, не обнаружено, хотя энергодисперсионный рентгеновский анализ показывает примерно равномерное распределение натрия во всех образцах.

Для состава  $Na_{0.15}Cu_{1.85}S$  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  $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$  и исследованы его проводимость, коэффициент Зеебека и теплопроводность. У сплава  $Li_{0.15}Cu_{1.85}S$  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  $1 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Совокупность перечисленных свойств обеспечивает высокие значения безразмерной термоэлектрической эффективности  $ZT \geq 1$  в области (670-770) К, с локальными максимумами, достигающими  $ZT=1.5 \div 2.1$ , что находится на уровне лучших мировых достижений для объемных термоэлектрических материалов.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

- 1 Liu H., Shi X., Xu F. et al. Copper ion liquid-like thermoelectric // *Nat. Mater.* – 2012. – Vol. 11. – P. 422-425.
- 2 Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials // *Energy Storage Materials.* – 2016. – Vol. 3. – P. 85-97.
- 3 Dmitriev A.V., Zvyagin I.P. Current trends in the physics of thermoelectric materials // *PHYS-USP.* – 2010. – Vol. 53. – P. 789-803.
- 4 Mao J., Liu Z., Zhou J. et al. Advances in thermoelectric // *Advances in Physics.* – 2018. – Vol. 67. – P. 69-147.
- 5 Горбачев В.В. Полупроводниковые соединения – М.: Металлургия. – 1980. – 132 с.
- 6 Akkad F.El., Mansour B., Hendeya T. Electrical and thermoelectric properties of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{Cu}_2\text{S}$  // *Materials Research Bulletin.* – 1981. – Vol. 16, №5. – P. 535-539.
- 7 Konev V.N., Bikkin Kh.M., Fomenkov S.A. Thermo-e.m.f. of  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{X}$  (X-S,Se) // *Inorganic materials* – 1983. – Vol. 19, №7. – P. 1066-1069.
- 8 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.
- 9 Коржуев М.А., Лаптев А.В. Эффекты изменения состава образцов суперионного  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  под действием электрического тока // *Журнал технической физики.* – 1989. – Т. 59, №4. – С. 62-66.
- 10 Коржуев М.А. О подавлении роста новообразований в смешанных электронно-ионных проводниках // *Журнал технической физики.* – 1998. – Т. 68, №11. – С. 67-71.
- 11 Slack G.A. *CRC Handbook of Thermoelectricity.* – Cardiff: CRC Press. Boca Raton, 1995. – 157 p.
- 12 Qin P., Qian X., Ge Z.H. et al. Improvements of thermoelectric properties for p-type  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  bulk materials via optimizing the mechanical alloying process // *Inorg. Chem. Front.* – 2017. – Vol. 4. – P. 1192-1199.
- 13 Zhao L., Fei F.Y., Wang J. et al. Improvement of thermoelectric properties and their correlations with electron effective mass in  $\text{Cu}_{1.98}\text{S}_x\text{Se}_{1-x}$  // *Sci. Rep.* – 2017. – Vol. 7. – P. 40436-11.
- 14 Tang Y.Q., Ge Z.H., Feng J. Synthesis and Thermoelectric Properties of Copper Sulfides via Solution Phase Methods and Spark Plasma Sintering // *Crystals.* – 2017. – Vol. 7. – P. 141-10.
- 15 Zhao L., Wang X., Wang J. et al. Superior intrinsic thermoelectric performance with zT of 1.8 in single-crystal and melt-quenched highly dense  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  bulks // *Scientific Reports.* – 2017. – Vol. 5. – P. 7671.
- 16 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.

- 17 Zhao L.L., Wang X.L., Fei F.Y. et al. High thermoelectric and mechanical performance in highly dense  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  bulks prepared by a melt-solidification technique// *J. Mater. Chem.* – 2015. – Vol. 3. – P. 9432-9437.
- 18 Dennler G., Chmielowski R., Jacob S. et al. Are binary copper sulfides/selenite's really new and promising thermoelectric materials// *Adv. Energy Mater.* – 2014. – Vol. 4. – P. 1301581.
- 19 Иванов-Шиц А.К., Мурин И.В. Ионика твердого тела: в 2 т. – СПб., 2000. – Т. 1. – 616 с.
- 20 Березин В.М., Вяткин Г.П. Суперионные полупроводниковые халькогениды. – Челябинск: Изд. Ю.-УрГУ, 2001. – 135 с.
- 21 Shahi K. Transport studies on superionic conductors. // *Phys. Status Solidi.* – 1977. – Vol. 41. – P. 11–44.
- 22 Balapanov M.K., Nadejzdina A.F., Yakshibayev R.A., Lukmanov D.R., Gabitova R.J. Ionic conductivity and chemical diffusion in  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  superionic alloys. // *Ionics.* – 1999. – Vol. 5. – P. 20–22.
- 23 Balapanov M.Kh., Bikkulova N.N., Mukhamedyanov U.Kh. et al. Phase transitions and transport phenomena in Chakrabarti superionic compound // *Phys. stat. sol. (b).* – 2004. – Vol. 241. – P. 3517-3524.
- 24 Balapanov M.Kh., Gafurov I.G., Mukhamedyanov U.Kh. et al. Ionic conductivity and chemical diffusion in superionic  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) // *Phys. stat. sol. (b).* – 2004. – Vol. 241. – P. 114-119.
- 25 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.
- 26 Balapanov M.Kh., Zinnurov I.B., Mukhamedyanov U.Kh. Ionic conduction and chemical diffusion in solid solutions of superionic conductors  $\text{Cu}_2\text{X}-\text{Me}_2\text{X}$  ( $\text{Me} = \text{Ag, Li; X} = \text{S, SE}$ ) // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2007. – Vol. 43. – P. 585-589.
- 27 Balapanov M.Kh. Grain size effect on diffusion processes in superionic phases  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ ,  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ ,  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$  // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2007. – Vol. 43. – P. 590-594.
- 28 Ishembetov R.Kh., Balapanov M.Kh., Yulaeva Yu.Kh. Electronic Peltier effect in  $\text{Li}_x\text{Cu}_{(2-x)-\delta}\text{S}$  // *Russian Journal of Electrochemistry.* – 2011. – Vol. 47. – P. 416-419.
- 29 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.
- 30 Kang S.D., Rohls J-H., Aydemir U. et al. Enhanced stability and thermoelectric figure-of-merit in copper selenide by lithium doping // *Materials Today Physics.* – 2017. – Vol. 1. – P. 7-13.
- 31 Ge Z.H., Liu X., Feng D. et al. High-Performance Thermoelectricity in Nanostructured Earth-Abundant Copper Sulfides Bulk Materials // *Adv. Energy Materials.* – 2016. – Vol. 6(16). – P. 1600607.

