

# Electrical and thermal properties of superionic $K_x Cu_{2-x} S$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.25$ ) alloys

M. Kh. Balapanov<sup>†,1,3</sup>, R. Kh. Ishembetov<sup>1</sup>, K. A. Kuterbekov<sup>2</sup>, A. Kh. Baisheva<sup>1</sup>,  
R. Sh. Palymbetov<sup>2</sup>, S. Sakhabaeva<sup>2</sup>, M. M. Kubenova<sup>2</sup>, R. A. Yakshibaev<sup>1</sup>

<sup>†</sup>BalapanovMK@mail.ru

<sup>1</sup>Bashkir State University, 32 Zaki Validi St., Ufa, 450076, Russia

<sup>2</sup>L. N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Satpaeva St., Nur-Sultan, 010008, Kazakhstan

<sup>3</sup>Bashkir State Medical University, 3 Lenina St., Ufa, 450008, Russia

The paper presents and discusses the results of experimental studies of the electronic conductivity, Seebeck coefficient and thermal conductivity of  $K_x Cu_{2-x} S$  alloys ( $x = 0.1, 0.2, 0.25$ ) in the temperature range from 30 to 420°C. According to the results of X-ray phase analysis, the alloys are mixtures of various phases of copper sulfide: the cubic Fm-3m phase  $Cu_{1.84}S$ , cubic Fm-3m phase  $Cu_2S$ , rhombohedral R-3m phase  $Cu_{17}S_9$ , and metastable tetragonal  $P4_32_12$  phase  $Cu_2S$ . Differential scanning thermometry determined 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. In the temperature range above room temperature, a semiconducting character of conductivity is observed for all samples, which then changes to metallic one (above 102°C, 93°C and 270°C for  $K_{0.1}Cu_{1.9}S$ ,  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ ,  $K_{0.25}Cu_{1.75}S$  compositions respectively). The activation energies for the electronic conduction are 0.16, 0.22, and 0.39 eV for  $K_{0.1}Cu_{1.9}S$ ,  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ ,  $K_{0.25}Cu_{1.75}S$ , respectively. In the range from 130 to 270°C, the activation energy for the  $K_{0.25}Cu_{1.75}S$  alloy decreases to 0.16 eV. The anomalously high peak of Seebeck coefficient observed for the studied alloys at 360–380°C may be caused by the superionic phase transition from the hexagonal to the cubic phase in those fractions of the alloys, which were in the rhombohedral ( $Cu_{17}S_9$ ) and tetragonal ( $Cu_2S$ ) modifications at a room temperature, and then transformed into hexagonal modifications  $Cu_{17}S_9$  and  $Cu_2S$ , respectively, at 84 and 93°C. For the  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  composition above 300°C, a strong jump in Seebeck coefficient (up to 4 mV/K) was observed and a decrease in thermal conductivity (from 0.87 to 0.4 W·m<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), leading to the very high peak value of the dimensionless thermoelectric figure of merit  $ZT = 3.5$  at 380°C, which is important for possible technical applications.

**Keywords:** superionic thermoelectric materials, copper sulfide.

УДК: 538.935, 544.014, 544.228

## Электрические и тепловые свойства суперионных сплавов $K_x Cu_{2-x} S$ ( $x = 0.1, 0.2, 0.25$ )

Балапанов М. Х.<sup>†,1,3</sup>, Ишембетов Р. Х.<sup>1</sup>, Кутербекоев К. А.<sup>2</sup>, Баишева А. Х.<sup>1</sup>,

Палымбетов Р. Ш.<sup>2</sup>, Сахабаева С.<sup>2</sup>, Кубенова М. М.<sup>2</sup>, Якшибаев Р. А.<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, ул. Сатпаева, 2, Нур-Султан, 010008, Казахстан

<sup>3</sup>Башкирский государственный медицинский университет, ул. Ленина, 3, Уфа, 450008, Россия

В работе представлены и обсуждаются результаты экспериментальных исследований электронной проводимости и термо-э.д.с., коэффициента теплопроводности образцов сплавов  $K_x Cu_{2-x} S$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.25$ ) в интервале температур от 30 до 420°C. По результатам рентгенофазового анализа сплавы представляют 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  $P4_32_12$  фазы  $Cu_2S$ . Дифференциальная сканирующая термометрия

