

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»  
Институт естественных наук и математики  
Кафедра физики конденсированного состояния и наноразмерных систем

На правах рукописи

ЩЕТНИКОВ Олег Павлович

ЭЛЕКТРО- И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ СИСТЕМЫ Cu-Ge-As-Se

1.3.8. Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук,  
профессор  
А.Н. Бабушкин

Екатеринбург – 2023

## ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ .....	3
1 СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ, БЛИЗКИХ К СИСТЕМЕ Cu-Ge-As-Se ..8	
1.1. Свойства двойных соединений GeSe, GeS, SnS, SnSe .....	8
1.2. Свойства тройных соединений $Ge_{1-x}Ag_xSe$ , $Cu_{4-\delta}Ge_3Se_5$ , $GeSe_{1-x}TeX$ , $CuAsSe_2$ , $Ge_{1-x}Cu_xSe$ .....	13
1.3. Свойства четверных соединений системы $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$ , $Ge_{1-x-y}Ag_xPb(Sn)_ySe$ .....	23
1.4. Основные выводы главы .....	26
2 СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ .....	28
2.1. Синтез исследуемых образцов системы $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$ .....	28
2.2. Метод импедансной спектроскопии и измерительное оборудование.....	30
2.3. Эффект Зеебека и методика измерения термоэдс.....	38
2.4. Теплопроводность и методика ее измерения .....	40
2.5. Расчет термоэлектрической добротности (эффективности) ZT .....	41
2.6. Основные выводы главы .....	43
3 ИМПЕДАНС ХАЛЬКОГЕНИДОВ СИСТЕМЫ $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$ .....	45
x = 0,1 .....	45
x = 0,2 .....	52
x = 0,3 .....	57
x = 0,4 .....	61
x = 0,5 .....	67
x = 0,6 .....	71
x = 0,7 .....	75
x = 0,8 .....	80
x = 0,9 .....	84
3.1 Основные выводы главы .....	88
4 ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ СИСТЕМЫ $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$ .....	91
4.1. Термоэдс.....	91
4.2. Теплопроводность.....	93
4.3. Термоэлектрическая добротность .....	95
4.4. Основные выводы главы .....	97
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	99
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ .....	100

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность и степень разработанности темы исследования

Многокомпонентные халькогенидные материалы представляют интерес и в связи со сложным электронно-ионным переносом, оказывающим влияние на электрические и теплофизические характеристики. Активно ведутся разработки элементов памяти, обладающих высокой ионной проводимостью по катионам меди [1-4]. В настоящее время наблюдается повышенный интерес к системам с гомологическими рядами слоистых соединений со сложными кристаллическими решетками, высокой концентрацией носителей заряда и низкой решеточной теплопроводностью, имеющим важное прикладное значение в качестве эффективных термоэлектрических материалов.

Особое внимание уделяется анизотропным слоистым материалам способным обеспечить высокие значения термоэлектрической добротности в диапазоне 300 - 450 К. Создание многофазных материалов с различной шириной запрещенной зоны и большей плотностью носителей заряда, чем в основной матрице, является перспективным подходом к улучшению транспортных и термоэлектрических свойств [5]. В качестве основы новых многокомпонентных халькогенидов можно рассматривать слоистый GeSe, который широко используется в оптоэлектронике [6, 7], а также для создания резистивных ячеек памяти [8], фотонных устройств с тонкопленочной структурой [9] и фотоэлектрических устройств [10]. Однако, высокое удельное сопротивление и низкая концентрация носителей заряда не позволяют использовать данное соединение «в чистом» виде.

Легирование (допирование) примесями является одним из способов улучшения термоэлектрических свойств материалов. Из литературы известно, что для дырочных полупроводников перспективно легирование Cu, Ag, Na, а для полупроводников n-типа - Bi, Sb, La, As, I. Изовалентное замещение атомов германия в GeSe позволяет повысить термоэлектрическую добротность путем увеличения концентрации носителей заряда, термоэдс и электропроводности, а также снижения теплопроводности.

Возможность создания твердых растворов замещения ввиду близости ионных радиусов меди, мышьяка и германия, высокая электропроводность в совокупности с ионной проводимостью по ионам меди [11-15] позволяют рассматривать CuAsSe<sub>2</sub> в качестве перспективного легирующего (допирующего) материала для GeSe p-типа.