- 32 Xiao X.-X., Xie W.-J., Tang X.-F., Zhang Q.-J. Phase transition and high temperature thermoelectric properties of copper selenide  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $0 \leq x \leq 0.25$ ) // *Chin. Phys.* – 2011. – Vol. 20. – P. 087201.
- 33 Balapanov M., Zinnurov I., Akmanova G. The ionic Seebeck effect and heat of cation transfer in  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  superionic conductors // *Physics of the Solid State.* – 2006. – Vol. 48. – P. 1868–1871.
- 34 Liu H.L., Shi X., Kirkham M. et al. Structure-transformation-induced abnormal thermoelectric properties in semiconductor copper selenide // *Mater. Lett.* – 2013. – Vol. 93. – P. 121–124.
- 35 Balapanov M.K., Ishembetov R.K., Kuterbekov K.A., Kubenova M.M., Danilenko V.N., Nazarov K., Yakshibaev R.A. 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 // *Lett. Mater.* – 2016. – Vol. 6. – P. 360–365.
- 36 Balapanov M., Kubenova M., Kuterbekov K., Kozlovskiy A., Nurakov S., Ishembetov R., Yakshibaev R. 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 J. Phys. Funct. Mater.* – 2018. – Vol. 2. – P. 231–241.
- 37 Kubenova M.M., A Kuterbekov K., Abseitov E.T., Kabyshev A.M., Kozlovskiy A., Nurakov S.N., Ishembetov R.K., Balapanov M.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 // *IOP Conf. Series: Mater. Sci. Eng.* – 2018. – Vol. 447. – Number of article 012031.
- 38 Balapanov M.K., Ishembetov R.K., Kuterbekov K.A., Kubenova M.M., Almukhametov R.F., Yakshibaev R.A. 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. – P. 1349–1356.
- 39 Балапанов М. Х., Зиннуров И. Б., Кутербеков К. А., Ишембетов Р. Х., Кубенова М. М., Р. А. Якшибаев Влияние концентрации меди на электронную проводимость и коэффициент электронной термо-эдс сплавов  $\text{Li}_x\text{Cu}_{1.75-x}\text{Se}$  ( $x \leq 0.25$ ) // *Вестник Башкирского университета.* – 2017. – Т. 22. – №1. – С. 41–47. <http://bulletin-bsu.com/archive/2017/1/8/>
- 40 Kubenova, M.; Balapanov, M.; Kuterbekov, K.; Ishembetov, R.; Kabyshev, A.; Yulaeva, Y. Phase composition and thermoelectric properties of the nanocomposite alloys  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x-y}\text{S}$ . // *Eurasian J. Phys. Funct. Mater.* – 2020. – Vol. 4. – P. 67–85.
- 41 Villars P., Cenzual K., Daams J., Gladyshevskii R., Shcherban O., Dubenskiy V., Melnichenko-Koblyuk N., Pavlyuk O., Savvysyuk I., Stoyko S., Sysa L.  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$  Structure Types. Part 6: Space Groups (166) R-3m-(160) R3m ·  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$ . *Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter.* – 2008. – Vol. 43A6. doi: 10.1007/978-3-540-44752-8\_236.
- 42 Pichanusakorn P., Bandaru P. Nanostructured thermoelectrics. *Mater. Sci. Eng. R Rep* // – 2010. – Vol. 67. – P. 19–63.
- 43 Chakrabarti D.J., Laughlin D.E. The Cu-S (copper-sulfur) system // *J Phase Equilibria.* – 1983. – Vol. 4. – P. 254–271.
- 44 Madelung O., Rössler U., Schulz M. *Non-tetrahedrally Bonded Elements and Binary Compounds I.* – Берлин: Springer, 1998. – 185 p.

- 45 Evans H.T. The crystal structures of low chalcocite and djurleite // *Zeitschrift für Krist.* – 1979. – Vol. 150. – P. 299-320.
- 46 Roseboom E.H. An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulfides between 25° and 700°C // *Econ. Geol.* – 1966. – Vol. 61. – P. 641-672.
- 47 Will G., Hinze E., Abdelrahman A.R. Crystal structure analysis and refinement of digenite,  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , in the temperature range 20 to 500°C under controlled sulfur partial pressure // *Eur. J. Miner.* – 2002. – Vol. 14. – P. 591-598.
- 48 Yamamoto, K.; Kashida, S. X-ray study of the cation distribution in  $\text{Cu}_2\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$  and  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ; Analysis by the maximum entropy method // *Solid State Ion.* – 1991. – Vol. 48. – P. 241–248.
- 49 Potter R.W. An Electrochemical Investigation of the System Cu-S // *Econ. Geol.* – 1977. – Vol. 72(8). – P. 1524-1542.
- 50 Shah D., Khalafalla S.E. Kinetics and mechanism of the conversion of covellite ( $\text{CuS}$ ) to digenite ( $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ ) // *Metall. Trans.* – 1971. – Vol. 2. – P. 2637–2643.
- 51 Mumme W.G., Gable R.W., Petricek V. The crystal structure of roxbyite,  $\text{Cu}_{58}\text{S}_{32}$  // *The Canadian Mineralogist.* – 2012. – Vol. 50. – P. 423-430.
- 52 Goble R.G. Copper Sulfides From Alberta: Yarrowite  $\text{Cu}_9\text{S}_8$  and Spionkopite  $\text{Cu}_{39}\text{S}_{28}$  // *Canad. Min.* – 1980. – Vol. 18. – P. 511–518.
- 53 Zhu Z., Zhang Y., Song H., Li X.-J. High thermoelectric performance and low thermal conductivity in  $\text{Cu}_{2-x}\text{Na}_x\text{Se}$  bulk materials with micro-pores // *Appl. Phys. A.* – 2019. – Vol. 125. – P. 1–7. doi:10.1007/s00339-019-2870-8.
- 54 Bertheville B., Low D., Bill H., Kubel F., Ionic conductivity of  $\text{Na}_2\text{S}$  single crystals between 295 and 1350 K experimental setup and first results // *J. Phys. Chem. Solids.* – 1997. – Vol. 58. – P. 1569–1577.
- 55 Eithiraj R.D., Jaiganesh G., Kalpana G., Rajagopalan M. First-principles study of electronic structure and ground-state properties of alkali-metal sulfides  $\text{Li}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{K}_2\text{S}$  and  $\text{Rb}_2\text{S}$  // *Phys. Status Solidi.* – 2007. – Vol. 244. – P. 1337–1346.
- 56 Zhuravlev Y.N., Kosobutskii A.B., Poplavnoi A.S., Zhuravlev Y. Energy band genesis from sublattice states in sulfides of alkali metals with an antifluorite lattice // *Russ. Phys. J.* – 2004. – Vol. 48. – P. 138-142.
- 57 Kizilyalli M., Bilgin M., Kizilyalli H. Solid-state synthesis and X-ray diffraction studies of  $\text{Na}_2\text{S}$  // *J. Solid State Chem.* – 1990. – Vol. 85. – P. 283–292.
- 58 Savelsberg G., Schäfer H., Zurkenntnis von.  $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$  und  $\text{KCu}_3\text{Te}_2$ . *Mater. Res. Bull.* – 1981. – Vol. 16. – P. 1291–1297.
- 59 Jain A., Ong S.P., Hautier G., Chen W., Richards W.D., Dacek S., Cholia S., Gunter D., Skinner D., Ceder G. et al. Commentary: The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation // *APL Mater.* – 2013. – Vol. 1. – Number of article 011002.
- 60 Burschka C., *Naturforsch Z.*  $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ -a thiocuprate with isolated  $[\text{Cu}_4\text{S}_4]$ -chains. *Z. // Nat.* – 1979. – Vol. 34. – P. 396–397.
- 61 Effenberger H., Pertlik F. Crystal structure of  $\text{NaCu}_5\text{S}_3$ . // *Mon. Für Chem. Chem. Mon.* – 1985. – Vol. 116. – P. 921–926.

