

**ЯВЛЕНИЯ ПЕРЕНОСА В СУПЕРИОННОМ СПЛАВЕ  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$** 

© М. Х. Балапанов<sup>1\*</sup>, Р. Х. Ишембетов<sup>1</sup>, Б. М. Ахметгалиев<sup>1</sup>,  
К. А. Кутербек<sup>2</sup>, Р. Ш. Палымбетов<sup>2</sup>,  
С. Сахабаева<sup>2</sup>, Р. А. Якшибаев<sup>1</sup>.

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

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева  
Казахстан, Нур-Султан (Астана), ул. Каныша Сатпаева, 2А.

Тел.: +7 (347) 272 59 04.

\*Email: BalapanovMK@mail.ru

В работе представлены и обсуждаются результаты фазового анализа, и экспериментальных исследований электронной проводимости и термо-э.д.с., коэффициента теплопроводности образцов сплава  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  в интервале температур от 30 до 400 °С.

По результатам рентгенофазового анализа сплав представляет собой смесь различных фаз сульфида меди: кубической *Fm-3m* фазы  $Cu_{1.84}S$ , кубической *Fm-3m* фазы  $Cu_2S$ , ромбоэдрической *R-3m* фазы  $Cu_{17}S_9$  и метастабильной тетрагональной *P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2* фазы  $Cu_2S$ . Дифференциальная сканирующая термометрия показала эндотермический пик, растянутый от 84 до 102 °С, вызванный фазовыми переходами из ромбоэдрической и тетрагональной фаз в гексагональную фазу сульфида меди. Выше 300 °С наблюдались сильный рост коэффициента термо-э.д.с. (до 4 мВ/К) и снижение теплопроводности до 0.4 Вт/м·К, приводящие к очень высокому пиковому значению безразмерной термоэлектрической эффективности  $ZT = 3.5$  при 380 °С.

**Ключевые слова:** суперинный проводник, термоэлектрические материалы, электронная термо-э.д.с., электронная проводимость, теплопроводность, сульфид меди.

### 1. Введение

Одним из современных способов улучшения свойств термоэлектрических материалов является использование “phonon glass” состояния, приводящего к сильному снижению теплопроводности материала за счет подавления скорости распространения фононов. Подобное состояние наблюдается также в суперинных проводниках, в которых «расплавленная подрешетка» подвижных ионов приводит к сильному снижению решеточного вклада в теплопроводность, в результате чего в них наблюдаются значения теплопроводности порядка  $\sim 1 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  и менее [1–3].

Высокие значения электронной проводимости  $\sigma$ , электронного коэффициента Зеебека  $\alpha$  в сочетании с низкой теплопроводностью  $k$  суперинных халькогенидов меди позволили достичь показателя термоэлектрической эффективности  $ZT \sim 2$  [4] и вдвое превзойти легированный теллурид висмута, основной термоэлектрический материал.

Ранее нами были исследованы термоэлектрические свойства сульфида меди, допированного литием и натрием. Показано, что замещение литием в небольших концентрациях литием приводит к образованию твердых растворов и приводит к улучшению термоэлектрических свойств, снижая при этом в несколько раз ионную проводимость [5–7]. Допирование сульфида меди натрием также улучшает термоэлектрические свойства, однако приводит к образованию при комнатной температуре смеси различных фаз сульфида меди. Образование гомогенной структуры сплава происходит при

температурах выше 450 °С на базе кубической фазы сульфида меди [8–10]. Предел твердой растворимости натрия в сульфиде меди  $Cu_9S_5$  по оценке [11] составляет около 5 ат. % к содержанию серы.

В развитие цикла исследований по допированию сульфида меди щелочными металлами, в данной работе мы приводим результаты исследования фазового состава и термоэлектрических свойств калий-допированного сульфида меди с химическим составом  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ .

Работ по физическим свойствам калийсодержащих сульфидов меди в литературе немного. Согласно работе Т. Ohtani *et al.* [12] в квазибинарных системах с тяжелыми щелочными катионами (типа  $Cu_2S-K_2S$ ,  $Cu_2S-Rb_2S$ ,  $Cu_2S-Tl_2S$ ) образуются несовершенные квазиодномерные структуры с общей формулой  $ACu_7S_4$  ( $A = Tl, K, Rb$ ). В работе Ли [13] сообщается о нанопроволоках  $KCu_{7-x}S_4$ , демонстрирующих повышенные термоэлектрические свойства по сравнению с бинарными нанокристаллами  $Cu_7S_4$ . Наличие ионов  $K^+$  формирует клатрат и структуру суперинной жидкости, которая обеспечивает состояние «фононного стекла» и «жидко-электронного кристалла». Низкая теплопроводность (менее  $0.5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  в интервале 325–575 К) и большой коэффициент термо-э.д.с. ( $0.1 \pm 0.19 \text{ мВ/К}$  в интервале 425–575 К) наблюдались при прессовании нанопроволок в объемный материал. Полученные для спрессованных пластин из нанопроволок  $KCu_{7-x}S_4$  в работе [13] пиковые значения термоэлектрической добротности  $ZT \approx 0.12$  при 350 К,  $ZT \approx 0.19$  при 575 К.

