

## ТЕПЛО- И ЭЛЕКТРОПЕРЕНОС В СИСТЕМЕ *Cu-Ge-As-Se*

**О.П. Щетников, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин**

*Уральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н.Ельцина  
Институт естественных наук и математики  
620002, Екатеринбург, Россия  
E-mail: [o.shchetnikov@yandex.ru](mailto:o.shchetnikov@yandex.ru)*

## HEAT AND ELECTRIC TRANSFER IN THE SYSTEM *Cu-Ge-As-Se*

**O.P. Shchetnikov, N.V. Melnikova, A.N. Babushkin**

*Ural Federal University n.a. B.N. Yeltsin, Institute of Natural Sciences and Mathematics,  
Ekaterinburg, 620002 Russia  
E-mail: [o.shchetnikov@yandex.ru](mailto:o.shchetnikov@yandex.ru)*

Проанализировано влияние температур (300 – 400 К) и концентраций на электропроводность, термоэдс и коэффициент теплопроводности халькогенидов меди с общей формулой  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ . Выявлена немонотонность температурной зависимости теплопроводности с аномалией при 358 К.

The influence of temperatures (300–400 K) and concentrations on the electrical conductivity, thermopower, and thermal conductivity ratio of copper chalcogenides with general formula  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  is analyzed. The nonmonotonicity of the temperature dependence of thermal conductivity with an anomaly at 358 K was revealed.

Ранее исследованные особенности поведения электрофизических характеристик системы *Cu-Ge-As-Se* [1-4] в широком интервале температур и давлений показали, что электросопротивление уменьшается с ростом давления, в материалах наблюдается отрицательное магнитосопротивление. Кроме того, селенид германия *GeSe* имеет достаточно высокий коэффициент Зеебека ( $\sim 600 \text{ mK}\cdot\text{K}^{-1}$ ) и относится к группе материалов, перспективных для использования в термоэлектрических преобразователях (например, [1, 2])

Целью наших исследований является изучение концентрационных и температурных зависимостей электро- и теплопроводности, а также термоэдс четверных халькогенидов  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  и выявление возможности их использования в термоэлектрических преобразователях.

Структура образцов приведена в таблице 1 (для смеси фаз – весовые проценты).

Таблица 1:

Кристаллическая структура исследованных образцов  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  [5]

x	0 (GeSe)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.6	0.7	0.8	1 (CuAsSe <sub>2</sub> )
Сингония	Орторомб	Смесь фаз	Орторомб	Куб	Тетрагон	Тетрагон	Тетрагон	Орторомб	Куб

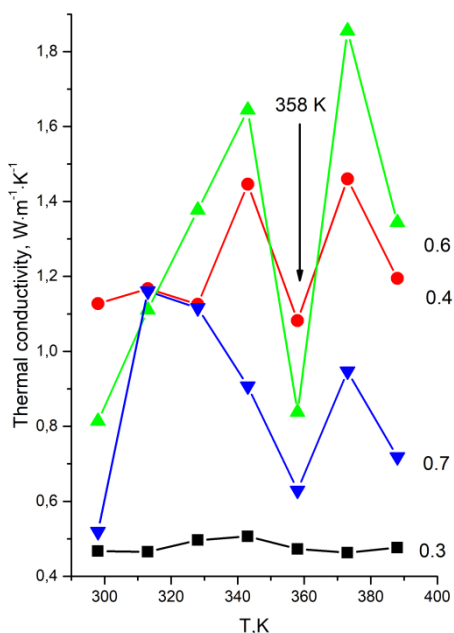
Параметры, нм	a=1.083 b=0.383 c=0.439	GeSe 63% Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub> 31% CuAsSe <sub>2</sub> 6%	a=1.085 b=0.384 c=0.438	a=0.554	a=0.395 c=0.549	a=0.395 c=0.548	a=0.394 c=0.547	a=0.549 b=0.550 c=0.558	a=0.549
---------------	-------------------------------	-----------------------------------------------------------------------------	-------------------------------	---------	--------------------	--------------------	--------------------	-------------------------------	---------

Измерения электропроводности проводили четырехзондовым методом на постоянном токе. При измерениях термоэдс в образце поддерживали градиент температуры  $4 \pm 1$  К. Теплопроводность измеряли на модифицированном измерителе ИТ- $\lambda$ -400, использующем метод динамического калориметра.

При измерениях теплопроводности обнаружено, что для составов всех концентраций температурные зависимости теплопроводности не подчиняются закону  $\lambda_{\text{смп}} \sim T^{-1}$ , то есть для данной системы материалов фоновая теплопроводность не является основным механизмом переноса тепла.