- 62 Yong W., She Y., Qing F., Ao W. Hydrothermal synthesis of K, Na doped Cu-S nanocrystalline and effect of doping on crystal structure and performance // *Acta Phys. Sin.* – 2013. – Vol. 62. – P. 17802–17809.
- 63 Zhang X., Kanatzidis M.G., Hogan T., Kannewurf C.R.  $\text{NaCu}_4\text{S}_4$ , a Simple New Low-Dimensional, Metallic Copper Polychalcogenide, Structurally Related to  $\text{CuS}$  // *J. Am. Chem. Soc.* – 1996. – Vol. 118. – P. 693–694.
- 64 Klepp, K.O.; Sing, M.; Boller, H. Preparation and crystal structure of  $\text{Na}_4\text{Cu}_2\text{S}_3$ , a thiocuprate with discrete anions // *J. Alloys Compd.* – 1992. – Vol. 184. – P. 265–273.
- 65 Klepp K.O., Sing M., Boller H. Preparation and crystal structure of  $\text{Na}_7\text{Cu}_{12}\text{S}_{10}$ , a mixed valent thiocuprate with a pseudo-one-dimensional structure // *J. Alloys Compd.* – 1993. – Vol. 198. – P. 25–30.
- 66 Savelsberg G., Schafer H. Preparation and crystal-structure of  $\text{Na}_2\text{AgAs}$  and  $\text{KCuS}$  // *Naturforsch.* – 1978. – Vol. 33. P. 711–713.
- 67 Kubel F., Bertheville B., Bill H. Crystal structure of dilithiumsulfide,  $\text{Li}_2\text{S}$  // *Z. Kristallogr.* – 1999. – Vol. 214. – P. 302.
- 68 Buehrer W., Altorfer F., Mesot J., Bill H., Carron P., Smith H.G. Lattice dynamics and the diffuse phase transition of lithium sulfide investigated by coherent neutron scattering // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1991. – Vol. 3. – P. 1055–1064.
- 69 Altorfer F., Buehrer W., Anderson I., Scharpf O., Bill H., Carron P.L. Fast ionic diffusion in  $\text{Li}_2\text{S}$  investigated by quasielastic neutron scattering // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1994. – Vol. 6. – P. 9937–9947.
- 70 Mjwara P.M., Comins J.D., E Ngoepe P., Buehrer W., Bill H. Brillouin scattering investigation of the high temperature diffuse phase transition in  $\text{Li}_2\text{S}$  // *J. Phys. Condens. Matter.* – 1991. – Vol. 3. – P. 4289–4292.
- 71 Tsuji J., Nakamatsu H., Mukoyama T., Kojima K., Ikeda S., Taniguchi K. Lithium K-edge XANES spectra for lithium compounds // *X-ray Spectrom* – 2002. – Vol. 31. – P. 319–326.
- 72 Ohtani T., Ogura J., Sakai M., Sano Y. Phase transitions in new quasi-one-dimensional sulfides  $\text{TlCu}_7\text{S}_4$  and  $\text{KCu}_7\text{S}_4$  // *Solid State Commun.* – 1991. – Vol. 78. – P. 913–917.
- 73 Ohtani T., Ogura J., Yoshihara H., Yokota Y. Physical Properties and Successive Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Sulfides  $\text{ACu}_7\text{S}_4$  (A = Tl, K, Rb). // *J. Solid State Chem.* – 1995. – Vol. 115. – P. 379–389.
- 74 Klepp K.O., Sing M. Crystal structure of rubidium dithiotricuprate,  $\text{RbCu}_3\text{S}_2$  // *Z. Kristallogr. NCS* – 2002. – Vol. 217. – P. 474.
- 75 Burschka C., Bronger W.  $\text{KCu}_3\text{S}_2$  ein neues Thiocuprat. // *Z. Naturforsch.* – 1977. – Vol. 32. – P. 11–14.
- 76 Klepp K.O., Yvon K. Thallium-dithio-tricuprate,  $\text{TlCu}_3\text{S}_2$  // *Acta Crystallogr.* – 1980. – Vol. 36. – P. 2389–2391.
- 77 Chen E.M., Poudeu P. Thermal and electrochemical behavior of  $\text{Cu}_{4-x}\text{Li}_x\text{S}_2$  (x= 1, 2, 3) phases. *J. Solid State Chem.* – 2015. – Vol. 232. – P. 8–13.
- 78 Bikkulova N.N., Danilkin S.A., Beskrovnyi A.I., Yadrovskii E.L., Semenov V.A., Asylguzhina G.N., Balapanov M.K., Sagdatkireeva M.B., Mukhamed'yanov,

U.K. Neutron diffraction study of phase transitions in the superionic conductor  $\text{Li}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$  // *Crystallogr. Rep.* – 2003. – Vol. 48. – P. 457–460.

79 Kieven D., Grimm A., Beleanu A., Blum C., Schmidt J., Rissom T., Lauer mann I., Gruhn T., Felser C., Klenk R. Preparation and properties of radio-frequency-sputtered half-Heusler films for use in solar cells // *Thin Solid Films.* – 2011. – Vol. 519. – P. 1866–1871.

80 Beleanu A., Kiss J., Baenitz M., Majumder M., Senyshyn A., Kreiner G., Felser C.  $\text{LiCuS}$ , an intermediate phase in the electrochemical conversion reaction of  $\text{CuS}$  with  $\text{Li}$ : A potential environment-friendly battery and solar cell material // *Solid State Sci.* – 2016. – Vol. 55. – P. 83–87.

81 Soliman S. Theoretical investigation of Cu-containing materials with different valence structure types:  $\text{BaCu}_2\text{S}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CuSb}$ , and  $\text{LiCuS}$  // *J. Phys. Chem. Solids* – 2014. – Vol. 75. – P. 927–930.

82 Tan G., Ohta M., Kanatzidis M.G. Thermoelectric power generation: From new materials to devices // *Philos. Trans. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* – 2019. – Vol. 377. – Number of article 20180450.

83 Jaldurgam F., Ahmad Z., Touati F. Low-Toxic, Earth-Abundant Nanostructured Materials for Thermoelectric Applications // *Nanomaterials.* – 2021. – Vol. 11. – P. 895.

84 He Y., Day T., Zhang T., Liu H., Shi X., Chen L., Snyder G.J. High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide // *Adv. Mater.* – 2014. – Vol. 26. – P. 3974–3978.

85 Olvera A.A., Moroz N.A., Sahoo P., Ren P., Bailey T.P., Page A.A., Uher C., Poudeu P.F.P. Partial indium solubility induces chemical stability and colossal thermoelectric figure of merit in  $\text{Cu}_2\text{Se}$  // *Energy Environ. Sci.* – 2017. – Vol. 10. – P. 1668–1676.

86 Zhao K., Qiu P., Song Q., Blichfeld A.B., Eikeland E., Ren D., Ge B., Iversen B.B., Shi X., Chen L. Ultrahigh thermoelectric performance in  $\text{Cu}_{2-y}\text{Se}_{0.5}\text{S}_{0.5}$  liquid-like materials. *Mater. Today Phys.* – 2017. – Vol. 1. – P. 14–23.