В связи с этим изучение электрических и теплофизических характеристик сложных халькогенидов, сочетающих полезные свойства твердых растворов двух основных фаз – широко используемого дырочного полупроводника GeSe с высоким значением термоэдс и ионного полупроводника CuAsSe<sub>2</sub> с достаточно высокой электропроводностью, представляется весьма актуальным.

Интерес к изучению халькогенидных материалов системы Cu-Ge-As-Se нашел отражения в работах российских и зарубежных авторов. В основном, наиболее плодотворно в этом направлении работают иностранные научные группы под руководством Guangqian Ding (Китай), Li-Dong Zhao (США), D. Sidharth (Индия). Тематика представленных в литературе исследований, в основном, касается изучения влияния температуры и примесей на термоэлектрические свойства двойных, тройных и четверных халькогенидов, содержащих GeSe. Влияние ионного переноса на транспортные свойства сложных халькогенидов серебра изучается рабочей группой под руководством С.С. Рагимова (Азербайджан). Однако, недостаточно исследована взаимосвязь свойств (структуры, электро- и теплофизических характеристик, ионной проводимости) способствующих повышению величины термоэлектрической добротности.

### **Цели работы**

- изучение электро- и теплофизических свойств многокомпонентных халькогенидов системы Cu-Ge-As-Se;
- определение влияния состава и температуры на электро- и теплофизические свойства многокомпонентных халькогенидов системы Cu-Ge-As-Se;
- установление особенностей влияния структуры, примесей, ионной проводимости материалов системы Cu-Ge-As-Se на электрические и теплофизические характеристики;
- определение уровня соответствия величины термоэлектрической добротности многокомпонентных халькогенидов системы Cu-Ge-As-Se современным высокоэффективным низкотемпературным (300-450 К) термоэлектрическим материалам.

### **Задачи исследования**

- изучение влияния состава и температуры на полное комплексное сопротивление синтезированных образцов методом импедансной спектроскопии;
- исследование термоэдс и теплопроводности соединений с общей формулой  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ ;
- оценка термоэлектрической добротности исследованных материалов в низкотемпературном диапазоне (300-450 К), сравнение с современными достижениями;
- определение особенностей структуры, электрических и термоэлектрических свойств, способствующих повышению величины термоэлектрической добротности.

### **Научная новизна**

Основные результаты экспериментальных исследований влияния состава и температуры на термоэлектрическую добротность сложных халькогенидов системы Cu-Ge-As-Se получены впервые и заключаются в том, что проанализированы особенности структуры, электрических и термоэлектрических свойств, способствующих повышению

величины термоэлектрической добротности. Показано соответствие величины термоэлектрической добротности уровню современных нетоксичных низкотемпературных (300-450 К) термоэлектрических материалов.

### **Теоретическая значимость работы**

При определенных концентрациях обнаружен переход реактивной составляющей импеданса в положительную область значений. Определены основные механизмы теплопереноса. Обнаружена возможная поляризация образцов ввиду ионного переноса по ионам меди, способствующая повышению термоэдс в совокупности со снижением теплопроводности.

Выявлена взаимосвязь особенностей, связанных с изменением содержания фаз GeSe и CuAsSe<sub>2</sub> в сложных халькогенидах, кристаллической структуры, поведения электрических и термоэлектрических свойств, способствующих повышению величины термоэлектрической добротности до уровня перспективных термоэлектрических материалов, работающих вблизи комнатных температур.

### **Практическая значимость работы**

Экспериментальные данные о взаимосвязи между неоднородностью структуры, электрическими характеристиками и теплопроводностью халькогенидов системы Cu-Ge-As-Se открывают возможность создания высокоэффективных термоэлектрических материалов, работающих вблизи комнатных температур.

### **Положения, выносимые на защиту**

Существенное возрастание термоэдс по мере повышения температуры наблюдается при концентрациях, соответствующих гомогенности CuGeAsSe<sub>3</sub> (тетрагональная фаза) и при положительной величине реактивной составляющей импеданса. Низкочастотный импеданс с эффектом отрицательной емкости, отражающий изменение знака фазового сдвига между током и напряжением при изменении состава, связан с наличием в изученных материалах внутренней поляризации, обусловленной ионным переносом по ионам меди.

Основной вклад в полную теплопроводность материалов вносят колебания кристаллической решетки и биполярная диффузия носителей заряда, при этом вклад электронной теплопроводности составляет менее 1 %. Теплопроводность материалов изученной системы немонотонно изменяется в исследованном температурном диапазоне.

