УДК 544.034

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2019.4.10

ВЛИЯНИЕ ДОПИРОВАНИЯ НАТРИЕМ НА ЭЛЕКТРОННУЮ ПРОВОДИМОСТЬ И КОЭФФИЦИЕНТ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕРМО-ЭДС СУЛЬФИДА МЕДИ

© М. Х. Балапанов^{1*}, Р. Х. Ишембетов¹, А. М. Кабышев², М. М. Кубенова²,
К. А. Кутербеков², Ю. Х. Юлаева¹, Р. А. Якшибаев¹

¹Башкирский государственный университет
Россия, Республика Башкортостан, 450076 г. Уфа, ул. Заки Валиди 32.

²Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева
Республика Казахстан, 010008 г. Астана, ул. Мирзояна, 2.

Тел.: +7 (347) 272 59 04.

*Email: BalapanovMK@mail.ru

В работе исследовано влияние допирования натрием на перенос заряда и теплоты в сульфиде меди. Образцы были получены реакцией обмена в расплаве смеси гидрооксидов натрия и калия. Рентгенофазовый анализ показал, что при 20°C образцы $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$, $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$, $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ представляют собой смесь фаз: моноклинного джарлеита $\text{Cu}_{1.93}\text{S}$, ромбоэдрического дигенита Cu_9S_5 и гексагонального Na_2S_2 . Размеры кристаллитов, полученные из анализа рентгеновских линий, составляют 32–67, 41–96 и 15–37 нм для образцов $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$, $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ и $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ соответственно. В интервале 100–160°C все образцы проявляют полупроводниковый дырочный характер проводимости с энергией активации 0.15 ± 0.01 эВ. Рост содержания натрия приводит к снижению проводимости, повышению коэффициента термо-ЭДС, уменьшению теплопроводности и к возрастанию термоэлектрической эффективности. Электрические свойства при температурах 20–300°C определяются фазами сульфида меди, включения из Na_2S_2 играют роль диэлектрика.

Ключевые слова: сульфид меди, термоэлектрические материалы, электронная проводимость, коэффициент Зеебека.

1. Введение

Сульфид меди $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ давно известен как смешанный электронно-ионный проводник [1–3]. В последнее время к нему наблюдается повышенный интерес в связи с перспективностью применения в термоэлектрических устройствах [4–5].

Медь и сера образуют несколько соединений, наиболее известными среди которых являются халькоцит, джарлеит и дигенит [6]. Ниже 104°C халькоцит $\gamma\text{-Cu}_2\text{S}$ описывается моноклинной пространственной группой P21/c с элементарной ячейкой, содержащей 48 формульных единиц Cu_2S [7]. Между 104 и 435°C халькоцит $\beta\text{-Cu}_2\text{S}$ является гексагональным с пространственной группой P63/mmc. Выше 435°C высокотемпературный халькоцит $\alpha\text{-Cu}_2\text{S}$ переходит в кубическую плотноупакованную структуру дигенита Fm3m [6–8].

Джарлеит ($\text{Cu}_{1.965}\text{S} \div \text{Cu}_{1.934}\text{S}$) имеет моноклинную решетку (пространственная группа P21/n) и стабилен до $93 \pm 2^\circ\text{C}$ [7], затем обратимо распадается на гексагональный халькоцит $\text{Cu}_{1.988}\text{S}$ и гексагональный дигенит $\text{Cu}_{1.84}\text{S}$ [9].

Дигенит (Cu_9S_5) существует в двух формах: низкотемпературная фаза (ниже 91°C) и высокотемпературная кубическая форма с пространственной группой Fm3m (выше 91°C) [10]. Согласно Розебуму [9] содержание меди в дигените растет с температурой и достигает состава Cu_2S при 435°C .

Электронная проводимость сульфида меди обусловлена дырками, возникающими при ионизации нестехиометрических вакансий в подрешетке

меди, поэтому величина электронной проводимости σ_e сильно зависит от нестехиометрии состава δ . Согласно К. Окамото и Ш. Каваи [2] проводимость $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ растет от 0.07 до $2400 \text{ См}\cdot\text{см}^{-1}$ с увеличением отклонения от стехиометрического состава с $\delta = 0$ до $\delta = 0.2$.

