УДК 537.311.322: 537.322: 544.034

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.17

**РЕНТГЕНОФАЗОВЫЙ АНАЛИЗ, ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-СКАНИРУЮЩАЯ
КАЛОРИМЕТРИЯ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ СУЛЬФИДОВ МЕДИ**

$K_xCu_{1.97-x}S$ ($0 < x < 0.05$)

**© М. Х. Балапанов¹, Р. Х. Ишембетов¹, М. М. Кубенова², К. А. Кутербеков²,
С. М. Сахабаева², Б. М. Ахметгалиев¹, Р. А. Якшибаев¹**

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

²Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева
Казахстан, 010000 г. Нур-Султан (Астана), ул. Сапиева, 2.

Тел.: +7 (347) 272 59 04.

Email: BalapanovMK@mail.ru

Синтезированы нанокристаллические полупроводниковые сульфиды меди, легированные калием. Рентгенофазовый анализ при комнатной температуре показал, что образцы представляют собой смесь различных фаз сульфида меди. Вычисленные из полуширины рентгеновских линий размеры кристаллитов лежат в интервале от 10–64 нм у $K_{0.01}Cu_{1.96}S$, 7–47 нм у $K_{0.05}Cu_{1.94}S$. Представлены результаты ДСК калориметрии и температурные зависимости коэффициента электронной термо-э.д.с. в области 300–700 К. Сильный термический эффект около 378 К присутствует у всех образцов, что соответствует высокому содержанию фазы моноклинного халькоцита в сплавах. На кривых ДСК всех сплавов имеется также эндотермический тепловой эффект в интервале 722–743 К. Наблюдаются высокие значения коэффициента термо-э.д.с. от 0.17 до 0.72 мВ/К в области температур от 300 до 470 К, что важно для возможных термоэлектрических приложений.

Ключевые слова: рентгенофазовый анализ, сульфид меди, фазовые переходы, термо-электрик, проводимость.

Введение

Сульфиды меди и их сплавы с щелочными металлами представляют собой перспективные термоэлектрические материалы [1–2]. В основном исследованы бинарные сульфиды и их сплавы с небольшим содержанием лития и натрия [3]. Работ по физическим свойствам калийсодержащих сульфидов меди в литературе немного. В работе Ли [4] 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 суперионной жидкости, которая обеспечивает состояние «фононного стекла» и «жидко-электронного кристалла». Низкая теплопроводность (менее $0.5 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ в интервале 325–575 К) и большой коэффициент термо-э.д.с. ($0.1 \div 0.19 \text{ мВ/К}$ 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 [4] пиковые значения термоэлектрической добротности невелики и не представляют практического интереса ($ZT \approx 0.12$ при 350 К, $ZT \approx 0.19$ при 575 К). Более перспективными выглядят объемные поликристаллические материалы на основе сульфида меди. В работе [5] представлены результаты исследований сплава $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ в интервале температур от 30 до 400 °С. По результатам рентгенофазового анализа сплав представляет со-

бой 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 $P4_32_12$ фазы Cu_2S . Дифференциальная сканирующая термометрия (ДСК) 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 $0.4 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, приводящие к очень высокому пиковому значению безразмерной термоэлектрической эффективности $ZT = 3.5$ при 380 °С.

В данной работе впервые синтезированы и изучены полупроводниковые сплавы с небольшим содержанием калия – $K_xCu_{1.97-x}S$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$). Идея работы состоит в том, чтобы изучить влияние легирования калием на сульфид меди в фазе $Cu_{1.97-x}S$ (джарлеит).

Методика эксперимента

Полупроводниковые сплавы $K_xCu_{1.97-x}S$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) были синтезированы 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 примерно в течение 16 ч. 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; также были проведены исследования фазовых переходов методом ДСК. Химический состав определяли по соотношению заложенных при синтезе реагентов и контролировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.