выявила эндотермический пик, растянутый от 84 до 102°C, вызванный фазовыми переходами из ромбоэдрической и тетрагональной фаз в гексагональную фазу сульфида меди. В области температур выше комнатной для всех образцов наблюдается полупроводниковый характер проводимости, который затем сменяется на металлический (выше 102°C, 93°C и 270°C для сплавов  $K_{0.1}Cu_{1.9}S$ ,  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ ,  $K_{0.25}Cu_{1.75}S$  соответственно). Энергия активации проводимости составляет 0.16, 0.22 и 0.39 эВ для  $K_{0.1}Cu_{1.9}S$ ,  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  и  $K_{0.25}Cu_{1.75}S$  соответственно. В области от 130 до 270°C энергия активации у сплава  $K_{0.25}Cu_{1.75}S$  снижается до 0.16 эВ. Аномально высокий пик коэффициента термо-э.д.с., наблюдаемый в изучаемых сплавах при 360–380°C, может быть обусловлен суперионным фазовым переходом из гексагональной в кубическую фазу тех фракций сплава, которые при комнатной температуре находились в ромбоэдрической ( $Cu_{17}S_9$ ) и тетрагональной ( $Cu_2S$ ) модификациях, и затем трансформировались в гексагональные модификации  $Cu_{17}S_9$  и  $Cu_2S$  соответственно при 84 и 93°C. Для состава  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  выше 300°C наблюдались сильный рост коэффициента термо-э.д.с. (до 4 мВ/К) и снижение теплопроводности (от 0.87 до 0.4 Вт/м·К), приводящие к очень высокому пиковому значению безразмерной термоэлектрической эффективности  $ZT=3.5$  при 380°C, что важно для возможных технических приложений.

**Ключевые слова:** суперионные термоэлектрические материалы, сульфид меди.

## 1. Введение

Сульфид меди  $Cu_{2-x}S$  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, солнечных элементах, катализаторах, аккумуляторах и топливных элементах [4–6].

Ранее нами были исследованы диффузионные и электрические свойства сульфида меди, допированного литием и натрием. Было показано, что замещение в небольших концентрациях литием приводит к образованию твердых растворов и приводит к улучшению полупроводниковых свойств, снижая при этом в несколько раз ионную проводимость [7–9]. Допирование сульфида меди натрием улучшает термоэлектрические свойства, снижая теплопроводность, однако приводит к образованию при комнатной температуре смеси различных фаз сульфида меди. Образование гомогенной структуры сплава происходит при температурах выше 450°C на базе кубической фазы сульфида меди [10–12]. Предел твердой растворимости натрия в сульфиде меди  $Cu_9S_5$  по оценке [13] 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 электрических свойств калий-допированного сульфида меди с химическим составом  $K_xCu_{2-x}S$  ( $x=0.1, 0.2, 0.25$ ).

Работ по физическим свойствам калийсодержащих сульфидов меди в литературе немного. Согласно работе Т. Ohtani et al. [14] в квазибинарных системах с тяжелыми щелочными катионами (типа  $Cu_2S-K_2S$ ,  $Cu_2S-Rb_2S$ ,  $Cu_2S-Tl_2S$ ) образуются несоизмерные квазиодномерные структуры с общей формулой  $ACu_7S_4$  ( $A=Tl, K, Rb$ ). В работе Ли [15] 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  $0.5 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$  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 [15] пиковые значения термоэлектрической добротности  $ZT \approx 0.12$  при 350 К,  $ZT \approx 0.19$  при 575 К.

## 2. Техника эксперимента

### 2.1. Приготовление и аттестация образцов

Полупроводниковые сплавы составов сплавов  $K_xCu_{2-x}S$  ( $x=0.1, 0.2, 0.25$ ) были синтезированы в расплаве смеси гидроксидов NaOH и KOH при температуре около 165°C. Все реагенты ( $CuCl$ ,  $KCl$ ,  $Na_2S \cdot 9H_2O$ ) закладывались в нагретый тефлоновый сосуд одновременно. Наноструктура формировалась в течение 16 часов. Полученный продукт промывали дистиллированной нагретой водой, затем чистым этанолом, и сушили при 60°C.

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.

### 2.2. Методика измерения кинетических параметров

Для измерений транспортных характеристик из порошка были спрессованы таблетки в виде параллелепипедов размерами  $2 \times 5 \times 20 \text{ мм}$  под давлением 3–5 т/см<sup>2</sup>. Отжиг таблеток производился в среде аргона при 400°C в течение 8 часов.