Оптическая ширина запрещенной зоны $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, вычисленная из коэффициента поглощения, равняется 2.3 эВ при 300 К [11]. Оптическая ширина запрещенной зоны низкотемпературной фазы Cu_2S равна 1.21 эВ при 300 К и 1.26 эВ при 80 К [12], авторы указывают на не прямой оптический переход.

Известны работы по легированию сульфида меди другими элементами с целью повышения термоэлектрических характеристик. Высокое значение $ZT = 1.4$ при 500°C было недавно получено Ge *et al.* [13] для $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, легированного 3% In_2S_3 . В [14–17] сообщается о влиянии на термоэлектрические свойства сульфида меди допирования литием и калием.

Влияние допирования натрием на явления переноса в сульфиде меди исследовалось в работах [18–21]. В работе Ge *et al.* [18] описаны термоэлектрические свойства легированного натрием нанопорошка сульфида меди $\text{Na}_x\text{Cu}_9\text{S}_5$ ($x = 0, 0.025, 0.05, 0.15, 0.25$) и показано, что натрий растворяется в структуре нестехиометрического сульфида меди так, что при комнатной температуре согласно рентгенофазовому анализу не отмечено присутствия других фаз, кроме обычного сульфида меди.

В нашей недавней работе [19] описаны ионная и электронная составляющие проводимости и коэффициента термо-ЭДС в составах $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ ($x = 0.05, 0.1, 0.15, 0.2$). В отличие от работы Ge *et al.* [18] с малым содержанием натрия, в работах [20–21] для составов $\text{Na}_{0.05}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$, $\text{Na}_{0.075}\text{Cu}_{1.925}\text{S}$, $\text{Na}_{0.1}\text{Cu}_{1.9}\text{S}$, $\text{Na}_{0.125}\text{Cu}_{1.75}\text{S}$, $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$, $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$, $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$, полученных реакцией обмена в среде смеси расплавов КОН и NaOH, при комнатной температуре наблюдалось гетерофазное состояние, включающее фазу $\text{Na}_2\text{Cu}_4\text{S}_3$ с квазиодномерной кристаллической структурой наряду с обычными низкотемпературными фазами сульфида меди.

В данной работе нами исследуется допирование сульфида меди натрием в концентрациях, превышающих ширину его области гомогенности, чтобы оценить влияние этого химического фактора на транспортные свойства материала.

2. Методика эксперимента

Образцы $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$, $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$, $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ были синтезированы в среде расплава смеси гидроксидов NaOH и КОН при температуре около 165°C . Все реагенты (CuCl , NaCl , $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) закладывались в нагретый тефлоновый реактор одновременно. После закладки реактивов время выдержки составляло 8 ч. Полученный в виде осадка продукт трижды промывали дистиллированной нагретой водой, затем чистым этанолом. Размеры частиц полученного порошка были в пределах 15–100 нм.

Рентгенофазовый анализ образцов проводился на дифрактометре D8 ADVANCE ECO (Bruker, Германия) на излучении $\text{Cu K}\alpha$. Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовалось программное обеспечение Bruker AXSDIFFRAC.EVA v.4.2 и международная база данных ICDD PDF-2.

Для измерений транспортных характеристик из порошка были спрессованы таблетки в виде параллелепипедов размерами $2 \times 5 \times 20$ мм под давлением 3–5 т/см². Отжиг таблеток производился в среде аргона при 500°C в течение 8 ч.

Электронная проводимость измерялась на постоянном токе четырехзондовым методом при двух направлениях тока для исключения вклада термо-ЭДС. Коэффициент электронной термо-ЭДС измеряли в отсутствие тока через образец по методике, описанной в работе [22]. Погрешность измерений не превышала 4–5%. Теплопроводность измерялась методом сравнения с эталоном, которым служила пластинка кварца.