87 Kim S.I., Lee K.H., A Mun H., Kim H.S., Hwang S.W., Roh J.W., Yang D.J., Shin W.H., Li X.S., Lee Y.H., et. al. Dense dislocation arrays embedded in grain boundaries for high-performance bulk thermoelectrics // *Science.* – 2015. – Vol. 348. – P. 109–114.

88 Zhu H., Mao J., Li Y., Sun J., Wang Y., Zhu Q., Li G., Song Q., Zhou J., Fu Y. et. al. Discovery of  $\text{TaFeSb}$ -Based half-Heuslers with high thermoelectric performance // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol. 10. – P. 270.

89 Hu X., Jood P., Ohta M., Kunii M., Nagase K., Nishi ate H., Kanatzidis M.G., Yamamoto A. Power generation from nanostructured  $\text{PbTe}$ -based thermoelectrics: Comprehensive development from materials to modules // *Energy Environ. Sci.* – 2016. – Vol. 9. – P. 517–529.

90 Kraemer D., Sui J., McEnaney K., Zhao H., Jie Q., Ren Z.F., Chen G. High thermoelectric conversion efficiency of  $\text{MgAgSb}$ -based material with hot-pressed contacts // *Energy Environ. Sci.* – 2015. – Vol. 8. – P. 1299–1308.

- 91 Chang C., Wu M., He D., Pei Y., Wu C.F., Wu X., Yu H., Zhu F., Wang K., Chen Y. et.al. 3D charge and 2D phonon transports leading to high out-of-plane ZT in n-type SnSe crystals // *Science*. – 2018. – Vol. 360. P. 778–783.
- 92 Hu L., Wu H., Zhu T., Fu C., He J., Ying P., Zhao X. Tuning Multiscale Microstructures to Enhance Thermoelectric Performance of n-Type Bismuth-Telluride-Based Solid Solutions // *Adv. Energy Mater.* – 2015. – Vol. 5. Number of article 1500411.
- 93 Gao M.-R., Xu Y., Jiang J., Yu S.-H. Nanostructured metal chalcogenides: Synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices // *Chem. Soc. Rev.* – 2013. – Vol. 42. – P. 2986–3017.
- 94 Ding Z., Bux S.K., King D.J., Chang F.L., Chen T.-H., Huang S.-C., Kaner R.B. Lithium intercalation and exfoliation of layered bismuth selenide and bismuth telluride // *J. Mater. Chem.* – 2009. – Vol. 19. – P. 2588–2592.
- 95 Wu Y., Wadia C., Ma W., Sadtler B., Alivisatos P. Synthesis and Photovoltaic Application of Copper(I) Sulfide Nanocrystals // *Nano Lett.* – 2008. – Vol. 8. – P. 2551–2555.
- 96 Wang C., Zhang D., Xu L., Jiang Y., Dong F., Yang B., Yu K., Lin Q. A Simple Reducing Approach Using Amine To Give Dual Functional EuSe Nanocrystals and Morphological Tuning // *Angew. Chem. Int. Ed.* – 2011. – Vol. 50. – P. 7587–7591.
- 97 Shen H.B., Wang H.Z., Yuan H., Ma L., Li L.S. Size-, shape-, and assembly-controlled synthesis of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  nanocrystals via a non-injection phosphine-free colloidal method. // *Cryst. Eng. Comm.* – 2012. – Vol. 14. – P. 555–560.
- 98 Fu J., Song S., Zhang X., Cao F., Zhou L., Li X., Zhang H.  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$  nanoplates and nanoflowers: Synthesized by hydrothermal process and their enhanced thermoelectric properties // *Cryst. Eng. Comm.* – 2012. – Vol. 14. – P. 2159–2165.
- 99 Wu Z., Pan C., Yao Z., Zhao Q., Xie Y. Large-Scale Synthesis of Single-Crystal Double-Fold Snowflake  $\text{Cu}_2\text{S}$  Dendrites // *Cryst. Growth Des.* – 2006. – Vol. 6. – P. 1717–1719.
- 100 Wang X., Zhuang J., Peng Q., Li Y. A general strategy for nanocrystal synthesis // *Nat. Cell Biol.* – 2005. – Vol. 437. – P. 121–124.
- 101 Bilecka I., Niederberger M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis // *Nanoscale* – 2010. – Vol. 2. – P. 1358–1374.
- 102 Li B., Xie Y., Huang J., Liu Y., Qian Y. Sonochemical Synthesis of Nanocrystalline Copper Tellurides  $\text{Cu}_7\text{Te}_4$  and  $\text{Cu}_4\text{Te}_3$  at Room Temperature // *Chem. Mater.* – 2000. – Vol. 12. – P. 2614–2616.
- 103 She G., Zhang X., Shi W., Cai Y., Wang N., Liu P., Chen D. Template-Free Electrochemical Synthesis of Single-Crystal  $\text{CuTe}$  Nanoribbons. // *Cryst. Growth Des.* – 2008. – Vol. 8. – P. 1789–1791.
- 104 Lee K.-J., Song H., Lee Y.-I., Jung H., Zhang M., Choa Y.-H., Myung N.V. Synthesis of ultra-long hollow chalcogenide nanofibers. // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 9107–9109.

- 105 Ng C.H.B., Tan H., Fan W.Y. Formation of Ag<sub>2</sub>Se Nanotubes and Dendrite-like Structures from UV Irradiation of a CSe<sub>2</sub>/Ag Colloidal Solution // *Langmuir* – 2006. – Vol. 22. – P. 9712–9717.
- 106 Li Z., Yang H., Ding Y., Xiong Y., Xie Y. Solution-phase template approach for the synthesis of Cu<sub>2</sub>S nanoribbons // *Dalton Trans.* – 2005. – P. 149–151.
- 107 Zhao Y., Pan H., Lou Y., Qiu X., Zhu J., Burda C. Plasmonic Cu<sub>2-x</sub>S Nanocrystals: Optical and Structural Properties of Copper-Deficient Copper(I) Sulfides // *J. Am. Chem. Soc.* – 2009. – Vol. 131. – P. 4253–4261.
- 108 Ishembetov R.K., Yulaeva Y.K., Balapanov M.K., Sharipov T., Yakshibayev R. Electrophysical properties of nanostructured copper selenide (Cu<sub>1.9</sub>Li<sub>0.1</sub>Se) // *Perspektivnyye Materialy.* – 2011. – Vol. 12. – P. 55–59.
- 109 Yang D., Benton A., He J., Tang X. Novel synthesis recipes boosting thermoelectric study of A<sub>2</sub>Q (A = Cu, Ag; Q = S, Se, Te). // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2020. – Vol. 53. – Number of article 193001.
- 110 He Y., Zhang T., Shi X., Wei S.-H., Chen L. High thermoelectric performance in copper telluride. // *NPG Asia Mater.* – 2015. – Vol. 7. – P. e210.
- 111 Mott N.F., Davis E.A., Weiser K. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials. // *Phys. Today.* – 1972. – Vol. 25. – P. 55.
- 112 Shklovsky B.I., Efros A.A. Electronic Properties of Doped Semiconductors // Springer: New York, NY, USA. – 1984. – Vol. 45. – Number of Pages XII, 388.
- 113 Titov A., Yarmoshenko Y., Titova S., Krasavin L., Neumann M. Localization of charge carriers in materials with high polaron concentration. // *Phys. B Condens. Matter.* – 2003. – Vol. 328. – P. 108–110.
- 114 Yarmoshenko Y.M., Shkvarin A., Yablonskikh M.V., Merentsov A.I., Titov A. Localization of charge carriers in layered crystals Me<sub>x</sub>TiSe<sub>2</sub> (Me = Cr, Mn, Cu) studied by the resonant photoemission. // *J. Appl. Phys.* – 2013. – 114. Number of article 133704.
- 115 Wagner J.B., Wagner C. Investigations on Cuprous Sulfide. // *J. Chem. Phys.* – 1957. – Vol. 26. – P. 1602–1606.
- 116 Wagner J.B., Wagner C. Electrical Conductivity Measurements on Cuprous Halides. // *J. Chem. Phys.* – 1957. – Vol. 26. – P. 1597–1601.
- 117 Blakemore J.S. Solid State Physics, 2nd ed. // Saunders: Philadelphia, PA, USA. – 1974. – 506 p.
- 118 Yokota 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.
- 119 Ishikawa I., Miyatani S. Electronic and Ionic Conduction in Cu<sub>2-δ</sub>Se, Cu<sub>2-δ</sub>S and Cu<sub>2-δ</sub>(S,Se). // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1977. – Vol. 42. – P. 159–167.
- 120 Гафуров И.Г. Явления переноса и структурные особенности в суперионных сплавах Cu<sub>2-x</sub>Li<sub>x</sub>S (0.05x0.25): автореф. ... канд. дис. – Уфа, 1998. – 20 с.
- 121 Guan M.-J., Qiu P.-F., Song Q.-F., Yang J., Ren D.-D., Shi X., Chen L. Improved electrical transport properties and optimized thermoelectric figure of merit in lithium-doped copper sulfides. // *Rare Met.* – 2018. – Vol. 37. – P. 282–289.