Электронная проводимость измерялась на постоянном токе четырехзондовым методом при двух направлениях тока для исключения вклада термо-э.д.с. Коэффициент электронной термо-э.д.с. измеряли в отсутствие тока через образец по методике, описанной в работе [16]. Погрешность измерений не превышала 4–5%.

Теплопроводность измерялась методом сравнения с эталоном, которым служила пластинка кварца. Погрешность измерений теплопроводности составляла 6–10%.

### 3. Результаты и обсуждение

#### 3.1. Рентгенофазовый анализ и дифференциальная сканирующая калориметрия

На Рис. S1 (дополнительный материал) для примера представлена порошковая дифрактограмма образца  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ .

По результатам рентгенофазового анализа образец  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  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<sub>3</sub>2,2 (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°C [3], мы считаем, что объяснить наличие этой фазы в сплаве 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].

На Рис. S2 (дополнительный материал) представлены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии для свежеприготовленных порошков  $K_{0.1}Cu_{1.9}S$  и  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ , снятые в атмосфере воздуха на приборе DSC-1 фирмы Mettler.

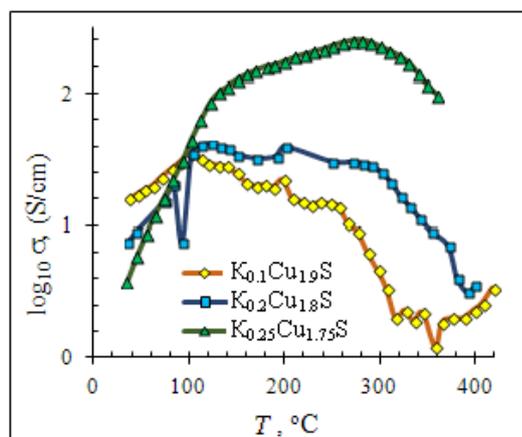
На кривых ДСК на Рис. S2 для обоих образцов наблюдается растянутый от 84 до 102°C эндотермический тепловой эффект, который, по нашему мнению, вызван в совокупности фазовыми переходами из ромбоэдрической и тетрагональной фаз в гексагональную

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°C. Согласно работе Д. Чакрабарти и Д. Лафлина [18] фазовый переход из тетрагональной фазы  $Cu_2S$  в гексагональную фазу джарлеита происходит при 94°C.

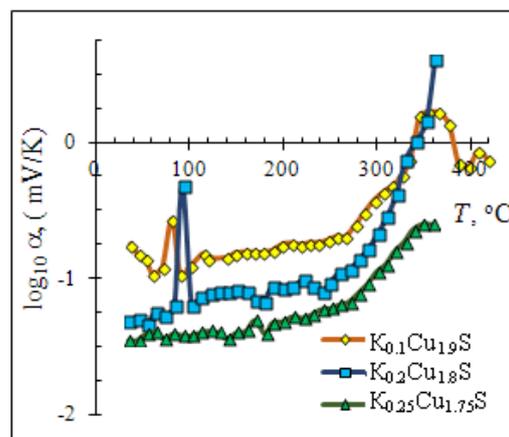
Теплота эффекта в  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  увеличивалась при повторном нагреве практически в три раза (с 1.58 Дж/г до 4.85 Дж/г). Наблюдаемое увеличение теплоты перехода может объясняться ростом количества тетрагональной фазы в сплаве при охлаждении нагретого сплава. Это подтверждается данными Е. Розебума, который упоминает в своей работе [19], что при охлаждении примерно на 20°C нагретого выше 110°C джарлеита  $Cu_{1.97}S$  появлялись дифракционные пики тетрагональной фазы. По мере дальнейшего снижения температуры пики увеличивались по интенсивности, достигали максимума около 80°C, затем уменьшались и исчезали при 25°C. При нагреве до 350°C и последующем охлаждении интенсивность пиков тетрагональной фазы при 25°C уменьшалась только наполовину.

Согласно данным Т. Ohtani et al. [14] в  $KCu_7S_4$  при 172°C наблюдается небольшой эндотермический эффект. На Рис. 2 для  $K_{0.1}Cu_{1.9}S$  и  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  никаких эффектов около 172°C не отмечено, что подтверждает результаты рентгенофазового анализа по отсутствию фазы  $KCu_7S_4$  в этих сплавах.