3. Результаты эксперимента и их обсуждение

3.1. Фазовый анализ и электронная микроскопия

Рентгенофазовый анализ образцов при комнатной температуре (рис. 1) показал, что они состоят из нескольких фаз: моноклинного джарлеита $\text{Cu}_{1.93}\text{S}$ (пространственная группа P21/n(14)), ромбоэдрического дигенита Cu_9S_5 (R-3m) и гексагонального дисульфида натрия Na_2S_2 (P-62m). Структура фазы, которую мы идентифицировали как Na_2S_2 – гексагональная с пространственной группой P-62m и параметрами $a = 7.70983 \text{ \AA}$, $c = 5.37814 \text{ \AA}$. Это удовлетворительно согласуется с данными рентгеновского анализа Förrpl *et al.* для $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2$ Н [23] и с первопринципными расчетами Н. Momida *et al.* [24].

Анализ формы и ширины рентгеновских линий дает размеры блоков в диапазонах 32–67, 41–96 и 15–37 нм для образцов $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$, $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$, и $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ соответственно.

3.2. Электронная проводимость

На рис. 2а представлены температурные зависимости проводимости образцов $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$; $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$; $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ в интервале температур 20–440 $^\circ\text{C}$ в координатах $\ln\sigma$ (T). Как видно из графиков, проводимость уменьшается с ростом содержания натрия. По данным первопринципных расчетов Momida *et al.* [24], фаза Na_2S_2 является диэлектриком, поэтому проводящие свойства сплавов, скорее всего, определяются кристаллитами джарлеита и дигенита, а присутствие между ними диэлектрических кристаллитов Na_2S_2 должно приводить к уменьшению проводимости.

Рис. 1. Дифрактограммы образцов при комнатной температуре:
1 – $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$; 2 – $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$; 3 – $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$.

Рис. 2. Температурные зависимости электронной проводимости (а) и теплопроводности (б) образцов $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$; $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$; $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$.

Для участков с полупроводниковым характером проводимости на рис. 2а были определены энергии активации проводимости образцов, представленные в табл.

Таблица

Энергии активации проводимости

Образец	Интервал температур, °C	E_a , эВ
$\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$	100–160	0.15 ± 0.01
$\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$	97–165	0.14 ± 0.01
$\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$	100–300	0.15 ± 0.01

В интервале температур 100–160°C, в котором определена энергия активации электронной проводимости образцов $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$, $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$, входящая в состав образцов фаза дигенита $\text{Cu}_{1.8}\text{S}$, должна иметь кубическую решетку (переход происходит выше 91°C), фаза джарлента $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ выше 93°C распадается на гексагональный халькоцит $\text{Cu}_{1.98}\text{S}$ и гексагональный дигенит $\text{Cu}_{1.84}\text{S}$ [9].

Как видно из табл. 1, во всех трех образцах энергия активации составляет около 0.15 эВ. Для низкотемпературной фазы сульфида меди (джарлента $\text{Cu}_{1.92}\text{S}$) в работе Сорокина и Параденко [25] получена энергия активации 0.09 эВ. 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.

По оценке из температурной зависимости проводимости Guastavino *et al.* [26] получили ширину запрещенной зоны в кубической фазе Cu_2S приблизительно в 0.5 эВ. Данные Guastavino *et al.* [26] и наши результаты по энергии активации проводимости намного ниже значений ширины запрещенной зоны, полученным из оптических измерений Йоко-ты [11] и Маршалла [12], что, видимо, связано с

непрямым характером оптических переходов в сульфиде меди.

Результаты компьютерного моделирования [27] вообще дают отсутствие запрещенной зоны для кубической $\text{Fm}3m$ фазы сульфида меди. Но для искаженной структуры антифлюорита (с формулой Cu_8S_4) по расчетам [27] получается ширина запрещенной зоны в 0.2 эВ. Для низкотемпературной моноклинной фазы халькоцита с элементарной ячейкой, содержащей 48 формульных единиц Cu_2S , Лукашевым с соавт. [27] получили ширину запрещенной зоны 0.01 эВ. Для кубической сверхъядки $\text{Cu}_{64}\text{S}_{32}$ расчеты [27] дают ширину запрещенной зоны 0.1 эВ.

Таким образом, полученная нами энергия активации проводимости 0.15 эВ может складываться как усредненный по двум фазам результат (для фазы джарлента 0.09 эВ, как у Сорокина и Параденко, и для кубической фазы дигенита 0.5 эВ по данным [26]). 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 [28].