Достижению максимальной термоэлектрической добротности, сопоставимой с известными термоэлектрическими материалами в изученном интервале температур, способствуют как немонотонное изменение электропроводности по мере повышения температуры, так и значительное снижение теплопроводности при 358 К концентрации

$x = 0,6$ , лежащей в области гомогенности  $\text{CuGeAsSe}_3$  и имеющей тетрагональную кристаллическую структуру.

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность представленных данных подтверждается применением передовых экспериментальных методик, использованием современного измерительного оборудования и программного обеспечения. Повторяемость и воспроизводимость результатов обеспечивается при использовании различного оборудования, в том числе измерительных ячеек и контактов. Полученные результаты коррелируют с данными, представленными в научной литературе.

### **Апробация результатов**

Основные материалы диссертационной работы докладывались и обсуждались на Всероссийских и международных конференциях и симпозиумах: IV Всероссийская научная молодежная конференция с международным участием «Актуальные проблемы микро- и нанoeлектроники» (2016, Уфа); XX Международный, междисциплинарный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах» (ОМА-20)» (2017, Ростов-на-Дону); Двадцать третья Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-23) (2017, Екатеринбург); XIX Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния (СПФКС-19) (2018, Екатеринбург); Всероссийская конференция с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы» (2018, Санкт-Петербург); Международная конференция-конкурс молодых физиков (2018, Москва); 12 Всероссийский симпозиум с международным участием «Термодинамика и материаловедение» (2018, Санкт-Петербург); XXXIV International Conference on Interaction of Intense Energy Fluxes with Matter (2019, Elbrus); Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных (ВНКСФ-25) (2019, Севастополь), XIV Всероссийская конференция по испытаниям и исследованиям свойств материалов «ТестМат» (2022, Москва), Научно-техническая конференция «Управление в аэрокосмических системах» (УАКС-2022) имени академика Е.А. Микрина» (2022, Санкт-Петербург), XIV Всероссийский межотраслевой молодежный конкурс научно-технических работ «Молодежь и будущее авиации и космонавтики» (2022, Москва), XV Общероссийская научно-техническая конференция «Молодежь. Техника. Космос» (2023, Санкт-Петербург).

### **Личный вклад автора**

Автор принимал личное участие в постановке задач и проведении экспериментов. Результаты всех измерений, представленных в диссертации, были получены

непосредственно автором работы. Им же была выполнена обработка и интерпретация экспериментальных данных, обсуждение и подготовка публикаций по теме диссертации.

### **Публикации**

Основное содержание диссертационного исследования изложено в 3 статьях в изданиях из перечня ВАК, в том числе в индексируемых в международных базах данных Scopus и Web of Sciences ([58, 88, 89]), и в 8 иных рецензируемых публикациях и тезисах отраслевых, всероссийских и международных конференций ([91-98]).

## 1 СВОЙСТВА ПЕРСПЕКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ, БЛИЗКИХ К СИСТЕМЕ Cu-Ge-As-Se

Приведен обзор экспериментальных и теоретических исследований данной группы материалов, в котором отражены наиболее перспективные легирующие материалы, а также эффективные способы повышения термоэлектрической добротности путем увеличения концентрации носителей заряда и снижения теплопроводности. Представлено краткое описание структуры и свойств сложных халькогенидов в зависимости от количества компонентов (двойных, тройных, четверных), а также влияние повышенных температур на термоэлектрические свойства. Особое внимание уделено влиянию легирующих примесей на улучшение этих свойств.

### 1.1. Свойства двойных соединений GeSe, GeS, SnS, SnSe

Соединения IV-VI являются перспективными термоэлектрическими материалами, так как в них обнаруживается высокое значение ZT. Например, для SnSe было обнаружено  $ZT=2,6$  при 973 К ввиду его крайне низкой теплопроводности (0,23 Вт/м×К) вдоль одной из кристаллографических осей [16].

IV-VI соединения (GeS, GeSe, и SnS) являются слоистыми материалами и кристаллизуются в орторомбической структуре. Элементарная ячейка содержит восемь атомов. Атомы в одном слое соединены с ближайшими соседями ковалентными связями, которые образуют зигзагообразные цепочки. Кристаллическая структура является анизотропной и легко расслаиваемой [17].