При 310–330°C на Рис. S2 (дополнительный материал) наблюдается резкий подъем кривых 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 постепенной перестройкой кубического дигенита  $Cu_{1.84}S$  в кубический дигенит (халькоцит)  $Cu_2S$ , связанный с испарением серы. При испарении серы уменьшается дефицит меди в решетке, что должно сопровождаться снижением электронной проводимости фазы при достижении термодинамического равновесия. Снижение проводимости выше 300°C было отмечено во всех образцах, что можно видеть ниже на Рис. 1а.



a



b

**Рис. 1.** (Color online) Температурные зависимости электронной проводимости (а) и коэффициента электронной термо-э.д.с. (б) образцов  $K_xCu_{2-x}S$  в полулогарифмических координатах.

**Fig. 1.** (Color online) Temperature dependences of the electronic conductivity (a) and Seebeck coefficient (b) for  $K_xCu_{2-x}S$  samples in semi-logarithmic coordinates.

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

На Рис. 1 представлены температурные зависимости электронной проводимости (Рис. 1а) и коэффициента электронной термо-э.д.с. (Рис. 1б) исследуемого сплава.

В области температур выше комнатной для всех образцов наблюдается полупроводниковый характер проводимости, который затем сменяется на металлический (выше 102°C, 93°C и 270°C для сплавов  $K_{0.1}Cu_{1.9}S$ ,  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ ,  $K_{0.25}Cu_{1.75}S$  соответственно). Энергия активации проводимости составляет 0.16, 0.22 и 0.39 эВ для  $K_{0.1}Cu_{1.9}S$ ,  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$  и  $K_{0.25}Cu_{1.75}S$  соответственно. В области от 130 до 270°C энергия активации у сплава  $K_{0.25}Cu_{1.75}S$  снижается до 0.16 эВ.

На графике электронной проводимости  $K_{0.2}Cu_{1.8}S$ , также как на графике термо-э.д.с. отмечается резкий пик около 93°C. Причиной его может быть фазовый переход в ромбоэдрической фазе дигенита  $Cu_{17}S_9$  и (или) тетрагональной фазе  $Cu_2S$ , зафиксированный на кривой ДСК (Рис. S2, дополнительный материал). При 102°C происходит переход типа полупроводник-металл в  $K_{0.1}Cu_{1.9}S$ .

Согласно справочнику Д. Чакрабартти и Д. Лафлина [18], при повышении температуры равновесное содержание меди в кубическом дигените постепенно стремится к составу  $Cu_2S$  (возможный механизм — за счет испарения серы): при 100°C предельный дефицит меди соответствует составу  $Cu_{1.835}S$ , при 150°C —  $Cu_{1.875}S$ , при 200°C —  $Cu_{1.902}S$ , при 300°C —  $Cu_{1.944}S$ , при 435°C —  $Cu_{1.999}S$ . Дырочная проводимость сульфида меди  $Cu_{2-6}S$  обусловлена катионными вакансиями, концентрация которых пропорциональна степени нестехиометричности  $\delta$  [1], поэтому при нагреве дигенита  $Cu_{1.84}S$ , содержание которого в сплаве близко к половине, проводимость сплава убывает из-за снижения концентрации дырок в фазе кубического дигенита. Проводимость дигенита состава  $Cu_{1.84}S$  при 20°C по данным К. Окамото и Ш. Каваи [1], составляет  $2100 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ , а при составе, близком к  $Cu_2S$ , проводимость, в зависимости от способа получения, составляет  $5 \div 15 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ .

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

Интересно, что в низкотемпературной области — до 100°C, проводимость сплавов снижается с ростом содержания калия, а выше 100°C происходит инверсия — зависимость проводимости от концентрации калия становится противоположной. Возможное объяснение этому — то, что атомы калия ниже 100°C могут быть электрически нейтральными дефектами, рассеивающими носители тока, а выше 100°C — ионизируются, и вносят дополнительные носители тока, концентрация которых пропорциональна содержанию калия. Еще более интересно, что коэффициент термо-э.д.с. подобной инверсии не испытывает.

В целом, температурные зависимости электронной проводимости и коэффициента электронной термо-э.д.с.