3.3. Теплопроводность

На рис. 2б представлены температурные зависимости теплопроводности k образцов $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$, $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$, $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$. 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.

Рис. 3 Температурные зависимости коэффициента электронной термо-ЭДС (а) и термоэлектрической добротности (б) образцов $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$; $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$; $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$.

3.4. Термоэлектрические свойства

На рис. 3а представлены зависимости коэффициента электронной термо-ЭДС образцов $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$; $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$; $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$. Согласно наблюдаемому знаку коэффициента термо-э.д.с., все образцы имеют дырочный тип проводимости. Образцы $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$ и $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$ до 300°C имеют низкие значения коэффициента электронной термо-ЭДС, ниже 0.1 мВ/К. Для всех образцов наблюдается резкий рост коэффициента термо-ЭДС после 250°C.

К росту коэффициента термо-ЭДС может приводить энергетическая зависимость прозрачности дополнительных барьеров для носителей тока, возникающих из-за присутствия включений диэлектрической фазы (Na_2S_2), содержание которой пропорционально концентрации натрия в образце.

Выше 350°C у всех образцов резко снижается проводимость, скачком повышается термо-ЭДС – возможно происходит сплавление отдельных фаз с образованием новой фазы на базе кубической модификации сульфида меди (халькоцита), для которой характерна низкая электронная проводимость на уровне единиц См/см.

По результатам измерений кинетических параметров были определены значения безразмерной термоэлектрической добротности $ZT = \sigma_e \alpha_e^2 T / k$, представленные на рис. 3б. За исключением образца $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$, наблюдаются низкие значения ZT , ниже, чем в чистом сульфиде меди, что можно объяснить неудачным количественным соотношением присутствующих в образцах фаз. Для образца $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ наблюдается высокое значение $ZT = 0.84$ при 358°C.

Выводы

Полученные образцы при комнатной температуре представляют собой композит из смеси фаз халькоцита Cu_2S , дигенита Cu_9S_5 и дисульфида натрия Na_2S_2 . Размеры кристаллитов различных фаз

лежат в диапазонах 32–67, 41–96 и 15–37 нм для образцов $\text{Na}_{0.3}\text{Cu}_{1.6}\text{S}$, $\text{Na}_{0.35}\text{Cu}_{1.5}\text{S}$, и $\text{Na}_{0.4}\text{Cu}_{1.55}\text{S}$ соответственно. Поскольку дисульфид натрия является диэлектриком, электрические свойства образцов определяются кристаллитами халькоцита и дигенита. Присутствие нанокристаллов Na_2S_2 оказывает влияние на электрические свойства образцов в целом, а также, по нашему мнению, может влиять и на протекание процессов переноса внутри фаз халькоцита и дигенита, что следует из сравнения с результатами, полученными для чистого сульфида меди. Рост содержания натрия приводит к снижению проводимости, повышению коэффициента термо-ЭДС, уменьшению теплопроводности и к возрастанию термоэлектрической эффективности.

ЛИТЕРАТУРА

- Hirahara E. The Physical Properties of Cuprous Sulfides-Semiconductors // J. Phys. Soc. Jpn. 1951. Vol. 6. Pp. 422–427.
- Okamoto K. and Kawai Sh. Electrical Conduction and Phase Transition of Copper Sulfides // Japan. Journal of Applied Physics. 1973. Vol. 12. No 8. Pp. 1130–1138.
- Yakshibaev R. A., Balapanov M. K., Konev V. N. Ionic conductivity and diffusion in superionic conductor Cu_2S // Fizika Tverdogo Tela (USSR) 1986. V. 28. Pp. 1566–1568.
- Tang Y. Q., Ge Z. H. and Feng J. Synthesis and Thermoelectric Properties of Copper Sulfides via Solution Phase Methods and Spark Plasma Sintering // Crystals. 2017. Vol. 7. No. 141. Pp. 1–10.
- Zheng L. J., Zhang B. P., Li H. Z., Pei J., Yu J.-B. Cu_xS superionic compounds: Electronic structure and thermoelectric performance enhancement // Alloys and Compounds. 2017. Vol. 722. Pp. 17–24.
- Иванов-Шниц А., Мулин И. Ионика твердого тела. Т. 2. СПб.: изд-во СПбГУ, 2009. 1000 с.
- Evans H. T. The crystal structures of low chalcocite and djurleite // Zeitschrift für Krist. 1979. Vol. 150. Pp. 299–320.
- Chakrabarti D. J., Laughlin D. E. The Cu-S (Copper-Sulfur) system // J. Phase Equilibria. 1983. Vol. 4(3). Pp. 254–271.
- 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 Pp. 641–672.
- Will G., Hinze E. and 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. Pp. 591–598.