## 2. Экспериментальная часть

### 2.1. Приготовление и аттестация образцов

Полупроводниковый сплав  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  был синтезирован в расплаве смеси гидроксидов NaOH и KOH при температуре около 165 °С. Все реагенты (CuCl, KCl,  $Na_2S \cdot 9H_2O$ ) закладывались в нагретый тефлоновый сосуд одновременно. Наноструктура формировалась в течение нескольких часов. Полученный продукт промывали дистиллированной нагретой водой, затем чистым этанолом, и сушили при 60 °С.

Фазовый состав образцов исследовали с помощью рентгеновской дифрактометрии при комнатной температуре; дополнительно были проведены исследования фазовых переходов методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Химический состав определяли по соотношению заложенных при синтезе реагентов и контролировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

### 2.2. Методика измерения кинетических параметров

Для измерений транспортных характеристик из порошка были спрессованы таблетки в виде параллелепипедов размерами 2×5×20 мм под давлением 3–5 т/см<sup>2</sup>. Отжиг таблеток производился в среде аргона при 400 °С 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 [14]. Экспериментальная установка для измерений электронной проводимости и коэффициента электронной термо-эдс. вместе с деталями эксперимента описана в работе [15]. Погрешность измерений не превышала 4–5%.

Измерения температуропроводности и теплопроводности проводились методом нагрева мощным световым импульсом на приборе LFA 467 HT HyperFlash (NETZSCH, Германия). Теплопроводность определялась как

$$k = a\rho c_p \quad (1)$$

где  $k$  – теплопроводность,  $a$  – температуропроводность,  $\rho$  – объемная плотность,  $c_p$  – удельная теплоемкость. Теплоемкость измеряли с помощью ДСК – калориметра DSC 404 F1 (NETZSCH, Германия). Плотность образца определяли методом взвешивания.

## 3. Результаты и обсуждение

### 3.1 Рентгенофазовый анализ

Рентгенофазовый анализ образцов проводился при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE ECO фирмы Bruker с Cu  $K_\alpha$ -излучением и графитовым монохроматором на дифрагированном пучке.

На *рис. 1* представлена порошковая дифрактограмма образца  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ .

По результатам рентгенофазового анализа образец представляет собой смесь различных фаз сульфида меди: Fm-3m (225) кубической фазы  $Cu_{1.84}S$  (48.5%), Fm-3m (225) кубической фазы  $Cu_2S$  (18.8%), R-3m (166) ромбоэдрической фазы дигенита  $Cu_{17}S_9$  (20%),  $P4_32_12$  (96) тетрагональной фазы  $Cu_2S$  (10.9%) и следов металлического калия (1.9%). Из полуширины рентгеновских дифракционных линий были сделаны оценки размера кристаллитов – они находятся в пределах от 24 до 90 нм. Степень кристалличности образца составила 58.4%.

Поскольку кубическая фаза  $Cu_2S$  обычно стабильна при температуре выше 435 °С [16], мы считаем, что объяснить наличие этой фазы можно тем, что калий частично встраивается в кубическую решетку  $Cu_2S$ , и оказывает стабилизирующее действие, делая структуру устойчивой при комнатной температуре. Другое возможное объяснение – то, что в наноматериалах при уменьшении размеров частиц происходит изменение температур полиморфных превращений, фиксация метастабильных состояний или образование фаз, вообще не характерных для массивного состояния [17].