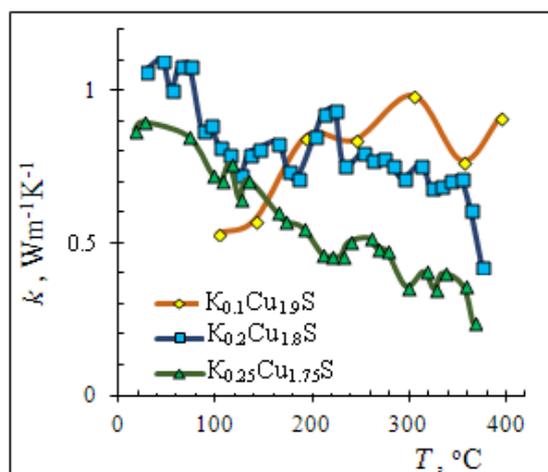


Рис. 2. (Color online) Температурные зависимости теплопроводности образцов  $K_xCu_{2-x}S$ .

Fig. 2. (Color online) Temperature dependences of the thermal conductivities of  $K_xCu_{2-x}S$  samples.

на Рис. 1 носят сложный характер и трудно поддаются интерпретации ввиду многофазности сплавов.

### 3.3. Теплопроводность

Кубические фазы дигенита и халькоцита являются суперионными [1, 2]. Следовательно, исследуемые сплавы, которые на две трети состоит из этих двух фаз, также являются суперионными 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) [4, 20], поэтому суперионные халькогениды меди обладают низкой решеточной теплопроводностью. Дополнительными факторами снижения общей теплопроводности в исследуемых сплавах служат примесные ионы калия, приводящие к росту рассеяния фононов и электронов, а также нанодисперсность зерен, увеличивающая количество дефектов структуры на границах фаз.

Как следствие, теплопроводности сплавов  $K_xCu_{2-x}S$  в исследованной области температур имеют низкие значения, от 1.1 до  $0.2 \text{ Вт}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ , как видно на Рис. 2.

### 3.4. Термоэлектрическая мощность и термоэлектрическая эффективность

По результатам измерений кинетических параметров были определены значения термоэлектрической мощности  $P = \alpha^2 \sigma$  и безразмерной термоэлектрической добротности  $ZT = \sigma \alpha^2 T / k$  материалов, представленные на Рис. 3 и 4 в зависимости от температуры.

До 300°C наблюдаются низкие значения  $P$  и  $ZT$ , не представляющие практического интереса, однако в области 360–400°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 [21].

Нечто подобное происходит и в исследуемых нами сплавах в области температур 360–380°C (см. Рис. 1b, 3, 4). В крупнокристаллическом сульфиде меди состава  $\text{Cu}_2\text{S}$  наблюдается 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 Fm3m [18]. Температура второго фазового перехода сильно снижается с увеличением нестехиометрии  $\delta$  в формуле  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  [1, 3, 18]. Также температуру перехода может снижать наноразмерность зерен в материале [17].

Первый фазовый переход около 100°C слабо проявился на температурных зависимостях свойств изучаемых сплавов, так как при комнатной температуре в сплавах нет низкотемпературной моноклинной фазы  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{S}$  и невелико содержание ромбоэдрической фазы дигенита  $\text{Cu}_{17}\text{S}_9$ .

Аномально высокий пик термо-э.д.с. при 360–380°C (Рис. 1b), приводящий к пикам термоэлектрической мощности и эффективности ZT на Рис. 3 и 4 соответственно, может быть обусловлен 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 260–300°C, что отражается в виде резкого спада на температурных зависимостях проводимости (Рис. 1a) и резкого подъема коэффициента термо-э.д.с. (Рис. 1b), а при 380°C переходит в кубическую форму фракция  $\text{Cu}_2\text{S}$ , претерпевшая до этого переход из тетрагональной в гексагональную модификацию.

#### 4. Заключение

Полученные сплавы с общей химической формулой  $\text{K}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $x=0.1, 0.2, 0.25$ ) представляют собой смесь фаз сульфида меди: кубической Fm-3m фазы  $\text{Cu}_{1.84}\text{S}$ , кубической Fm-3m фазы  $\text{Cu}_2\text{S}$ , ромбоэдрической R-3m фазы  $\text{Cu}_{17}\text{S}_9$  и метастабильной тетрагональной P4<sub>3</sub>2<sub>1</sub>2 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 80–100°C отмечены небольшие скачки и изменения хода температурных зависимостей проводимости, коэффициента термо-э.д.с. и теплопроводности.