11. 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. Pp. 2213–2223.
12. Marshall R. and Mitra S. S. Optical Properties of Cuprous Sulfide // Journal of Applied Physics. 1965. Vol. 36. Pp. 3882–3883.
13. Ge Z.-H., Chong X., Feng D., Zhang Y.-X., Qiu Y., Xie L., Guan P.-W., Feng J., He J. Achieving an excellent thermoelectric performance in nanostructured copper sulfide bulk via a fast doping strategy // Mat. Today Phys. 2019. Vol. 8. Pp. 71–77.
14. Guan M. J., Qiu P. F., Song Q. F., Yang J., Ren D. D., Shi X., Chen L.-D. Improved electrical transport properties and optimized thermoelectric figure of merit in lithium-doped copper sulfides // Rare Met. 2018. Vol. 37. Pp. 282–289.
15. Balapanov M. Kh., Ishembetov R. Kh., Kuterbekov K. A., Nurakhmetov T. N., Urazaeva E. K., Yakshibaev R. A. 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. No 9. Pp. 930–933.
16. Ishembetov R. Kh., Balapanov M. K., Yulaeva Y. K. Electronic Peltier effect in $\text{Li}_x\text{Cu}_{(2-x)-\delta}\text{S}$ // Rus. J. Electrochem. 2011. Vol. 47. Pp. 416–419.
17. Li X. Y., Hu C. G., Kang X. L., Len Q., Xi Y., Zhang K. Y., Liu H. Introducing kalium into copper sulfide for the enhancement of thermoelectric properties // J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1(44) P. 13721.
18. Ge Z. H., Liu X., Feng D., Lin J., He J. High-Performance Thermoelectricity in Nanostructured Earth-Abundant Copper Sulfides Bulk Materials // Adv. En. Mat. 2016. Vol. 6. P. 1600607.
19. Balapanov M. Kh., Ishembetov R. Kh., Kuterbekov K. A., Kubenova M. M., Almukhametov R. F., and 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. Pp. 1349–1356.
20. Balapanov M. Kh., Kubenova M. M., Kuterbekov K. A., Kozlovskiy A., Nurakov S. N., Ishembetov R. Kh., Yakshibaev R. A. Phase analysis, thermal and thermoelectric properties of nanocrystalline $\text{Na}_{0.15}\text{Cu}_{1.85}\text{S}$, $\text{Na}_{0.17}\text{Cu}_{1.80}\text{S}$, $\text{Na}_{0.20}\text{Cu}_{1.77}\text{S}$ alloys // Eurasian J. Phys. and Func. Mat. 2018. Vol. 2. Pp. 231–241.
21. Kubenova M. M., Kuterbekov K. A., Abseitov E. T., Kabyshev A. M., Kozlovskiy A., Nurakov S. N., Ishembetov R. Kh. and Balapanov M. Kh. 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. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 447. P. 012031.
22. Wagner C. The Thermoelectric Power of Cells with Ionic Compounds Involving Ionic and Electronic Conduction // Progr. in Sol. Chem. Phys. 1972. Vol. 7. Pp. 1–37.
23. Föppl H., Busmann E., Frorath F.-K. Die Kristallstrukturen von $\alpha\text{-Na}_2\text{S}_2$ und K_2S_2 , $\beta\text{-Na}_2\text{S}_2$ und Na_2Se_2 // Zeit. anorg. Chem. 2004. Vol. 314. No 1–2. Pp. 12–20.
24. Momida H., Yamashita T. and Oguchi T. First-Principles Study on Structural and Electronic Properties of $\alpha\text{-S}$ and Na-S Crystals // J. Phys. Soc. Jpn. 2014. Vol. 83. P. 124–713.
25. Sorokin G. P. and Paradenko A. P. Electrical properties of Cu_2S // Izvestiya Vuzov. Fizika (USSR). 1966. No 5. Pp. 91–95.
26. Guastavino F., Luquet H., Bougnot J. and Savelli M. Electrical properties of high digenite $\alpha\text{-Cu}_{2-y}\text{S}$ ($0 < y < 0.27$) // J. Phys. Chem. Sol. 1975. Vol. 36. Pp. 621–622.
27. Lukashev P., Lambrecht W. R. L., Kotani T., van Schilfgaarde M. Electronic and crystal structure of Cu_{2-x}S : full-potential electronic structure calculations // Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. No 19. P. 195–202.
28. Kashida S., Shimosaka W., Mori M., Yoshimura D. Valence band photoemission study of the copper chalcogenide compounds, Cu_2S , Cu_2Se and Cu_2Te // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. Vol. 64. Pp. 2357–2363.