122 Ишембетов Р.Х. Явления переноса в суперионных халькогенидах меди, замещенных серебром и литием: автореф. ... канд. физ. мат. наук: 01.04.14.– Уфа, 2006. – 20 с.

123 Peplinski Z., Brown D.B., Watt T., Hatfield W.E., Day P. Electrical properties of sodium copper sulfide ( $\text{Na}_3\text{Cu}_4\text{S}_4$ ), a mixed-valence one-dimensional metal. // *Inorg. Chem.* – 1982. – Vol. 21. – P. 1752–1755.

124 Ge Z.-H., Zhang B.-P., Chen Y.-X., Yu Z.-X., Liu Y., Li J.-F. Synthesis and transport property of  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  as a promising thermoelectric compound. // *Chem. Commun.* – 2011. – Vol. 47. – P. 12697–12699.

125 Zhang Y.-X., Feng J., Ge Z.-H. High thermoelectric performance realized in porous  $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  based composites by  $\text{Na}_2\text{S}$  addition. // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2019. – Vol. 107. – Number of article 104848.

126 Qiu P., Shi X., Chen L. Thermoelectric Properties of  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{X}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{and Te}$ ). In *Materials Aspect of Thermoelectricity*; Uher, C., Ed.; CRC Press: Boca Raton, FL, USA. – 2016. – 624 p.

127 Slack G. New Materials and Performance Limits for Thermoelectric Cooling. In *CRC Handbook of Thermoelectrics*; Pollock Industries, Inc. White River, VT, USA. – 1995. – P. 407–440.

128 He X., Zhu Y., Mo Y. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors. // *Nat. Commun.* – 2017. – Vol. 8. – Number of article 15893.

129 Donati C., Douglas J.F., Kob W., Plimpton S.J., Poole P., Glotzer S.C. Stringlike Cooperative Motion in a Supercooled Liquid. // *Phys. Rev. Lett.* – 1998. – Vol. 80. – P. 2338–2341.

130 Keys A.S., Hedges L.O., Garrahan J., Glotzer S.C., Chandler, D. Excitations are localized and relaxation is hierarchical in glass-forming liquids. // *Phys. Rev. X.* – 2011. – Vol. 1. – Number of article 021013.

131 Wakamura K. Interpretation of high ionic conduction in superionic conductors based on electronic and phonon properties. // *Solid State Ion.* – 2004. – Vol. 171. – P. 229–235.

132 Kikuchi H., Iyetomi H., Hasegawa A. Insight into the origin of superionic conductivity from electronic structure theory. // *J. Phys. Condens. Matter* – 1998. – Vol. 10. – P. 11439–11448.

133 Балапанов М.Х., Кутербеков К.А., Ишембетов Р.Х., Кубенова М.М. Новый термоэлектрический материал–  $\text{Li}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$  // Евразийский патент (ЕАПВ). (Москва, 2018. – №030605).

134 Meyer M., Jaenisch V., Maass P., Bunde A. Mixed Alkali Effect in Crystals of  $\beta$ - and  $\beta''$ -Alumina Structure. // *Phys. Rev. Lett.* – 1996. – Vol. 76. – P. 2338–2341.

135 Kadrgulov R.F., Yakshibaev R.A., Khasanov M.A. Phase Relations, Ionic Conductivity and Diffusion in the Alloys of  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Ag}_2\text{S}$  Mixed Conductors. // *Ionics.* – 2001. – Vol. 7. – P. 156–160.

136 Yakshibaev R.A., Balapanov M.K., Mukhamadeeva N.N., Akmanova G.R. Partial Conductivity of Cations of Different Kinds in the Alloys of  $\text{Cu}_2\text{X}-\text{Ag}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{Te}$ ) Mixed Conductors. // *Phys. Stat. Sol.* – 1989. – Vol. 112. – P. 97.