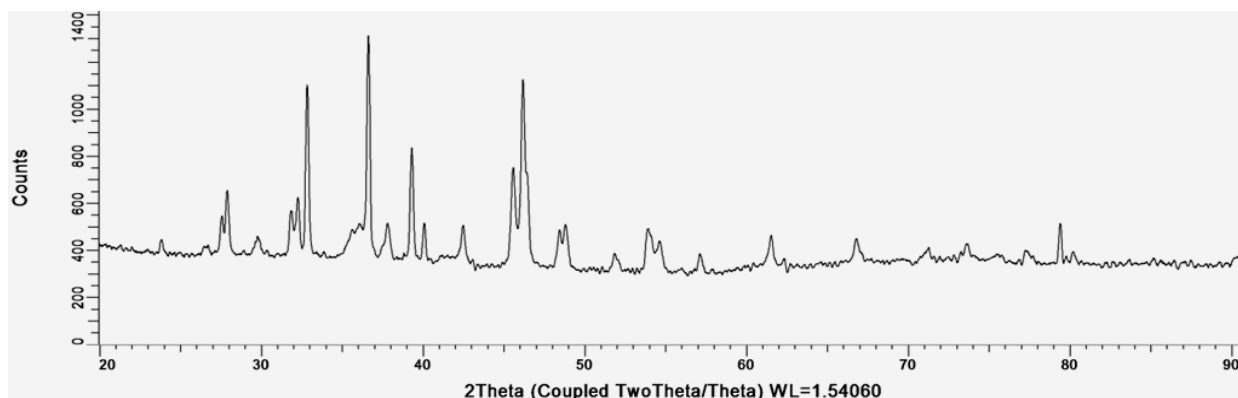


Рис. 1. Дифрактограмма образца  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  при комнатной температуре.

### 3.2 Дифференциальная сканирующая калориметрия

На *рис. 2*. представлена кривая дифференциальной сканирующей калориметрии для свежеприготовленного порошка  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ , снятая в атмосфере воздуха на приборе DSC-1 фирмы Mettler.

На кривой ДСК виден растянутый от 84 до 102 °С эндотермический тепловой эффект, который, по нашему мнению, вызван одновременно фазовыми переходами из ромбоэдрической и тетрагональной фаз в гексагональную фазу сульфида меди, температуры которых близки друг к другу. По данным работ [18–19] ромбоэдрическая фаза дигенита  $Cu_{17}S_9$  ( $Cu_{1.89}S$ ) стабильна до 83 °С. Согласно работе Д. Чакрабарти и Д. Лафлина [18] фазовый переход из тетрагональной фазы  $Cu_2S$  в гексагональную фазу джарлента происходит при 94 °С.

Теплота эффекта увеличивается при повторном нагреве практически в три раза (с 1.58 Дж/г до 4.85 Дж/г). Наблюдаемое увеличение теплоты перехода может объясняться ростом количества тетрагональной фазы в сплаве при охлаждении нагретого сплава. Это подтверждается данными Е. Розебума, который упоминает в своей работе [19], что при охлаждении примерно на 20 °С нагретого выше 110 °С джарлента  $Cu_{1.97}S$  появлялись дифракционные пики тетрагональной фазы. По мере дальнейшего снижения температуры пики увеличивались по интенсивности, достигали максимума около 80 °С, затем уменьшались и исчезали при 25 °С. При нагреве до 350 °С и последующем охлаждении интенсивность пиков тетрагональной фазы при 25 °С уменьшалась только наполовину.

Около 330 °С на *рис. 2* наблюдается резкий подъем кривой ДСК. Согласно литературным данным, подобное поведение сигнала ДСК может быть связано с началом интенсивного окисления материала кислородом воздуха. С другой стороны, это может быть вызвано плавной перестройкой кубического дигенита  $Cu_{1.84}S$  в кубический халькоцит  $Cu_2S$ , связанный с испарением серы.

### 3.3 Электронная проводимость и термо-э.д.с.

На *рис. 3 а,б* представлены температурные зависимости электронной проводимости (а) и коэффициента электронной термо-э.д.с. (б) исследуемого сплава. На графике электронной проводимости, также как на кривой ДСК отмечается резкий пик около 90 °С. Причиной его может быть фазовый переход в фазе дигенита  $Cu_{17}S_9$  и (или) тетрагональной фазе  $Cu_2S$ , зафиксированный на кривой ДСК (*рис. 2*).

Энергия активации проводимости в области температур от комнатной до 83 °С, в которой наблюдается полупроводниковый характер проводимости, составляет 0.2 эВ.

Около 370 °С скачком снижается проводимость, резко повышается термо-э.д.с. – возможное объяснение – происходит плавление отдельных фаз с увеличением содержания имеющейся кубической фазы халькоцита  $Cu_2S$ , для которой характерна низкая электронная проводимость на уровне единиц S/cm и высокий коэффициент термо-э.д.с.

В целом, температурные зависимости электронной проводимости и коэффициента электронной термо-э.д.с. на *рис. 3* носят сложный характер и трудно поддаются интерпретации ввиду многофазности сплава.