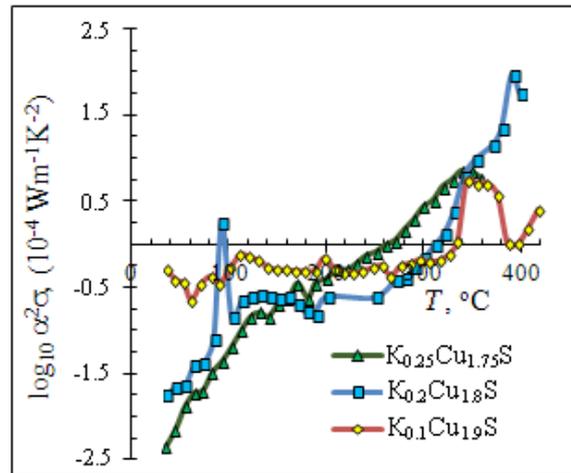


Рис. 3. (Color online) Температурные зависимости термоэлектрической мощности  $P = \alpha^2 \sigma$  образцов  $\text{K}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ .

Fig. 3. (Color online) Temperature dependences of the thermoelectric power  $P = \alpha^2 \sigma$  of  $\text{K}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  samples.

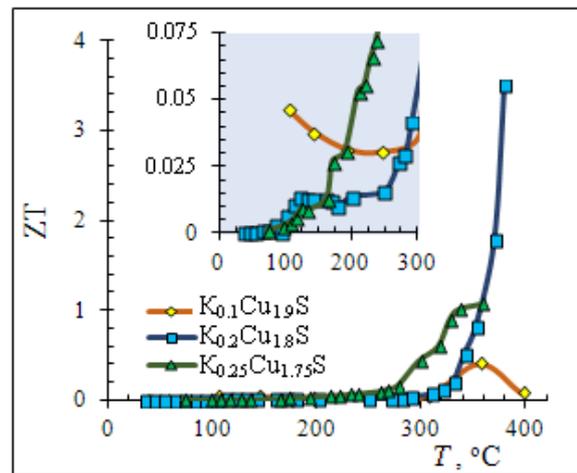


Рис. 4. (Color online) Температурные зависимости безразмерной термоэлектрической эффективности ZT образцов  $\text{K}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ . На вставке в крупном масштабе показан участок рисунка до 300°C.

Fig. 4. (Color online) Temperature dependences of the dimensionless thermoelectric figure of merit ZT of alloys  $\text{K}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ . The inset shows on a large scale the part of the figure up to 300°C.

В низкотемпературной области — до 100°C, проводимость сплавов снижается с ростом содержания калия, а выше 100°C происходит инверсия — зависимость проводимости от концентрации калия становится противоположной.

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 для состава  $\text{K}_{0.2}\text{Cu}_{1.8}\text{S}$ , что может представлять большой интерес для практического применения этого материала.

*Дополнительный материал / Supplementary material.*  
Электронная версия статьи содержит дополнительный

материал (Рис. S1, Рис. S2), доступный безвозмездно на сайте журнала ([lettersonmaterials.com](http://lettersonmaterials.com)). / The online version of this paper contains supplementary material (Fig. S1, Fig. S2) available free of charge at the journal's Web site ([lettersonmaterials.com](http://lettersonmaterials.com)).

*Благодарности/Acknowledgements.* Исследование выполнено при поддержке Министерства образования и науки Республики Казахстан в рамках научно-технической программы BR05236795 “Развитие технологии водородной энергетики в Республике Казахстан”. / This research was supported by the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan in the framework of the scientific and technology Program BR05236795 “Development of Hydrogen Energy Technologies in the Republic of Kazakhstan”.

