

## ТЕМПЕРАТУРНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ТРОЙНЫХ СИСТЕМ ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕДИ

Р.Х. Ишембетов<sup>1</sup>, М.Х. Балапанов<sup>1</sup>, С.Р. Ишембетов<sup>1</sup>, К.А. Кутербекков<sup>2</sup>, Т.Н. Нурахметов<sup>2</sup>,  
Р.А. Якшибаев<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Башкирский государственный университет, г. Уфа, Россия;

<sup>2</sup> Евразийский национальный университет им. Л.Н. Гумилева, г. Астана, Казахстан

## TEMPERATURE DEPENDENCES OF THE HEAT CONDUCTIVITY FOR TRIPLEX SYSTEMS OF COPPER CHALCOGENIDES

R.Kh. Ishembetov<sup>1</sup>, M.Kh. Balapanov<sup>1</sup>, S.R. Ishembetov<sup>1</sup>, K.A. Kuterbekov<sup>2</sup>,  
T.N. Nurakhmetov<sup>2</sup>, R.A. Yakshibaev<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Bashkir State University, Ufa, Russia;

<sup>2</sup> Eurasian National University n.a. L.N. Gumilyev, Astana, Kazakhstan.

Представлены измерения теплопроводности халькогенидов меди  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$  ( $y=0.75, 0.5, 0.15$ ) в области температур от комнатной до  $400^\circ\text{C}$ . Наблюдаемые значения теплопроводности лежат в диапазоне от  $0.45$  до  $1.4 \text{ Вт м}^{-1} \text{ К}^{-1}$ . Низкая теплопроводность изученных халькогенидов при высоких коэффициентах электронной термо-эдс и проводимости делает их перспективными термоэлектриками.

The measurements of heat conductivity for copper chalcogenides  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$  ( $y=0.75, 0.5, 0.15$ ) in the temperature range from room temperature to  $400^\circ\text{C}$  have been presented. The experimental heat conductivity values are within the range from  $0.45$  to  $1.4 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . The low heat conductivity of the investigated chalcogenides at high coefficients of electron thermoelectric power and conductivity makes them promising thermoelectrics.

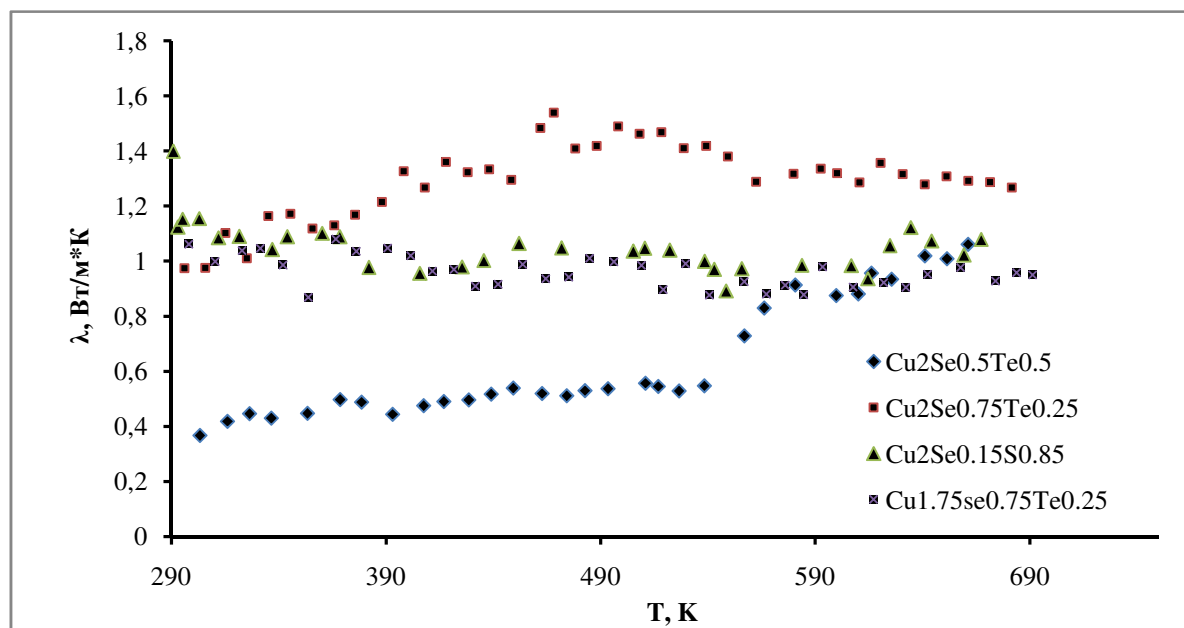
В рамках данной работы нами разработана методика синтеза термоэлектрического материала на основе твердого раствора селенида и теллурида меди. Замещение меди литием повышает термо-эдс и снижает ионную проводимость [1-3]. Замещение по анионной подрешетке в сульфиде меди в этом отношении исследовано слабо. Известны недавние интересные результаты [4] по квазибинарной системе  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}_y\text{Se}_{1-y}$ , в нанокристаллах которой обнаружен плазмонный эффект, и уменьшение ширины запрещенной зоны от  $1.85$  до  $1.45 \text{ эВ}$  с ростом относительного содержания серы  $S/(S+\text{Se})$  от  $0.2$  до  $1.0$ . В настоящей работе представлены измерения теплопроводности синтезированных нами тройных систем халькогенидов меди  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$  ( $y=0.75, 0.5, 0.15$ ).