При этом теплопроводность при комнатной температуре для образцов  $x = 0.1$  максимальна (около  $5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) для исследованной системы. Учитывая, что по структурным данным (таблица 1) этой концентрации соответствует смесь фаз с преобладанием селенида германия, можно ожидать, что именно это соединение дает основной вклад в теплопроводность. Заметим, что теплопроводность селенида германия при комнатной температуре около  $2 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  и определяется фоновым механизмом рассеяния [6].

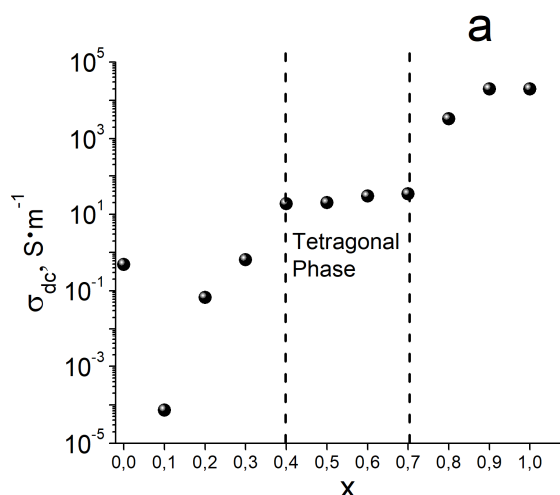
При изменении концентрации CuAsSe<sub>2</sub> ситуация изменяется. При концентрациях  $x = 0.4, 0.6$  и  $0.7$  теплопроводность от температуры зависит немонотонно и имеет минимум при 358 К (рис.1). Это позволяет предположить, что в тетрагональной фазе происходит изменение механизма переноса тепла и существенный вклад в теплопроводность вносят нефоновые механизмы рассеяния.



**Рис. 1** - Температурные зависимости теплопроводности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ . Значения  $x$  приведены на рисунке

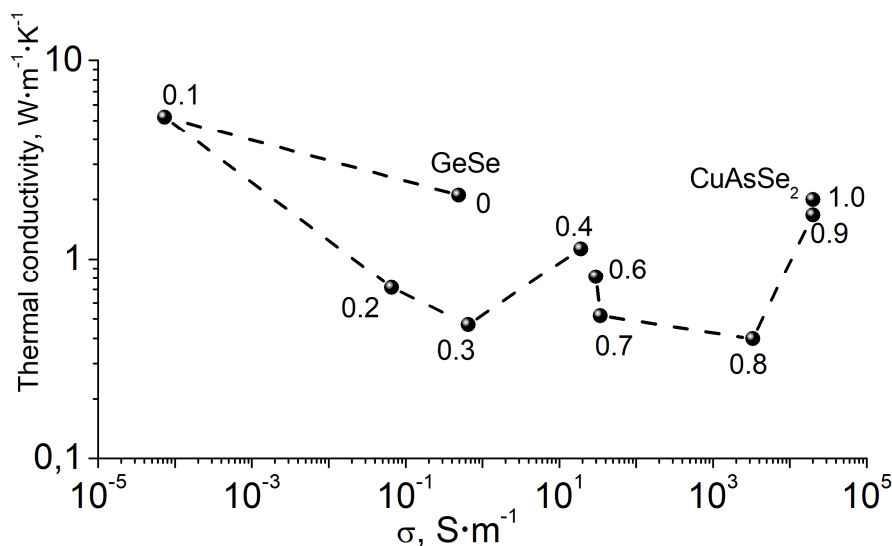
Абсолютная величина проводимости  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  достаточно велика и существенно зависит от состава (рис.2). В кубической и орторомбической фазах с  $x$  меньше 0.3 проводимость не превышает  $0.6 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , при переходе в тетрагональную фазу проводимость резко возрастает от  $19 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  для  $x = 0.4$  до  $34 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  при  $x = 0.7$ . При  $x = 0.8$  проводимость резко

увеличивается почти на два порядка до  $\sim 3000 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$ . Для всех составов при значениях  $x$  от 0.1 до 0.7 электропроводность имеет активационную природу, для составов  $x = 0.8, 0.9$  практически не зависит от температуры, что свидетельствует о высокой концентрации носителей заряда и подтверждает известные данные [7].