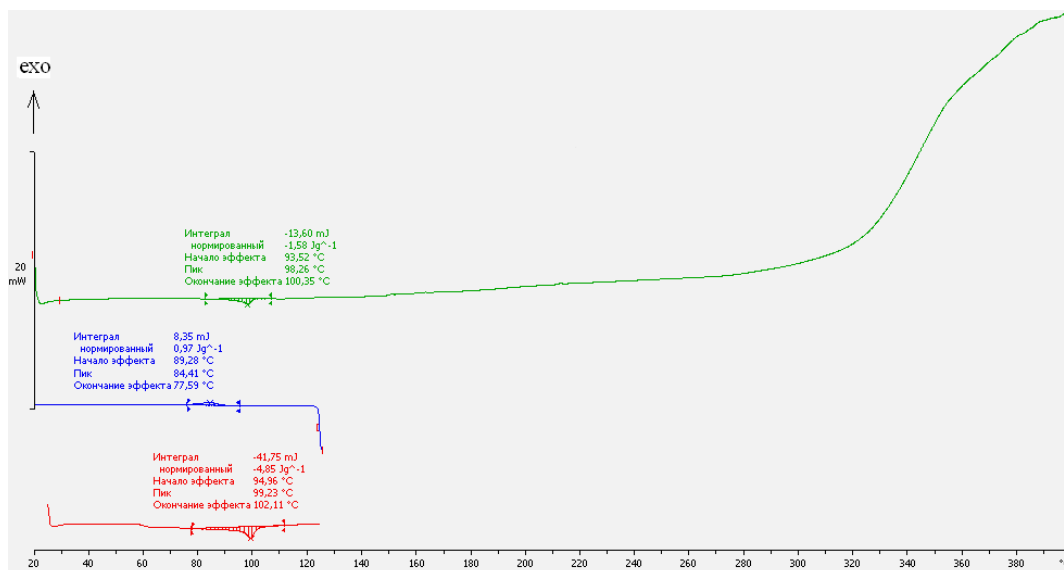


Рис. 2. Кривая ДСК для образца  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ , полученная в атмосфере воздуха.

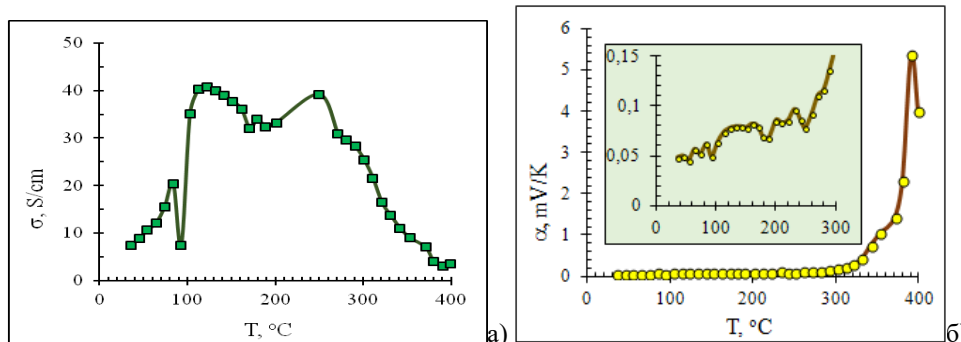


Рис. 3. Температурные зависимости электронной проводимости (а) и коэффициента электронной термо-э.д.с. (б) сплава  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ . На вставке в части б) в большем масштабе показан участок до 300 °С.

### 3.4. Теплопроводность

Кубические фазы дигенита и халькоцита являются суперионными [5]. Следовательно, исследуемый сплав  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ , две трети состава которого составляют эти две фазы согласно данным рентгенофазового анализа, является суперионным уже при комнатной температуре. Подвижные катионы в сульфиде меди можно уподобить «катионной жидкости», заполняющей пустоты структуры. Наличие «жидкоподобной фазы» внутри «твердой» решетки мешает нормальному распространению фононов (“phonon glass” materials) [1], поэтому суперионные халькогениды меди обладают низкой решеточной теплопроводностью. Дополнительными факторами снижения общей теплопроводности служат примесные ионы калия, приводящие к росту рассеяния фононов и электронов, а также нанодисперсность зерен, увеличивающая количество дефектов структуры на границах фаз.

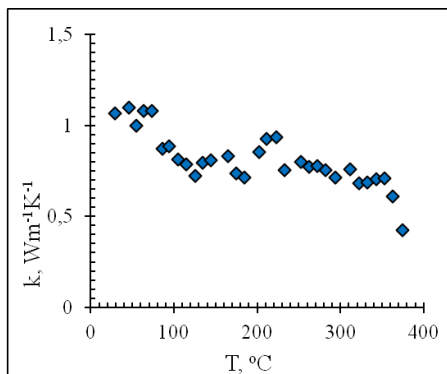


Рис. 4 Температурная зависимость коэффициента теплопроводности сплава  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$

Как следствие, коэффициенты теплопроводности сплава  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  в исследованной области температур 20–380 °С имеют низкие значения, что видно на рис. 4. Снижение теплопроводности с ростом температуры можно объяснить снижением электронной составляющей теплопроводности согласно закону Видемана-Франца, так как электронная проводимость в области выше 100 °С также снижается (см. рис. 3а).