- 137 Балапанов М.Х. Влияние катионного замещения на явления переноса ионов в суперионных халькогенидах меди // Вестник Башкирского университета. – 2006. – Т. 2. – С. 33-36.
- 138 Balapanov M.K., Ishembetov R.K., Yakshibaev R.A. Soret effect and heat of silver atom transport in  $\text{Ag}_{(2-x)} + \delta\text{Cu}_x\text{Se}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.4$ ) superionic solid solutions. // *Inorg. Mater.* – 2006. – Vol. 42. – P. 705–707.
- 139 Yabuuchi N., Kubota K., Dahbi M., Komaba Sh. Research development on sodium-ion batteries (Review). // *Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 114. – P. 11636–11682.
- 140 Kulova T.L., Skundin A.M. From lithium-ion to sodium-ion batteries. *Electrochem. Power Eng.* – 2016. – Vol. 16. – P. 122–150.
- 141 Li L., Zheng Y., Zhang S., Yang J., Shao Z., Guo Z. Recent progress on sodium ion batteries: Potential high-performance anodes // *Energy Environ. Sci.* – 2018. – Vol. 11. – P. 2310–2340.
- 142 Yue J.-L., Sun Q., Fu Z.-W.  $\text{Cu}_2\text{Se}$  with facile synthesis as a cathode material for rechargeable sodium batteries // *Chem. Commun.* – 2013. – Vol. 49. – P. 5868–5870.
- 143 Kim J.-S., Kim D.-Y., Cho G.-B., Nam T.-H., Kim K.-W., Ryu H.-S., Ahn J.-H., Ahn H.-J. The electrochemical properties of copper sulfide as cathode material for rechargeable sodium cell at room temperature // *J. Power Sources* – 2009. – Vol. 189. – P. 864–868.
- 144 Emin D. Seebeck Effect. In *Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering* // Webster, J.G., Ed.; WILEY, Madison, WI, USA. – 2002. – P. 33.
- 145 Фистул В.И. Введение в физику полипроводников. – Высшая школа: Москва, Россия, 1984. – 352 с.
- 146 Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников // Наука: Москва, Россия. – 1977. – 672 с.
- 147 Ансельм А.И. Введение в теорию полупроводников. // Наука: Москва, Россия. – 1978. – 616 с.
- 148 Han C., Li Z., Dou S. Recent progress in thermoelectric materials // *Chin. Sci. Bull.* – 2014. – Vol. 59. – P. 2073–2091.
- 149 Liu W.-D., Yanga L., Chen Z.-G.  $\text{Cu}_2\text{Se}$  thermoelectrics: Property, methodology, and devices. // *Nano Today.* – 2020. – Vol. 35. – Number of article 100938.
- 150 Ma Z., Wei J., Song P., Zhang M., Yang L., Ma J., Liu W., Yang F., Wang X. Review of experimental approaches for improving ZT of thermoelectric materials // *Mater. Sci. Semicond. Process.* – 2021. – Vol. 121. – Number of article 105303.
- 151 Zhang Z., Zhao K., Wei T.-R., Qiu P., Chen L., Shi X.  $\text{Cu}_2\text{Se}$ -Based liquid-like thermoelectric materials: Looking back and stepping forward. // *Energy Environ. Sci.* – 2020. – Vol. 13. – P. 3307–3329.
- 152 Sun Y., Xi L., Yang J., Wu L., Shi X., Chen L., Snyder J., Yang J., Zhang W. The “electron crystal” behavior in copper chalcogenides  $\text{Cu}_2\text{X}$  ( $\text{X} = \text{Se}, \text{S}$ ). // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – P. 5098–5105.

153 Tang H., Sun F.-H., Dong J.-F., Zhuang H.-L., Pan Y., Li J.-F. Graphene network in copper sulfide leading to enhanced thermoelectric properties and thermal stability // *Nano Energy* – 2018. – Vol. 49. – P. 267–273.

154 Zhu Z., Zhang Y., Song H., Li X.-J. Enhancement of thermoelectric performance of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  by K doping. // *Appl. Phys. A* – 2018. – P. 124, 871.

155 Bulat L.P., Osvenskii V.B., Ivanov A.A., Sorokin A.I., Pshenay-Severin D.A., Bublik V.T., Tabachkova N.Y., Panchenko V.P., Lavrentev M.G. Experimental and theoretical study of the thermoelectric properties of copper selenide // *Semiconductors* 2017. – Vol. 51. – P. 854–857.

156 Bulat L.P., Ivanov A.A., Osvenskii V.B., Pshenay-Severin D.A., Sorokin A.I. Thermal conductivity of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  taking into account the influence of mobile copper ions // *Phys. Solid State* – 2017. – Vol. 59. – P. 2097–2102.

157 Kim H., Ballikaya S., Chi H., Ahn J.-P., Ahn K., Uher C., Kaviani M. Ultralow thermal conductivity of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  by atomic fluidity and structure distortion // *Acta Mater.* – 2015. – Vol. 86. – P. 247–253.

158 Tyagi K., Gahtori B., Bathula S., Jayasimhadri M., Singh N.K., Sharma S., Haranath D., Srivastava A., Dhar A. Enhanced thermoelectric performance of spark plasma sintered copper-deficient nanostructured copper selenide // *J. Phys. Chem. Solids* – 2015. – Vol. 81. – P. 100–105.

159 Byeon D., Sobota R., Delime-Codrin K., Choi S., Hirata K., Adachi M., Kiyama M., Matsuura T., Yamamoto Y., Matsunami M. et. al. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic  $\text{Cu}_2\text{Se}$ . // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol. 10. – P. 72.

160 Ballikaya S., Sertkol M., Oner Y., Bailey T.P., Uher C. Fracture structure and thermoelectric enhancement of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  with substitution of nanostructured  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2019. – Vol. 21. – P. 13569–13577.

161 Zhong B., Zhang Y., Li W., Chen Z., Cui J., Li W., Xie Y., Hao Q., He Q. High superionic conduction arising from aligned large lamellae and large figure of merit in bulk  $\text{Cu}_{1.94}\text{Al}_{0.02}\text{Se}$ . // *Appl. Phys. Lett.* – 2014. – Vol. 105. – Number of article 123902.

162 Zhao L., Islam S.M.K.N., Wang J., Cortie D., Wang X., Cheng Z., Wang J., Ye N., Dou S.X., Shi X., et. al. Significant enhancement of figure-of-merit in carbon-reinforced  $\text{Cu}_2\text{Se}$  nanocrystalline solids. // *Nano Energy* – 2017. – Vol. 41. – P. 164–171.

163 Zhao K., Zhu C., Qiu P., Blichfeld A.B., Eikeland E., Ren D., Iversen B.B., Xu F., Shi X., Chen L. High thermoelectric performance and low thermal conductivity in  $\text{Cu}_{2-y}\text{S}_{1/3}\text{Se}_{1/3}\text{Te}_{1/3}$  liquid-like materials with nanoscale mosaic structures. // *Nano Energy* – 2017. – Vol. 42. – P. 43–50.

164 Sirusi A.A., Ballikaya S., Chen J.H., Uher C., Ross J.H. Band ordering and dynamics of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Te}$  and  $\text{Cu}_{1.98}\text{Ag}_{0.2}\text{Te}$ . // *J. Phys. Chem.* – 2016. – Vol. 120. – P. 14549–14555.

165 Park D., Ju H., Oh T., Kim J. Fabrication of one-dimensional  $\text{Cu}_2\text{Te}/\text{Te}$  nanorod composites and their enhanced thermoelectric properties. // *Cryst. Eng. Comm.* – 2018. – Vol. 21. – P. 1555–1563.

166 Mukherjee S., Parasuraman R., Umarji A.M., Rogl G., Rogl P., Chattopadhyay K. Effect of Fe alloying on the thermoelectric performance of  $\text{Cu}_2\text{Te}$ . *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 817. – Number of article 152729.

167 Mukherjee S., Ghoshb S., Chattopadhyayac K. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in  $\text{Cu}_2\text{Te}$ – $\text{Ag}_2\text{Te}$  composites. // *J. Alloys Compd.* – 2020. – Vol. 848. – P. 156540.

168 Okasaki H. Deviation from the Einstein Relation in Average Crystals. II. Self-Diffusion of  $\text{Ag}^+$  Ions in  $-\text{Ag}_2\text{Te}$ . // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1977. – Vol. 43. – P. 213–221.

169 Zhao K., Liu K., Yue Z., Wang Y., Song Q., Li J., Guan M., Xu Q., Qiu P., Zhu H. et. al. Are  $\text{Cu}_2\text{Te}$ -Based Compounds Excellent Thermoelectric Materials // *Adv. Mater.* – 2019. – Vol. 31. – Number of article 1903480.