Образцы для исследований были приготовлены методом высокотемпературного ампульного синтеза спеканием элементарных компонентов в вакуумированных до давления  $\sim 10^{-3} \text{ Па}$  пирексовых ампулах. Твердые растворы состава  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$  ( $y=0.75, 0.5, 0.15$ ) были приготовлены твердофазным методом из элементов высокой чистоты. Навески помещались в кварцевые ампулы, которые заполнялись аргоном, закрывались крышкой и подвергались отжигу в течение  $100$  часов в атмосфере аргона при температуре  $500^\circ\text{C}$ .

Из фракции полученного порошка со средним размером зерен  $40-50 \text{ мкм}$  были спрессованы образцы для исследования электрофизических свойств. Образцы для измерений получали холодным прессованием из порошка с последующим спеканием при высокой температуре. Применялось сухое прессование порошка в пресс-форме из нержавеющей стали при давлении  $2-5 \text{ т/см}^2$ . Для измерений теплопроводности прессовали из порошка таблетки

диаметром 1 см и толщиной 3-5 мм. Спрессованные таблетки подвергали спеканию при 300-400 °С в течение 6-8 часов в атмосфере аргона.

Измерения проводили методом сравнения, эталоном служила пластинка плавленного кварца. При расчетах использовалась калибровочная температурная зависимость теплопроводности эталона. Чтобы исключить окисление образца и деталей установки при высоких температурах, все измерения проводились в кварцевой трубке, заполненной осушенным аргоном. Для предотвращения химического взаимодействия исследуемого образца при высоких температурах с деталями ячейки, прилегающие к образцу детали были изготовлены из химически стойкого и высоко-теплопроводящего графита. Относительная погрешность измерения теплопроводности, определялась, в основном, погрешностями измерения и контроля перепада температур по толщине образца и эталона, и не превышала  $6 \pm 7\%$ .



**Рис. 1** - Температурные зависимости коэффициента теплопроводности образцов системы  $\text{Cu}_2\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$  ( $y=0.75, 0.5, 0.15, 0$ ) и сплава  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$

Аттестация полученных материалов проводилась методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии и ДСК-калориметрии. Размеры зерен образцов оценивались на электронном сканирующем микроскопе. На рис. 1 показаны температурные зависимости теплопроводности сплавов из тройной системы  $\text{Cu}_2\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$  ( $y=0.75, 0.5, 0.15$ ) и  $\text{Cu}_{1.75}\text{Se}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ . Наибольшее значение теплопроводности имеет состав  $\text{Cu}_2\text{Se}_{0.75}\text{Te}_{0.25}$ . Замещение селена теллуrom, как видно из представленных на рисунках графиков снижает теплопроводность, особенно в области температур до 540К. Для всех трех составов  $\text{Cu}_2\text{Se}_y\text{Te}_{1-y}$  ( $y=0.75, 0.5, 0.15$ ) наблюдается понижение теплопроводности с ростом температуры.

В исследованном интервале температур от комнатной температуры до 690К наблюдаемые значения теплопроводности лежат в диапазоне от 0.45 до 1.4 Вт  $\text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$ . Наиболее низкие значения теплопроводности (от 0.4 до 0.6 Вт  $\text{м}^{-1} \text{К}^{-1}$ ) наблюдаются для состава  $\text{Cu}_2\text{Se}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$  до температуры 540К. Снижение теплопроводности увеличивает термоэлектрическую эффективность материала  $Z=\alpha^2\sigma/\chi$ , поэтому низкая теплопроводность халькогенидов, наряду с высокими коэффициентами термо-эдс и проводимостью, делает их перспективными термоэлектриками.

**Список использованных источников:**

1. *Balapanov M. Kh., Gafurov I. G., Mukhamed'yanov U. Kh., Yakshibaev R. A., and Ishembetov R. Kh.* Ionic conductivity and chemical diffusion in superionic  $\text{Li}_x\text{Cu}_{2-x}\text{S}$  ( $0 < x < 0.25$ ) // *Phys. Stat. Sol. (b)* 2004.V.241, No. 1, 114– 119.
2. *Балапанов М.Х.* // *Вестник Башкирского университета*, 2006. №2. С.32-35.
3. *Ишембетов Р.Х., Балапанов М.Х., Юлаева Ю.Х.* // *Электрохимия*. 2011. Т. 47. №4. С. 442-445.
4. *Dilena E., Dorfs D., Chandramohan G., Miszta K., Povia M., Genovese A., Casu A., Prato M. and Manna L.* // *J. Mater. Chem.*, 2012. V.22. P. 13023-13031.