### 3.5 Термоэлектрическая мощность и термоэлектрическая эффективность

По результатам измерений кинетических параметров были определены значения термоэлектрической мощности  $P = \alpha^2 \sigma$  и безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT = \sigma \alpha^2 T / k$  материала, представленные на рис. 5 и 6 в зависимости от температуры.

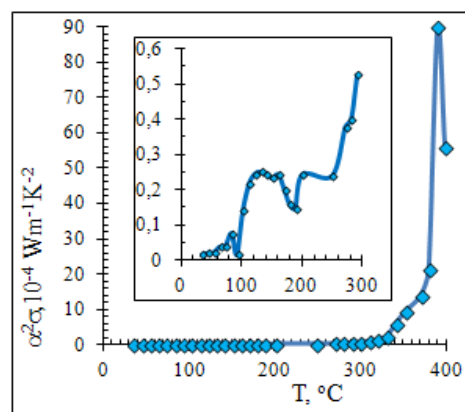


Рис. 5. Температурная зависимость термоэлектрической мощности сплава  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  в области температур от комнатной до 400 °С. На вставке внутри в большем масштабе показан участок этой кривой до 300 °С.

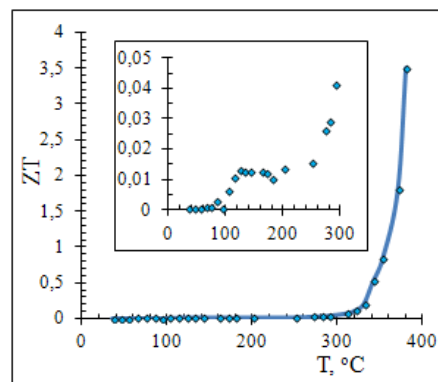


Рис. 6. Температурная зависимость термоэлектрической эффективности сплава  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  в области температур 40–380 °С (б). На вставке внутри в большем масштабе показан участок кривой до 300 °С.

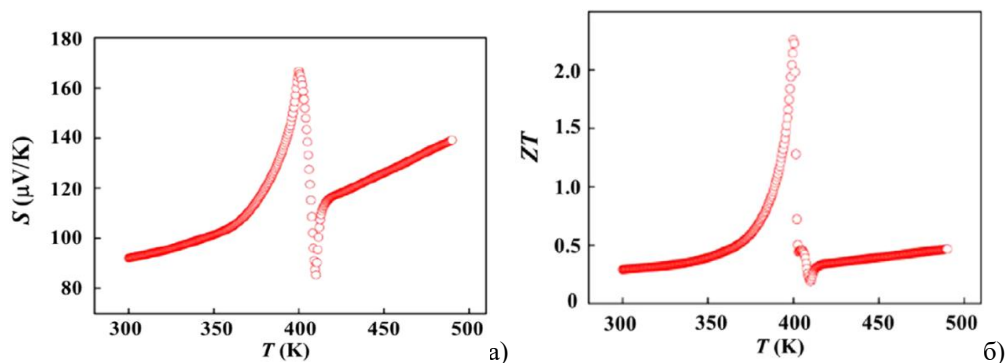


Рис. 7. Поведение коэффициента термо-э.д.с. (а) и термоэлектрической эффективности ZT (б) при фазовом переходе в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  (показано по материалам обзора [3]).

До 300 °C наблюдаются низкие значения  $P$  и  $ZT$ , не представляющие практического интереса, однако в области 350–400 °C, сплав демонстрирует пиковые значения, превышающие показатели лучших современных термоэлектрических материалов.

Известно о резком пиковом повышении термоэлектрической эффективности в селениде меди около 100 °C в результате суперионного фазового перехода второго рода, когда происходит «плавление» катионной подрешетки [20]. Поведение термоэлектрической эффективности  $ZT$  при фазовом переходе в  $\text{Cu}_2\text{Se}$  показано на рис. 7, приведенном из обзора [3].

Нечто подобное происходит и в исследуемом нами сплаве  $K_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , только в окрестности температуры 380 °C (см. рис. 3б, 5–6). В крупнокристаллическом сульфиде меди состава  $\text{Cu}_2\text{S}$  два фазовых перехода: при 103.5 °C из моноклинной фазы с пространственной группой  $P21/c$  в гексагональную фазу со структурой  $P63/mmc$ , и при 435 °C – из гексагональной в кубическую фазу  $Fm\bar{3}m$  [18]. Температура второго фазового перехода сильно снижается с увеличением нестехиометрии  $\delta$  в формуле  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  [16]. Также температуру перехода может снижать наноразмерность зерен в материале.

Первый фазовый переход при 103.5 °C не проявился на температурных зависимостях свойств сплава, приведенных на рис. 2–6, так как при комнатной температуре в составе сплава нет низкотемпературной моноклинной фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$  или  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$ .