Измерение рентгеновской дифракции производилось с помощью рентгеновского дифрактометра SmartLab производства Rigaku Corporation. Использовалось $\text{Cu K}\alpha$ -излучение (1.54059 Å). Для идентификации фаз и исследования кристаллической структуры использовались программное обеспечение PDXL: INTEGRATED X-RAY POWDER DIFFRACTION SOFTWARE и международная база данных ICDD PDF-2. Определение размера кристаллитов производилось по формуле Шерера:

$$D_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos(\theta_{hkl})}, \quad (1)$$

где h, k, l – индексы Миллера;

D_{hkl} – средний размер кристаллита;

K – коэффициент Шерера;

λ – длина волны рентгеновского излучения;

$2\theta_{hkl}$ – положение дифракционного рефлекса (hkl);

β_{hkl} – ширина на половине высоты дифракционного рефлекса (hkl).

Фазовые переходы исследовались с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии на ДСК-калориметре DSC404 NETZSCH при скорости нагрева 10 град/мин в атмосфере аргона. Электрическая проводимость и термо-эдс измерялись на постоянном токе четырехзондовым методом на экспериментальной установке ULVAC ZEM-3 (Япония).

Экспериментальные результаты

На *рис. 1* представлены рентгеновские спектры образцов $\text{K}_{0.01}\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (а) и $\text{K}_{0.05}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ (б).

Рис. 1. Рентгеновские спектры образцов $\text{K}_{0.01}\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ (а) и $\text{K}_{0.05}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ (б).

Согласно результатам рентгенофазового анализа, образцы $\text{K}_x\text{Cu}_{1.97-x}\text{S}$ при комнатной температуре представляют собой смесь различных фаз сульфида меди. Так, в состав $\text{K}_{0.01}\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ входят фазы $\text{Cu}_{1.97}\text{S}$ (моноклинный джарлеит), Cu_2S (моноклинный халькоцит), имеются следы кубической фазы оксида Cu_2O (пространственная группа $\text{Pn}3\text{m}$). Сплав $\text{K}_{0.05}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ состоит из тетрагонального джарлеита $\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ и моноклинного халькоцита (Cu_2S). Вычисленные из полуширины рентгеновских линий размеры кристаллитов лежат в интервале от 10–64 нм у $\text{K}_{0.01}\text{Cu}_{1.96}\text{S}$, 7 – 47 нм у $\text{K}_{0.05}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$.

На *рис. 2* представлены ДСК кривые всех пяти образцов $\text{K}_x\text{Cu}_{1.97-x}\text{S}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$) в сравнении с чистым Cu_2S .

Сильный термический эффект, около 378 К, присутствует у всех образцов, что соответствует высокому содержанию фазы моноклинного халькоцита в сплавах (фазовый переход в гексагональную фазу в бинарном Cu_2S происходит при 376 К, по литературным данным [6]). Обращает на себя внимание факт, что у сплава с меньшим содержанием калия $\text{K}_{0.01}\text{Cu}_{1.96}\text{S}$ этот эффект сдвинут на 10 градусов выше.

Для образца $\text{K}_{0.03}\text{Cu}_{1.94}\text{S}$ фазовый переход наблюдается раньше, чем в бинарном Cu_2S , на 12 градусов, также для этого состава имеется небольшая аномалия, около 423 К. Для состава $\text{K}_{0.02}\text{Cu}_{1.95}\text{S}$ отмечен пик около 463 К.

На кривых ДСК всех сплавов имеется также эндотермический тепловой эффект в интервале 722–743 К. Для бинарного Cu_2S тепловой пик соответствует 737 К на *рис. 2*, по литературным данным он происходит при 710 К [6], но есть также данные Хирахара о температуре перехода ≈ 740 К [7]. Возможно также, что на температуру перехода в наших измерениях повлияла нанокристаллическость материала.

Рис. 2. ДСК – кривые образцов $K_xCu_{1.97-x}S$.