Электрические свойства соединений группы IV-VI подробно изучены в работе [18].

GeSe представляет собой дырочный полупроводник с шириной запрещенной зоны от 0,85 до 1,1 эВ, температурой плавления 667 °С и плотностью 5,52 г/см<sup>3</sup> [19]. В свою очередь температурная зависимость подвижности носителей заряда имеет вид  $T^{-3/2}$  [18].

GeS также является дырочным полупроводником и имеет ширину запрещенной зоны 1,25 эВ, в то время как SnSe, GeSe и SnS порядка 0,7 эВ. Данные величины намного больше, чем для традиционных термоэлектрических материалов. Например,  $Bi_2Te_3$  – 0,105 эВ,  $Sb_2Te_3$  – 0,14 эВ [20]. Большая ширина запрещенной зоны соответствует низкой концентрации носителей заряда вблизи уровня Ферми. При этом, концентрация носителей заряда составляет  $1-10 \times 10^{17}$  см<sup>-3</sup>. Электропроводность имеет линейную зависимость от времени релаксации. В диапазоне 300-500 К электропроводность незначительно снижается, но происходит значительный рост возбуждаемых носителей заряда по мере дальнейшего увеличения температуры, что согласуется с медленным увеличением и быстрым уменьшением термоэдс для данных материалов в области температур 300-750 К [21].

Графики зависимости электропроводности SnSe от температуры приведены на рисунке 1а. В интервале температур 300-500 К наблюдается незначительное уменьшение проводимости, однако, свыше 500 К происходит резкий рост, поскольку увеличивается число возбужденных носителей заряда, что соответствует медленному увеличению и быстрому уменьшению термоэдс в этих температурных диапазонах. На рисунке 1а и 1б приведены электропроводность и термоэдс для SnSe, которые равны усредненным значениям, измеренным вдоль трех кристаллографических ориентаций. Наибольшая термоэдс 570 мВ/К наблюдается при 450 К, а электропроводность составляет около 5 См/см при комнатной температуре. На рисунке 1в приведена электронная составляющая теплопроводности, которая невелика и находится в диапазоне от 0,04 до 0,3 Вт/м×К. По мере повышения температуры выше комнатной большое число возбужденных носителей заряда приводит к увеличению электронной теплопроводности, в то время как вклад решетки уменьшается из-за увеличения фононного рассеяния, возникающего из-за колебания решетки. Как показано на рисунке 1г SnSe соответствует термоэлектрическая добротность ZT около 0,92 при температурах 300-450 К. При дальнейшем увеличении температуры ZT уменьшается практически до нуля, из-за значительно выросшей электронной теплопроводности.

Температурные зависимости термоэдс GeSe, GeS, SnS имеют схожий друг с другом вид (рисунок 2б). В интервале температур 300-750 К термоэдс GeS, GeSe и SnS (рисунок 2б) больше, чем у SnSe (рисунок 1б). GeS демонстрирует наибольшую величину термоэдс, тогда как SnS имеет более низкую величину термоэдс в диапазоне температур 300–600 К. Однако в GeSe термоэдс уменьшается быстрее, чем у SnS, при температурах выше 600 К. Максимальные значения термоэдс для GeSe, SnS и GeS (706 мВ/К при 560 К для GeSe, 668 мВ/К при 650 К для SnS и 769 мВ/К при 760 К для GeS соответственно) сдвигаются в сторону более высоких температур по сравнению с SnSe (570 мВ/К при 450 К) [21].

Электронная теплопроводность монокристаллов GeSe, SnS и GeS не зависит от температуры и сохраняется на уровне 0,1 Вт/м×К в диапазоне 300-750 К, что гораздо ниже значения для поликристаллического SnSe. Данный факт указывает на наибольшую термостабильность GeSe, SnS и GeS по сравнению с SnSe. Свыше 750 К происходит быстрое увеличение электронной теплопроводности. Такое поведение соотносится с увеличением электропроводности (рисунок 2а) из-за пропорциональной зависимости между электропроводностью и электронной теплопроводностью. Из рисунков 1г и 2г видно, что зависимости термоэлектрической добротности для GeS, GeSe, SnS и SnSe близки, за исключением двух различий. Первым различием является то, что температурные диапазоны плато ZT GeS, GeSe, SnS шире, чем для SnSe, особенно для GeS (от 300 до

650 K). Второй отличительной особенностью является более высокое значение  $ZT$  в температурном диапазоне плато для GeS, GeSe, SnS, чем для SnSe. Самое высокое значение  $ZT \sim 1$  наблюдается в SnS. Таким образом GeSe, GeS и SnS демонстрируют лучшие термоэлектрические свойства, чем SnSe.