Аномально высокий пик термо-э.д.с. (рис. 3б), соответственно отразившийся аналогичными пиками на рис. 5 и рис. 6, может быть вызван суперионным фазовым переходом из гексагональной в кубическую фазу  $\text{Cu}_2\text{S}$  тех фракций сплава, которые при комнатной температуре находились в ромбоэдрической ( $\text{Cu}_{17}\text{S}_9$ ) и тетрагональной ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) модификациях, и перешли затем в гексагональные модификации  $\text{Cu}_{17}\text{S}_9$  и  $\text{Cu}_2\text{S}$  соответственно при 83 и 94 °C. Скорее всего, в нестехиометрической и нанозернистой гексагональной фазе  $\text{Cu}_{17}\text{S}_9$  переход в кубическую фазу происходит при более низкой температуре, чем в  $\text{Cu}_2\text{S}$ , – около 260 °C, что отражается в виде аномалии на температурных зависимостях проводимости (рис. 3а) и термо-э.д.с. (рис. 3б), а

при 380 °C переходит в кубическую форму фракция  $\text{Cu}_2\text{S}$ , претерпевшая до этого переход из тетрагональной в гексагональную модификацию.

### Заключение

Полученный сплав  $K_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{S}$  представляет собой смесь фаз сульфида меди: кубической  $Fm\bar{3}m$  фазы  $\text{Cu}_{1.84}\text{S}$ , кубической  $Fm\bar{3}m$  фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ромбоэдрической  $R\bar{3}m$  фазы  $\text{Cu}_{17}\text{S}_9$  и метастабильной тетрагональной  $P4_32_12$  фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$ . По оценке из полуширины рентгеновских линий размеры кристаллитов в сплаве лежат от 24 до 90 нм. Результаты рентгенофазового анализа подтверждаются дифференциальной сканирующей термометрией, зафиксировавшей тепловые эффекты, соответствующие фазовым переходам из ромбоэдрической и тетрагональной фаз в гексагональную фазу сульфида меди около 83 и 94 °C. Около 90 °C отмечено небольшое скачкообразное падение на температурных зависимостях проводимости, коэффициента термо-э.д.с. и теплопроводности.

Выше 300 °C наблюдаются сильный рост коэффициента термо-э.д.с. (до 4 мВ/К) и снижение теплопроводности до 0.4 Вт/(м·К), приводящие к очень высокому пиковому значению безразмерной термоэлектрической эффективности  $ZT = 3.5$  при 380 °C.

### ЛИТЕРАТУРА

1. H. L. Liu, X. Shi, F. F. Xu, L. L. Zhang, W. Q. Zhang, L. D. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, and G. J. Snyder. Copper ion liquid-like thermoelectrics // *Nat. Mater.* 2012. V. 11(5). P. 422–425.
2. Wang L. W.. High chalcocite  $\text{Cu}_2\text{S}$ : A solid-liquid hybrid phase // *Phys. Rev. Lett.* 2012. V. 108(8). 085703.
3. Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials // *Energy Storage Materials.* 2016. V. 3. P. 85–97.
4. Zhao L. L., Wang X. L., Fei F. Y., Wang J. Y., Cheng Z. X., Dou S. X., Wang J., Snyder G. J. High thermoelectric and mechanical performance in highly dense  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  bulks prepared by a melt-solidification technique // *J. Mater. Chem. A.* 2015. V. 18. P. 9432–9437.
5. Балапанов М. Х., Якшибаев Р. А., Гафуров И. Г., Ишембетов Р. Х., Кагарманов Ш. М. Суперионная проводимость и кристаллическая структура сплавов  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  // *Известия РАН. Сер. физ.* 2005. Т. 69. №4. С. 545–548.
6. 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 ther-