Поступила в редакцию 07.10.2019 г.

INFLUENCE OF SODIUM DOPING ON ELECTRON CONDUCTIVITY AND ELECTRONIC SEEBECK COEFFICIENT OF COPPER SULFIDE

© M. Kh. Balapanov^{1*}, R. Kh. Ishembetov¹, A. M. Kabyshev², M. M. Kubenova²,
K. A. Kuterbekov², Yu. Kh. Yulaeva¹, R. A. Yakshibaev¹

¹Bashkir State University
32 Zaki Validi Street, 450076 Ufa, Republic of Bashkortostan, Russia.

²L. N. Gumilyov Eurasian National University
2 Mirzoyan Street, 010008 Astana, Kazakhstan.

Phone: +7 (347) 272 59 04.

*Email: balapanovmk@mail.ru

The effect of doping with sodium on the phenomena of charge and heat transfer in copper sulfide was studied. Samples were obtained by an exchange reaction in a melt mixture of sodium and potassium hydroxides. X-ray phase analysis showed that at 20 °C the samples Na_{0.3}Cu_{1.6}S, Na_{0.35}Cu_{1.5}S, Na_{0.4}Cu_{1.55}S were a mixture of three phases: monoclinic djurleite Cu_{1.93}S, rhombohedral digenite Cu₉S₅ and hexagonal Na₂S₂. The crystallite sizes obtained from the analysis of X-ray lines were 32–67 nm, 41–96 nm, and 15–37 nm for Na_{0.3}Cu_{1.6}S, Na_{0.35}Cu_{1.5}S, and Na_{0.4}Cu_{1.55}S samples, respectively. In the range of 100–160 °C, all samples exhibit a semiconductor hole nature of conductivity with an activation energy of 0.15 ± 0.01 eV. Measured values of thermal conductivity lie between 0.30 and 1.34 W·m⁻¹·K⁻¹. An increase in sodium content leads to a decrease in conductivity, an increase in the coefficient of thermo-e.m.f., a decrease in thermal conductivity, and an increase in thermoelectric figure of merit. Electrical properties at temperatures of 20–300 °C are determined by the phases of copper sulfide, Na₂S₂ inclusions play the role of a dielectric. On the basis of measurements of the kinetic parameters, the values of the dimensionless thermoelectric figure of merit ZT were determined. With the exception of the Na_{0.4}Cu_{1.55}S sample, low ZT values were observed – lower than in pure copper sulfide, which can be explained by an unfavorable quantitative ratio of the phases present in the samples. For the Na_{0.4}Cu_{1.55}S sample, a high value of ZT = 0.84 was obtained at 358 °C.

Keywords: copper sulfide, thermoelectric materials, electronic conductivity, Seebeck coefficient.

Published in Russian. Do not hesitate to contact us at bulletin_bsu@mail.ru if you need translation of the article.