На рис. 3 приведены температурные зависимости коэффициента электронной термо-э.д.с. сплавов. Наблюдаются высокие значения коэффициента термо-э.д.с. от 0.17 до 0.72 мВ/К в области температур от 300 до 470 К, что важно для возможных термоэлектрических приложений.

Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента электронной термо-э.д.с.

На рис. 3 отмечаются аномалии, которые, однако, не связаны с тепловыми эффектами на кривых ДСК. Во-первых, фазовый переход из моноклинной в гексагональную фазу в халькоците не отразился на ходе температурной зависимости коэффициента термо-э.д.с. Во-вторых, аномалии на рис. 3 при 580–640 К в $K_{0.01}Cu_{1.96}S$ и при 660–690 К в $K_{0.02}Cu_{1.95}S$ происходят значительно раньше фазового перехода из гексагональной фазы в кубическую, который отразился на кривых ДСК в интервале 722–743 К. Для ответа на эти и другие вопросы необходимы проведение высокотемпературного рентгенофазового анализа и детальное исследование электронного переноса в этих сплавах.

Заключение

Впервые синтезированы нанокристаллические полупроводниковые сульфиды меди $K_xCu_{1.97-x}S$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05$). Рентгенофазовый анализ при комнатной температуре показал, что образцы представляют собой смесь различных фаз сульфида меди. В состав $K_{0.01}Cu_{1.96}S$ входят фазы $Cu_{1.97}S$ (моноклинный джарлеит), Cu_2S (моноклинный халь-

коцит), имеются следы кубической фазы оксида Cu_2O . Сплав $K_{0.05}Cu_{1.94}S$ состоит из тетрагонального джарлеита $Cu_{1.96}S$ и моноклинного халькоцита (Cu_2S). Вычисленные из полуширины рентгеновских линий размеры кристаллитов лежат в интервале от 10–64 нм у $K_{0.01}Cu_{1.96}S$, 7–47 нм у $K_{0.05}Cu_{1.94}S$. ДСК калориметрия выявила сильный термический эффект около 378 К у всех образцов, что соответствует высокому содержанию фазы моноклинного халькоцита в сплавах. На кривых ДСК всех сплавов имеется также эндотермический тепловой эффект в интервале 722–743 К. Полученные высокие значения коэффициента термо-э.д.с. от 0.17 до 0.72 мВ/К в области температур от 300 до 470 К перспективны для возможных термоэлектрических приложений.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Mao J., Liu Z., Zhou J., Zhu H., Zhang Q., Chen G., Ren Z. Advances in thermoelectrics // Adv. Phys. 2018. V. 67. P. 69–147.
2. Qiu P., Zhu Y., Qin Y., Shi X.; Chen L. Electrical and thermal transports of binary copper sulfides Cu_xS with x from 1.8 to 1.96 // APL Mater. 2016. V. 4. 104805. doi:10.1063/1.4953439.
3. Kubanova M. M., Kuterbekov K. A., Balapanov M. Kh., Ishembetov R. Kh., Kabyshev A. M., Bekmyrza K. Zh. Some Thermoelectric Phenomena in Copper Chalcogenides Replaced by Lithium and Sodium Alkaline Metals // Nanomaterials 2021. V. 11. P. 2238–2286.
4. 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.
5. Балапанов М. Х., Ишембетов Р. Х., Ахметгалиев Б. М., Кутербек К. А., Палымбетов Р. Ш., Сахабаева С., Якшибаев Р. А. Явления переноса в суперионном сплаве $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ // Вестник Башкирского университета. 2020. Т. 25. №4. С. 794–799.
6. Gronvold F., Westrum E. F. Thermodynamics of copper sulfides I. Heat capacity and thermodynamic properties of copper(I) sulfide, Cu_2S , from 5 to 950 K // J. Chem. Thermodyn. 1987. V. 19. P. 1183–1198.
7. Hirahara E. The physical properties of cuprous sulfides – semiconductors // J. Phys. Soc. Japan. 1951. V. 6. P. 422–427.