- moelectric power of  $\text{Li}_x\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}$  ( $x \leq 0.25$ ) // *Inorganic Materials*. 2014. V. 50. No 9. P. 930–933.
7. Ishembetov R. Kh., Balapanov M. K., Yulaeva Y. K. Electronic Peltier effect in  $\text{Li}_x\text{Cu}_{(2-x)}\text{S}$  // *Rus. J. Electrochem.* 2011. Vol. 47. Pp. 416–419.
  8. 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 // *Ionic*s. 2018. V. 24. P. 1349–1356.
  9. Балапанов М. Х., Ишембетов Р. Х., Кабышев А. М., Кубенова М. М., Кутербекоев К. А., Юлаева Ю. Х., Якшибаев Р. А. Влияние допирования натрием на электронную проводимость и коэффициент термо-ЭДС сульфида меди // *Вестник БашГУ*. 2019. Т. 24. №.4. С. 823–829.
  10. Kubenova M. M., Balapanov M. Kh., Kuterbekov K. A., Ishembetov R. Kh., Kabyshev A. M., Yulaeva Y. Kh. Phase composition and thermoelectric properties of the nanocomposite alloys  $\text{Na}_x\text{Cu}_{2-x-y}\text{S}$  // *Eurasian J. of Phys. and Func. Materials*. 2020. V. 4(1). P. 67–85.
  11. Ge Z.-H., Liu X., Feng D., Lin J., and He J. High-Performance Thermoelectricity in Nanostructured Earth-Abundant Copper Sulfides Bulk Materials // *Adv. Energy Mater.* 2016.1600607.
  12. Ohtani T., Ogura J., Yoshihara H. and Yokota Y. Physical Properties and Successive Phase Transitions in Quasi-One-Dimensional Sulfides  $\text{ACu}_7\text{S}_4$  ( $A = \text{Tl}, \text{K}, \text{Rb}$ ) // *J. Solid State Chem.* 1995. V. 115. P. 379–389.
  13. Li. X., Hu C., Kang X., Len Q., Xi Y., Zhang K. and Liu H. Introducing kalium into copper sulfide for the enhancement of thermoelectric properties // *J. Mater. Chem. A*. 2013. V. 1. P. 13721–13726.
  14. Wagner C. The Thermoelectric Power of Cells with Ionic Compounds Involving Ionic and Electronic Conduction // *Progr. in Sol. Chem. Phys.* 1972. V. 7. P. 1–37.
  15. Ишембетов Р. Х., Юлаева Ю. Х., Балапанов М. Х., Шарипов Т. И., Якшибаев Р. А. Электрофизические свойства наноструктурированного селенида меди ( $\text{Cu}_{1.9}\text{Li}_{0.1}\text{Se}$ ) // *Перспективные материалы*. 2011. №12. С. 55–59.
  16. Абрикосов Н. Х., Банкаина В. Ф., Порецкая Л. В., Скуднова Е. В., Чижевская С. Н. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. М.: Наука, 1975. 220 с.
  17. Суздаев И. П. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: Кн. дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 592 с.
  18. Chakrabarti D. J., Laughlin D. E. The Cu-S (Copper-Sulfur) system // *J. Phase Equilibria*. 1983. V. 4(3). P. 254–271.
  19. Roseboom E. H. An investigation of the system Cu-S and some natural copper sulfides between 25 and 700 °C // *Econ. Geol.* 1966. V. 61. P. 641–672.
  20. Liu H. L., Yuan X., Lu P., Shi X., Xu F. F., He Y., Tang Y. S., Bai S. Q., Zhang W. Q., Chen L. D., Lin Y., Shi L., Lin H., Gao X. Y., Zhang X. M., Chi H., Uher C. Ultrahigh thermoelectric performance by electron and phonon critical scattering in  $\text{Cu}_2\text{Se}_{1-x}\text{I}_x$ , *Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 6607–6612.

Поступила в редакцию 07.09.2020 г.  
После доработки 01.12.2020 г.

TRANSPORT PHENOMENA IN THE SUPERIONIC  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  ALLOY

© M. Kh. Balapanov<sup>1\*</sup>, R. Kh. Ishembetov<sup>1</sup>, B. M. Akhmetgaliev<sup>1</sup>,  
K. A. Kuterbekov<sup>2</sup>, R. Sh. Palymbetov<sup>2</sup>, S. Sakhabaeva<sup>2</sup>, R. A. Yakshibaev<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>L. N. Gumilyov Eurasian National University  
2A Satbayev Street, 010008 Nur-Sultan, Kazakhstan.

Phone: +7 (347) 272 59 04.

\*Email: balapanovmk@mail.ru

The semiconducting  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  alloy was synthesized in a melt of a mixture of NaOH and KOH hydroxides at a temperature of about 165 °C. According to the results of X-ray phase analysis, the alloy is a mixture of four phases of copper sulfide: cubic Fm-3m  $Cu_{1.84}S$  phase, cubic Fm-3m  $Cu_2S$  phase, rhombohedral R-3m  $Cu_{17}S_9$  phase, and metastable tetragonal P43212  $Cu_2S$  phase. According to the estimations from the half-width of the X-ray lines, the crystallite sizes in the alloy range from 24 to 90 nm. Since the cubic  $Cu_2S$  phase is usually stable at temperatures above 435 °C, the authors believe that the existence of this phase at room temperature can be explained by the fact that potassium is incorporated into the cubic  $Cu_2S$  lattice and makes the structure stable at room temperature. Another possible explanation is that in nanomaterials, as the particle size decreases, the temperatures of polymorphic transformations change. Differential scanning thermometry showed an endothermic peak extended from 84 to 102 °C caused by phase transitions from the rhombohedral and tetragonal phases to the hexagonal copper sulfide phase. Around 90 °C, a small jump-like drop was observed in the temperature dependences of conductivity, Seebeck coefficient, and thermal conductivity. Above 300 °C, a strong increase in Seebeck coefficient was observed (up to 4 mV/K) and a decrease in thermal conductivity to 0.4 W/m K causing a very high peak value of the dimensionless thermoelectric figure of merit  $ZT = 3.5$  at 380 °C.