**Рис. 2** - Концентрационная зависимость электропроводности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  на постоянном токе от состава при комнатной температуре

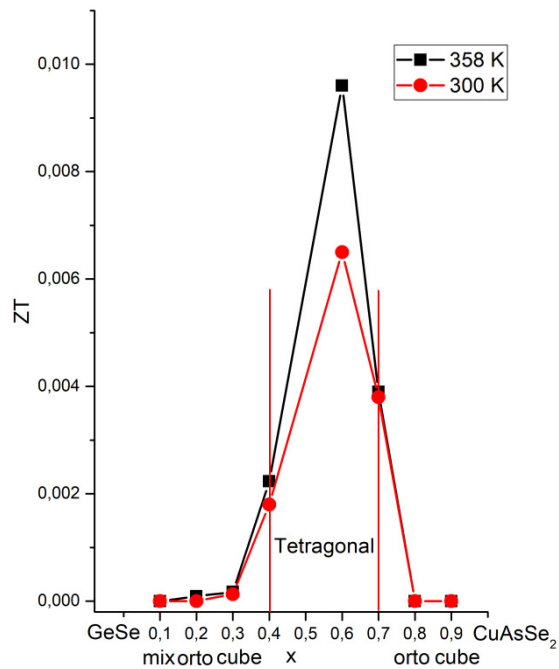
Для составов с  $x=0.8, 0.9$  слабая зависимость теплопроводности от температуры может свидетельствовать о вкладе электронной составляющей теплопроводности. Однако оценки в соответствии с [8] показали, что электронный вклад в теплопроводность не превышает 1%. На рис. 3 приведена диаграмма, иллюстрирующая связь теплопроводности и электропроводности образцов изученной системы.



**Рис.3** - Связь между электропроводностью и теплопроводностью образцов системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ . Концентрация  $x$  указана на диаграмме

Термоэдс в исследованном диапазоне  $T = 300 - 400 \text{ K}$  монотонно возрастает с температурой, причем максимальное значение коэффициента Зеебека ( $\sim 1000 \text{ mK}\cdot\text{K}^{-1}$ ) имеется у системы с  $x = 0.6$ .

На рис. 4 показана концентрационная зависимость термоэлектрической добротности  $ZT = \frac{\alpha^2 \sigma T}{\lambda_{\text{samp}}}$  ( $T$  – температура,  $\alpha$  – коэффициент термоэдс,  $\sigma$  – удельная электропроводность) исследованных материалов при 300 К и при 358 К, температуре, при которой теплопроводность тетрагональной фазы имеет минимальное значение.



**Рис. 4** - Концентрационные зависимости термоэлектрической добротности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при 300 К и 358 К

Видно, что максимальная термоэлектрическая добротность материалов системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  наблюдается для  $x = 0.6$  в тетрагональной кристаллической структуре. Особенности поведения всех изученных характеристик при  $x = 0.6$  до конца не понятны. В то же время резкий рост добротности в узком интервале концентраций позволяет предложить способы заметного повышения термоэлектрической добротности, в частности - в уменьшении теплопроводности за счет создания, например, дополнительных барьеров для переноса тепла при уменьшении размеров зерен и при введении дополнительных рассеивающих центров, например - нанотрубок.

### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ:

1. *Игнатченко О.А., Бабушкин А.Н., Мельникова Н.В.* // ФТТ. 1993. Т. 35. Вып. 8. С. 1983-1987.
2. *Sist M, Gatti C, Nørby P, Cenedese S, Kasai H, Kato K, Iversen BB.* // Chemistry. 2017, V. 23, N 28. P. 6888-6895. DOI: 10.1002/chem.201700536
3. *Imatov R.M., Petrov I.I.* // Sov. Phys. Crystallogr. 1968, N 13. P. 335–338.
4. *Zaikova V. E., Melnikova N. V., Tebenkov A. V., Mirzorakhimov A. A., Shchetnikov O. P., Babushkin A. N., Sukhanova G. V.* // J. Phys. Conf. Ser. 2017, V. 917, N 8. P. 082009. DOI: 10.1088/1742-6596/917/8/082009
5. *Мельникова Н.В., Кобелев Л.Я., Злоказов В.Б.* // ПЖТФ. 1995. Т. 21. Вып. 1. С. 9-13. [Mel'nikova N.V., Kobelev L.Ya., Zlokazov V.B. // Tech. Phys. Lett. 1995. V. 21. N 1 P. 3-4.]
6. *Okhotin, A.S., Krestovnikov, A.N., Aivazov, A.A., Pushkarskii, A.S.* // Phys. stat. sol. (b). 1969, V. 31. P. 485-487. DOI: 10.1002/pssb.19690310206
7. *Shay J. L., Wernick J. H.* Ternary Chalcopyrite Semiconductors: Growth, Electronic Properties, and Applications. Pergamon press ltd, Headington Hill Hall, Oxford. 2017. V. 7. 254 p.
8. *Dzundza B, Nykyruy L., Parashchuk T., Ivakin E., Yavorsky Y., Chernyak L., Dashevsky Z.* // Physica B: Physics of Condensed Matter. 2020. V. 588. P. 412178. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.physb.2020.412178>