REFERENCES

- Hirahara E. J. Phys. Soc. Jpn. 1951. Vol. 6. Pp. 422–427.
- Okamoto K. and Kawai Sh. Japan. Journal of Applied Physics. 1973. Vol. 12. No 8. Pp. 1130–1138.
- Yakshibaev R. A., Balapanov M. K., Konev V. N. Fizika Tverdogo Tela (USSR) 1986. Vol. 28. Pp. 1566–1568.
- Tang Y. Q., Ge Z. H. and Feng J. Crystals. 2017. Vol. 7. No. 141. Pp. 1–10.
- Zheng L. J., Zhang B. P., Li H. Z., Pei J., Yu J.-B. Alloys and Compounds. 2017. Vol. 722. Pp. 17–24.
- Ivanov-Shits A., Murin I. Ionika tverdogo tela. Vol. 2 [Solid state ionics. Vol. 2]. Saint Petersburg: izd-vo SPbGU, 2009.
- Evans H. T. Zeitschrift für Krist. 1979. Vol. 150. Pp. 299–320.
- Chakrabarti D. J., Laughlin D. E. J. Phase Equilibria. 1983. Vol. 4(3). Pp. 254–271.
- Roseboom E. H. Econ. Geol. 1966. Vol. 61 Pp. 641–672.
- Will G., Hinze E. Eur. J. Miner. 2002. Vol. 14. Pp. 591–598.
- 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. Pp. 2213–2223.
- Marshall R. and Mitra S. S. Journal of Applied Physics. 1965. Vol. 36. Pp. 3882–3883.
- Ge Z.-H., Chong X., Feng D., Zhang Y.-X., Qiu Y., Xie L., Guan P.-W., Feng J., He J. Mat. Today Phys. 2019. Vol. 8. Pp. 71–77.
- Guan M. J., Qiu P. F., Song Q. F., Yang J., Ren D. D., Shi X., Chen L.-D. Rare Met. 2018. Vol. 37. Pp. 282–289.
- Balapanov M. Kh., Ishembetov R. Kh., Kuterbekov K. A., Nurakhmetov T. N., Urazaeva E. K., Yakshibaev R. A. Inorganic Materials. 2014. Vol. 50. No 9. Pp. 930–933.
- Ishembetov R. Kh., Balapanov M. K., Yulaeva Y. K. Rus. J. Electrochem. 2011. Vol. 47. Pp. 416–419.
- Li X. Y., Hu C. G., Kang X. L., Len Q., Xi Y., Zhang K. Y., Liu H. J. Mater. Chem. A. 2013. Vol. 1(44) Pp. 13721.
- Ge Z. H., Liu X., Feng D., Lin J., He J. Adv. En. Mat. 2016. Vol. 6. Pp. 1600607.
- Balapanov M. Kh., Ishembetov R. Kh., Kuterbekov K. A., Kubenova M. M., Almukhametov R. F. Ionics. 2018. Vol. 24. Pp. 1349–1356.

20. Balapanov M. Kh., Kubenova M. M., Kuterbekov K. A., Kozlovskiy A., Nurakov S. N., Ishembetov R. Kh., Yakshibaev R. A. Eurasian J. Phys. and Func. Mat. 2018. Vol. 2. Pp. 231–241.
21. Kubenova M. M., Kuterbekov K. A., Abseitov E. T., Kabyshev A. M., Kozlovskiy A., Nurakov S. N., Ishembetov R. Kh., and Balapanov M. Kh. IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2018. Vol. 447. Pp. 012031.
22. Wagner C. Progr. in Sol. Chem. Phys. 1972. Vol. 7. Pp. 1–37.
23. Föpl H., Busmann E., Frorath F.-K. Zeit. anorg. Chem. 2004. Vol. 314. No 1–2. Pp. 12–20.
24. Momida H., Yamashita T. and Oguchi T. J. Phys. Soc. Jpn. 2014. Vol. 83. Pp. 124–713.
25. Sorokin G. P. and Paradenko A. P. Izvestiya Vuzov. Fizika (USSR). 1966. No 5. Pp. 91–95.
26. Guastavino F., Luquet H., Bougnot J. and Savelli M. J. Phys. Chem. Sol. 1975. Vol. 36. Pp. 621–622.
27. Lukashev P., Lambrecht W. R. L., Kotani T. Phys. Rev. B. 2007. Vol. 76. No 19. Pp. 195–202.
28. Kashida S., Shimosaka W., Mori M., Yoshimura D. Journal of Physics and Chemistry of Solids. 2003. Vol. 64. Pp. 2357–2363.

Received 07.10.2019.