### Литература/ References

1. K. Okamoto, Sh. Kawai. J. Appl. Phys. 12, 1130 (1973). [Crossref](#)
2. R. A. Yakshibaev, M. K. Balapanov, V. N. Konev. Sov. Phys. Solid State. 28 (5), 2189 (1986).
3. N. Kh. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, E. V. Skudnova, S. N. Chizhevskaya. Semiconducting Chalcogenides and Alloys on Their Basis. Moscow, Nauka (1975) 220 p. (in Russian) [Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Поретская, Е. В. Скуднова, С. Н. Чижевская. Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе. Москва, Наука (1975) 220 с.]
4. P. Qiu, X. Shi, L. Chen. Energy Storage Materials. 3, 85 (2016). [Crossref](#)
5. H. Gao, Ch. Zhai, Ch. Yuan, Zh.-Q. Liu, M. Zhu. Electrochimica Acta. 330, 135214 (2019). [Crossref](#)
6. M.-R. Gao, Y.-F. Xu, J. Jiang, Sh.-H. Yu. Chem. Soc. Rev. 42, 2986 (2013). [Crossref](#)
7. M. Kh. Balapanov, R. A. Yakshibaev, I. G. Gafurov, R. Kh. Ishembetov, Sh. M. Kagarmanov. Bulletin of the Russian Academy of Sciences. Physics. 69 (4), 545 (2005). (in Russian) [М. Х. Балапанов, Р. А. Якшибаев, И. Г. Гафуров, Р. Х. Ишембетов, Ш. М. Кагарманов. Известия РАН. Серия физ. 69 (4), 545 (2005).]
8. M. Kh. Balapanov, R. Kh. Ishembetov, K. A. Kuterbekov, T. N. Nurakhmetov, E. K. Urazaeva, R. A. Yakshibaev. Inorg. Materials. 50, 930 (2014). [Crossref](#)
9. R. K. Ishembetov, M. K. Balapanov, Y. K. Yulaeva. Russ. J. Electrochem. 47, 416 (2011). [Crossref](#)
10. M. Kh. Balapanov, R. Kh. Ishembetov, K. A. Kuterbekov, M. M. Kubenova, R. F. Almukhametov, R. A. Yakshibaev. Ionics. 24, 1349 (2018). [Crossref](#)
11. M. Kh. Balapanov, R. Kh. Ishembetov, A. M. Kabyshev, M. M. Kubenova, K. A. Kuterbekov, Yu. Kh. Yulaeva, R. A. Yakshibaev. Bulletin of Bashkir University. 24 (4), 823 (2019). (in Russian) [М. Х. Балапанов, Р. Х. Ишембетов, А. М. Кабышев, М. М. Кубенова, К. А. Кутербеков, Ю. Х. Юлаева, Р. А. Якшибаев. Вестник Башкирского университета. 24 (4), 823 (2019).] [Crossref](#)
12. M. M. Kubenova, M. Kh. Balapanov, K. A. Kuterbekov, R. Kh. Ishembetov, A. M. Kabyshev, Y. Kh. Yulaeva. Eurasian J. Phys. and Func. Mat. 4 (1), 67 (2020). [Crossref](#)
13. Z.-H. Ge, X. Liu, D. Feng, J. Lin, J. He. Adv. Energy Mater. 6 (16), 1600607 (2016). [Crossref](#)
14. T. Ohtani, J. Ogura, H. Yoshihara, Y. Yokota. J. Solid State Chem. 115, 379 (1995). [Crossref](#)
15. X. Li, C. Hu, X. Kang, Q. Len, Y. Xi, K. Zhang, H. Liu. J. Mater. Chem. A. 1, 13721 (2013). [Crossref](#)
16. C. Wagner. Progr. in Sol. Chem. Phys. 7, 1 (1972). [Crossref](#)
17. I. P. Suzdalev. Nanotechnology: Physicochemistry of nanoclusters, nanostructures and nanomaterials. Moscow, LIBROCOM (2009) 592 p. (in Russian) [И. П. Суздаев. Нанотехнология: Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. Москва, Кн. дом «ЛИБРОКОМ» (2009) 592 с.]
18. D. J. Chakrabarti, D. E. Laughlin. Bull. Alloy Phase Diagr. 4, 254 (1983). [Crossref](#)
19. E. H. Roseboom. Econ. Geol. 61, 641 (1966). [Crossref](#)
20. H. L. Liu, X. Shi, F. F. Xu, L. L. Zhang, W. Q. Zhang, L. D. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G. J. Snyder. Nat. Mater. 11 (5), 422 (2012). [Crossref](#)
21. H. L. Liu, X. Yuan, P. Lu, X. Shi, F. F. Xu, Y. He, Y. S. Tang, S. Q. Bai, W. Q. Zhang, L. D. Chen, Y. Lin, L. Shi, H. Lin, X. Y. Gao, X. M. Zhang, H. Chi, C. Uher. Adv. Mater. 25, 6607 (2013). [Crossref](#)