170 Gao J., Miao L., Lai H., Zhu S., Peng Y., Wang X., Koumoto K., Cai H. Thermoelectric Flexible Silver Selenide Films: Compositional and Length Optimization // *IScience* – 2020. – Vol. 23. – Number of article 100753.

171 Ding Y., Qiu Y., Cai K., Yao Q., Chen S., Chen L., He J. High performance n-type  $\text{Ag}_2\text{Se}$  film on nylon membrane for flexible thermoelectric power generator // *Nat. Commun.* – 2019. – Vol. 10. – P. 841.

172 Lim K.H., Wong K.W., Liu Y., Zhang Y., Cadavid D., Cabot A., Ng K.M. Critical role of nano-inclusions in silver selenide nanocomposites as a promising room temperature thermoelectric material // *J. Mater. Chem.* – 2019. – Vol. 7. – P. 2646–2652.

173 Perez-Taborda J.A., Caballero-Calero O., Vera-Londono L., Briones F., Martin-Gonzalez M. High Thermoelectric ZT in n-Type Silver Selenide films at Room // Temperature. *Adv. Energy Mater.* – 2018. – Vol. 8. – Number of article 1702024.

174 Chen J., Sun Q., Bao D., Liu T., Liu W.-D., Liu C., Tang J., Zhou D., Yang L., Chen Z.-G. Hierarchical Structures Advance Thermoelectric Properties of Porous n-type  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – Vol. 12. – P. 51523–51529.

175 Zhou W.-X., Wu D., Xie G., Chen K.-Q., Zhang G.  $\text{Ag}_2\text{S}$ : A Ductile Thermoelectric Material with High ZT. // *ACS Omega* – 2020. – Vol. 5. – P. 5796–5804.

176 Tarachand C., Sharma V., Ganesan V., Okram G.S. Thermoelectric properties of  $\text{CuS}/\text{Ag}_2\text{S}$  nanocomposites synthesized by modified polyol method. In *DAE Solid State Physics Symposium*; AIP Publishing LLC: Odisha, India. – 2016. – Vol. 1731. – Number of article 110024.

177 Wang T., Chen H.-Y., Qiu P.-F., Shi X., Chen L.-D. Thermoelectric properties of  $\text{Ag}_2\text{S}$  superionic conductor with intrinsically low lattice thermal conductivity. // *Acta Phys. Sin.* – 2019. – Vol. 68. – Number of article 090201.

178 Kim G., Byeon D., Singh S., Hirata K., Choi S., Matsunami M., Takeuchi T. Mixed-phase effect of a high Seebeck coefficient and low electrical resistivity in  $\text{Ag}_2\text{S}$  // *J. Phys. D Appl. Phys.* – 2021. – Vol. 54. – Number of article 115503.

179 Wu R., Li Z., Li Y., You L., Luo P., Yang J., Luo J. Synergistic optimization of thermoelectric performance in p-type  $\text{Ag}_2\text{Te}$  through Cu substitution. *J. Mater.* – 2019. – Vol. 5. – P. 489–495.

180 Gao J., Miao L., Liu C., Wang X., Peng Y., Wei X., Zhou J., Chen Y., Hashimoto R., Asaka T. et. al. A novel glass-fiber-aided cold-press method for fabrication of n-type  $\text{Ag}_2\text{Te}$  nanowires thermoelectric film on flexible copy-paper substrate. // *J. Mater. Chem. A*. – 2017. – Vol. 5. – P. 24740–24748.

181 Zhu H., Luo J., Zhao H., Liang J. Enhanced thermoelectric properties of p-type  $\text{Ag}_2\text{Te}$  by Cu substitution. // *J. Mater. Chem. A* – 2015. – Vol. 3. – P. 10303–10308.

182 Lee S., Shin H.S., Song J.Y., Jung M.-H. Thermoelectric Properties of a Single Crystalline  $\text{Ag}_2\text{Te}$  Nanowire. // *J. Nanomater.* – 2017. – Number of article 4308968.

183 Zhu T., Bai H., Zhang J., Tan G., Yan Y., Liu W., Su X., Wu J., Zhang Q., Tang X. Realizing High Thermoelectric Performance in Sb-Doped  $\text{Ag}_2\text{Te}$  Compounds with a Low-Temperature Monoclinic Structure. // *ACS Appl. Mater. Interfaces* – 2020. – Vol. 12. – P. 39425–39433.

184 Hu Q., Zhu Z., Zhang Y., Li X.-J., Song H., Zhang Y. Remarkably high thermoelectric performance of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Li}_x\text{Se}$  bulks with nanopores. // *J. Mater. Chem. A* 2018. – Vol. 6. – P. 23417–23424.

185 Ioffe, A.F. *Physics of Semiconductors*; Academic Press: New York, NY, USA, 1960.

186 Qin Y., Yang L., Wei J., Yang S., Zhang M., Wang X., Yang F. Doping Effect on  $\text{Cu}_2\text{Se}$  Thermoelectric Performance: A Review. // *Materials* – 2020. – Vol. 13. – P. 5704.

187 Qiu P., Zhu Y., Qin Y., Shi X., Chen L. Electrical and thermal transports of binary copper sulfides  $\text{Cu}_x\text{S}$  with x from 1.8 to 1.96. // *APL Mater.* – 2016. – Vol. 4. – Number of article 104805.

188 Бикулова Н.Н. Кристаллическая структура, динамика решетки и перенос ионов в суперионных проводниках на основе халькогенидов меди и серебра // Диссертация канд. физ.-мат. наук., Башкирский государственный университет, Уфа, Россия. – 2005. – 47 с.

189 Cadoff I.B., Miller E. *Thermoelectric Materials and Devices*; Reinhold: New York, NY, USA. – 1960. – 344 с.

190 May A., Fleurial J.-P., Snyder J. Thermoelectric performance of lanthanum telluride produced via mechanical alloying. // *Phys. Rev. B* – 2008. – Vol. 78. – Number of article 125205.

191 Wu Y., Chen Z., Nan P., Xiong F., Lin S., Zhang X., Chen Y., Chen L., Ge B., Pei Y. Lattice Strain Advances Thermoelectrics. // *Joule* – 2019. – Vol. 3. – P. 1276–1288.

192 Liu H., Yang J., Shi X., Danilkin S.A., Yu D., Wang C., Zhang W., Chen L. Reduction of thermal conductivity by low energy multi-Einstein optic modes. // *J. Mater.* – 2016. – Vol. 2. – P. 187–195.

193 Bouyrie Y., Candolfi C., Pailhès S., Koza M., Malaman B., Dauscher A., Tobola J., Boisron O., Saviot L., Lenoir B. From crystal to glass-like thermal conductivity in crystalline minerals. // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 19751–19758.