**Keywords:** superionic conductor, thermoelectric materials, electronic Seebeck coefficient, electronic conductivity, thermal conductivity, copper sulfide.

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

## REFERENCES

1. H. L. Liu, X. Shi, F. F. Xu, L. L. Zhang, W. Q. Zhang, L. D. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, and G. J. Snyder. Copper ion liquid-like thermoelectrics. *Nat. Mater.* 2012. Vol. 11(5). Pp. 422–425.
2. Wang L. W.. High chalcocite Pp. 2S: A solid-liquid hybrid phase. *Phys. Rev. Lett.* 2012. Vol. 108(8). 085703.
3. Qiu P., Shi X., Chen L. *Energy Storage Materials.* 2016. Vol. 3. Pp. 85–97.
4. Zhao L. L., Wang X. L., Fei F. Y., Wang J. Y., Cheng Z. X., Dou S. X., Wang J., Snyder G. J. *J. Mater. Chem. A.* 2015. Vol. 18. Pp. 9432–9437.
5. Balapanov M. Kh., Yakshibaev R. A., Gafurov I. G., Ishembetov R. Kh., Kagarmenov Sh. M. *Izvestiya RAN. Ser. fiz.* 2005. Vol. 69. No. 4. Pp. 545–548.
6. 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.
7. Ishembetov R. Kh., Balapanov M. K., Yulaeva Y. K. *Rus. J. Electrochem.* 2011. Vol. 47. Pp. 416–419.
8. Balapanov M. Kh., Ishembetov R. Kh., Kuterbekov K. A., Kubenova M. M., Almukhametov R. F. and Yakshibaev R. A. *Ionics.* 2018. Vol. 24. Pp. 1349–1356.
9. Balapanov M. Kh., Ishembetov R. Kh., Kabyshev A. M., Kubenova M. M., Kuterbekov K. A., Yulaeva Yu. Kh., Yakshibaev R. A. *Vestnik BashGU.* 2019. Vol. 24. No. 4. Pp. 823–829.
10. Kubenova M. M., Balapanov M. Kh., Kuterbekov K. A., Ishembetov R. Kh., Kabyshev A. M., Yulaeva Y. Kh. *Eurasian J. of Phys. and Func. Materials.* 2020. Vol. 4(1). Pp. 67–85.
11. Ge Z.-H., Liu X., Feng D., Lin J., and He J. *Adv. Energy Mater.* 2016.1600607.
12. Ohtani T., Ogura J., Yoshihara H. and Yokota Y. *J. Solid State Chem.* 1995. Vol. 115. Pp. 379–389.
13. Li. X., Hu C., Kang X., Len Q., Xi Y., Zhang K. and Liu H. *J. Mater. Chem. A.* 2013. Vol. 1. Pp. 13721–13726.

14. Wagner C. *Progr. in Sol. Chem. Phys.* 1972. Vol. 7. Pp. 1–37.
15. Ishembetov R. Kh., Yulaeva Yu. Kh., Balapanov M. Kh., Sharipov T. I., Yakshibaev R. A. *Perspektivnye materialy.* 2011. No. 12. Pp. 55–59.
16. Abrikosov N. Kh., Bankina V. F., Poretskaya L. V., Skudnova E. V., Chizhevskaya S. N. *Poluprovodnikovye khal'kogenidy i splavy na ikh osnove [Semiconductor chalcogenides and alloys based on them].* Moscow: Nauka, 1975.
17. Suzdalev I. P. *Nanotekhnologiya: Fiziko-khimiya nanoklastero, nanostruktur i nanomaterialov [Nanotechnology: Physicochemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials].* Moscow: Kn. dom «LIBROKOM», 2009.
18. Chakrabarti D. J., Laughlin D. E. *J. Phase Equilibria.* 1983. Vol. 4(3). Pp. 254–271.
19. Roseboom E. H. *Econ. Geol.* 1966. Vol. 61. Pp. 641–672.
20. Liu H. L., Yuan X., Lu P., Shi X., Xu F. F., He Y., Tang Y. S., Bai S. Q., Zhang W. Q., Chen L. D., Lin Y., Shi L., Lin H., Gao X. Y., Zhang X. M., Chi H., Uher C. *Ultrahigh thermoelectric performance by electron and phonon critical scattering in Pp. 2Se1-x Ix*, *Adv. Mater.* 2013. Vol. 25. Pp. 6607–6612.

*Received 07.09.2020.*

*Revised 01.12.2020.*