Поступила в редакцию 03.10.2021 г.

DOI: 10.33184/bulletin-bsu-2021.4.17

**X-RAY PHASE ANALYSIS, DIFFERENTIAL SCANNING THERMOMETRY
AND THERMOELECTRICAL PROPERTIES OF NANOCRYSTALLINE
K_xCu_{1.97-x}S (0 < x < 0.05) COPPER SULFIDES**

© M. Kh. Balapanov^{1*}, R. Kh. Ishembetov¹, M. M. Kubenova², K. A. Kuterbekov²,
S. M. Sakhabaeva², B. M. Akhmetgaliev¹, R. A. Yakshibaev¹

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

²L. N. Gumilyov Eurasian National University
2 Satpayev Street, 010000 Nur-Sultan, Kazakhstan.

*Email: balapanovmk@mail.ru

Semiconducting alloys K_xCu_{1.97-x}S (x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05) were synthesized in a melt mixture of NaOH and KOH hydroxides at a temperature of about 165 °C. All reagents (CuCl, KCl, Na₂S * 9H₂O) were put into a heated Teflon vessel at the same time. The nanostructure was formed in about 16 hours. The resulting product was washed with distilled heated water, then with pure ethanol and dried at 60 °C. X-ray phase analysis at room temperature showed that the samples are mixtures of various phases of the copper sulfide. The composition of K_{0.01}Cu_{1.96}S includes the phases Cu_{1.97}S (monoclinic djurleite), Cu₂S (monoclinic chalcocite), and there are traces of the cubic phase of Cu₂O oxide. Alloy K_{0.05}Cu_{1.94}S consists of tetragonal djurleite Cu_{1.96}S and monoclinic chalcocite (Cu₂S). The crystallite sizes calculated from the half-width of X-ray lines are in the range 10–64 nm for K_{0.01}Cu_{1.96}S and 7–47 nm for K_{0.05}Cu_{1.94}S. The results of differential scanning thermometry and temperature dependences of Seebeck coefficient are presented in the range of 300–700 K. A strong thermal effect of about 378 K is observed in all samples, which corresponds to a high content of the monoclinic chalcocite phase in the alloys. On the DSC curves of all alloys there is also an endothermic thermal effect in the range of 722–743 K. High values of Seebeck coefficient are observed from 0.17 to 0.72 mV/K in the temperature range 300–470 K, which is important for possible thermoelectric applications.

Keywords: X-ray phase analysis, copper sulfide, differential scanning thermometry, phase transitions, thermoelectrics.

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

REFERENCES

1. Mao J., Liu Z., Zhou J., Zhu H., Zhang Q., Chen G., Ren Z. Adv. Phys. 2018. Vol. 67. Pp. 69–147.
2. Qiu P., Zhu Y., Qin Y., Shi X.; Chen L. APL Mater. 2016. Vol. 4. 104805. doi:10.1063/1.4953439.
3. Kubenova M. M., Kuterbekov K. A., Balapanov M. Kh., Ishembetov R. Kh., Kabyshev A. M., Bekmyrza K. Zh. Nanomaterials 2021. Vol. 11. Pp. 2238–2286.
4. 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.
5. Balapanov M. Kh., Ishembetov R. Kh., Akhmetgaliev B. M., Kuterbekov K. A., Palymbetov R. Sh., Sakhabaeva S., Yakshibaev R. A. Vestnik Bashkirskogo universiteta. 2020. Vol. 25. No. 4. Pp. 794–799.
6. Gronvold F., Westrum E. F. J. Chem. Thermodyn. 1987. Vol. 19. Pp. 1183–1198.
7. Hirahara E. J. Phys. Soc. Japan. 1951. Vol. 6. Pp. 422–427.

Received 03.10.2021.