- 194 Danilkin S.A., Skomorokhov A.N., Hoser A., Fuess H., Rajevac V., Bickulova N.N. Crystal Structure and Lattice Dynamics of Superionic Copper Selenide  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . // *J. Alloys Compd.* – 2004. – Vol. 35. – P. 57–61.
- 195 Dutta M., Samanta M., Ghosh T., Voneshen D.J., Biswas K. Evidence of Highly Anharmonic Soft Lattice Vibrations in a Zintl Rattler. *Angew. // Chem. Int. Ed.* – 2021. – Vol. 60. – P. 4259–4265.
- 196 Liu H., Yuan X., Lu P., Shi X., Xu F., He Y., Tang Y., Bai S., Zhang W., Chen L., et. al. Ultrahigh Thermoelectric Performance by Electron and Phonon Critical Scattering in  $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ . // *Adv. Mater.* – 2013. – Vol. 25. – P. 6607–6612.
- 197 Kang S.D., A Danilkin S., Aydemir U., Avdeev M., Studer A., Snyder G.J. Apparent critical phenomena in the superionic phase transition of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . // *New J. Phys.* – 2016. – Vol. 18. – Number of article 013024.
- 198 Chen H., Yue Z., Ren D., Zeng H., Wei T., Zhao K., Yang R., Qiu P., Chen L., Shi X. Thermal Conductivity during Phase Transitions. *Adv. Mater.* – 2018. – Vol. 31. – Number of article e1806518.
- 199 Vasilevskiy D., Keshavarz M.K., Simard J.-M., Masut R.A., Turenne S., Snyder G.J. Assessing the Thermal Conductivity of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Alloys Undergoing a Phase Transition via the Simultaneous Measurement of Thermoelectric Parameters by a Harman-Based Setup. // *J. Electron. Mater.* – 2018. – Vol. 47. – P. 3314–3319.
- 200 Vasilevskiy D., Masut R.A., Turenne S. A Phenomenological Model of Unconventional Heat Transport Induced by Phase Transition in  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . // *J. Electron. Mater.* – 2019. – Vol. 48. – P. 1883–1888.
- 201 Cheng Y., Yang J., Jiang Q., He D., He J., Luo Y., Zhang D., Zhou Z., Ren Y., Xin J. New insight into InSb-based thermoelectric materials: From a divorced eutectic design to a remarkably high thermoelectric performance. // *J. Mater. Chem. A.* – 2017. – Vol. 5. – P. 5163–5366.
- 202 Brown D.R., Day T., Borup K., Christensen S., Iversen B., Snyder J. Phase transition enhanced thermoelectric figure-of-merit in copper chalcogenides. // *APL Mater.* – 2013. – Vol. 1. – Number of article 052107.
- 203 Agne M.T., Hanus R., Snyder G.J. Minimum thermal conductivity in the context of diffuson-mediated thermal transport. // *Energy Environ. Sci.* – 2018. – Vol. 11. – P. 609–616.
- 204 Matthias Agne T., Voorhees P.W., Snyder G.J. Phase transformation contributions to heat capacity and impact on thermal diffusivity, thermal conductivity, and thermoelectric performance. // *Adv. Mater.* – 2019. – Vol. 31. – Number of article 1902980.
- 205 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 and Taimuratova L.U. 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. – Vol. 28. –P. 4311–4319.
- 206 Grønvold F., Westrum E.F. Thermodynamics of copper sulfides I. Heat capacity and thermodynamic properties of copper(I) sulfide,  $\text{Cu}_2\text{S}$ , from 5 to 950 K. *J. Chem. Thermodyn.* – 1987. – Vol. 19. – P. 1183–1198.

- 207 Qiu P., Agne M.T., Liu Y., Zhu Y., Chen H., Mao T., Yang J., Zhang W., Haile S.M., Zeier W.G. et. al. Suppression of atom motion and metal deposition in mixed ionic electronic conductors. // *Nat. Commun.* – 2018. – Vol. 9. – P. 1–8.
- 208 Yokota I. On the Electrical Conductivity of Cuprous Sulfide: A Diffusion Theory. // *J. Phys. Soc. Jpn.* – 1953. – Vol. 8. – P. 595–602.
- 209 Korte C., Janek J. Nonosothermal transport properties of  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>+ $\delta$ S: Partial thermopowers of electrons and ions, the Soret effect and heats of transport. // *J. Phys. Chem. Solids* – 1997. – Vol. 58. – P. 623–637.
- 210 Васильев Е.К., Нахмансон М.М. Качественный рентгенофазовый анализ. – Новосибирск: Наука, 1986. – 195 с.
- 211 Рид С., Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии / пер. с англ. – М.: Техносфера. – 2008. – 232 с.
- 212 Емелина А.Л. Дифференциальная сканирующая калориметрия. – М.: Изд. МГУ, 2009. – 42 с.
- 213 Козловский А.Л., Гладких Т. Ю., Здоровец М.В. Радиационные дефекты в нитриде алюминия при облучении низкоэнергетичными ионами С<sup>2+</sup> // *Химия высоких энергий.* – 2019. – Т. 53, №2. – С. 135-139
- 214 Балапанов М.Х., Ишембетов Р.Х., Кутербеков К.А., Кубенова М.М., Даниленко В.Н., Назаров К.С., Якшибаев Р.А. Термоэлектрические и тепловые свойства суперионных сплавов Ag<sub>x</sub>Cu<sub>2-x</sub>Se (x=0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25) // *Письма о материалах.* 2016. Т.6. №4. С.360-365.
- 215 Momida H., Yamashita T. and Oguchi T. J. First-Principles Prediction of Structures and Properties in Crystals // *Phys. Soc. Jpn.* – 2014. – Vol. 83. – P. 124–713.
- 216 Юлаева Ю.Х. Тепловые и электрические свойства суперионных халькогенидов меди, серебра и лития //: автореферат. ... канд. физ.-мат. наук. – Уфа, 2012. – 20 с.
- 217 Okamoto K., Kawai Sh. Electrical Conduction and Phase Transition of Copper Sulfides // *Japan Journal of Applied Physics.* – 1973. – Vol. 12. – P. 1130-1138.
- 218 М.Х. Балапанов, Р. Х.Ишембетов, А.М.Кабышев, М.М. Кубенова, К.А. Кутербеков, Ю.Х. Юлаева, Р.А. Якшибаев Влияние допирования натрием на электронную проводимость и коэффициент электронной термо-эдс сульфида меди// *Вестник Башкирского университета.* – 2019. – Т. 24. – №4 С. 823-829.
- 219 Сорокин Г. П., Параденко А. П. Электрические свойства CuS. // *Известия вузов. Физика (СССР).* – 1966. – Т. 5. – С. 91–95.
- 220 Guastavino F., Luquet H., Bougnot J. and Savelli M. Electrical properties of high digenite  $\alpha$ -Cu<sub>2-y</sub>S (0 < y < 0.27) // *J. Phys. Chem. Sol.* – 1975. – Vol. 36. P. 621–622.
- 221 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.

222 Marshall R., Mitra S. S. Optical Properties of Cuprous Sulfide // Journal of Applied Physics. – 1965. – Vol. 36. – P. 3882–3883.

223 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.

224 Кубенова М.М., Балапанов М.Х., Ишембетов Р.Х., Кутербекоев К.А., Кабышев А.М., Бекмырза К.Ж., Палымбетов Р.Ш. Исследование теплопроводности сплавов  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x-y}\text{S}$  // Сборник: Современные проблемы физики. Межвузовский сборник научных статей, посвященный 100-летию открытия Уфимского Физического института. Уфа. – 2019. – С. 139-141.

225 Kadrgulov R.F., Yakshibaev R.A., Khasanov M.A. Phase Relations, Ionic Conductivity and Diffusion in the Alloys of  $\text{Cu}_2\text{S}$  and  $\text{Ag}_2\text{S}$  Mixed Conductors // Solid State Ionics. – 2001. – Vol. 7. – P. 156-160.