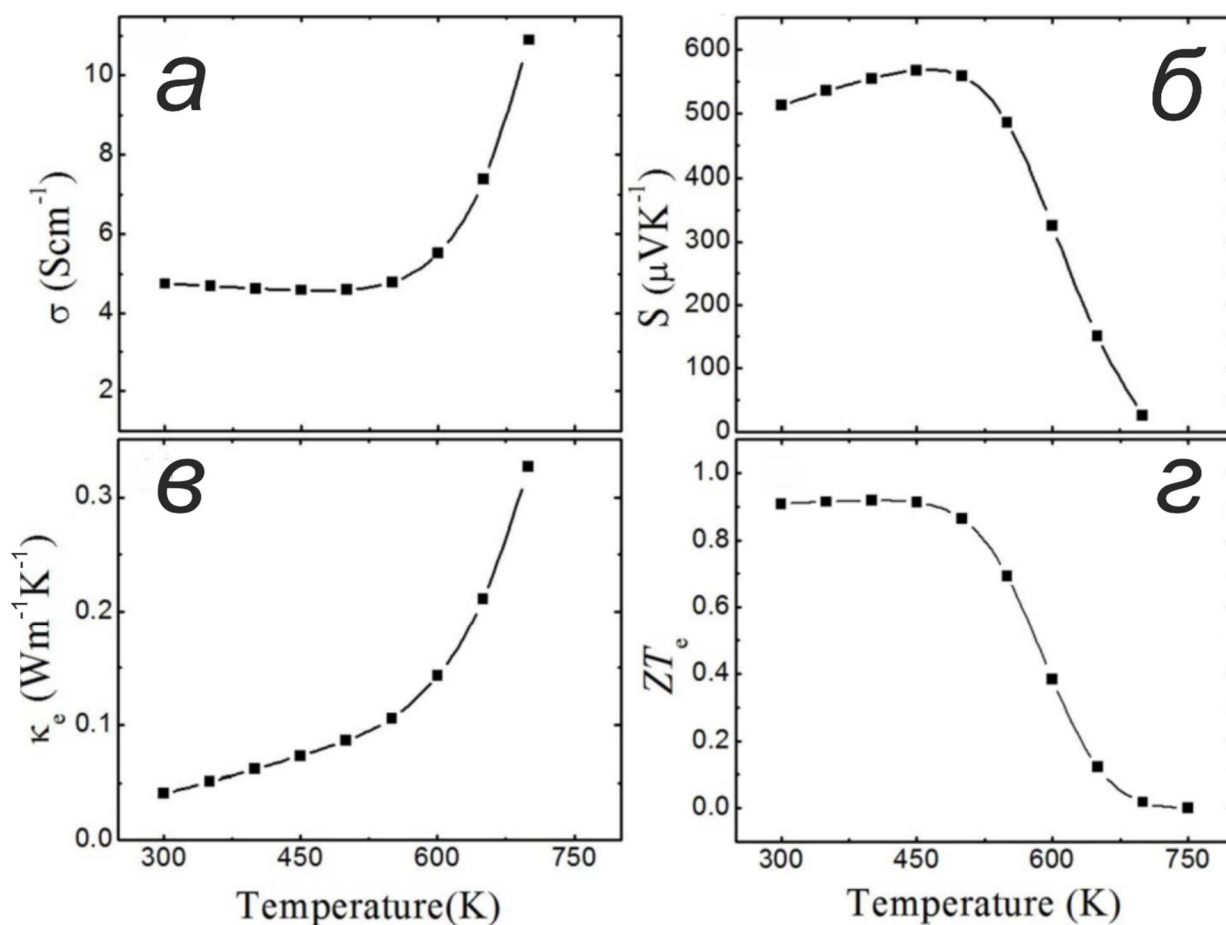


Рисунок 1 – Термоэлектрические свойства как функция температуры для SnSe:

- а) Электропроводность; б) Термоэдс; в) Электронная теплопроводность;
- г) Термоэлектрическая добротность [21]

Поликристаллическое соединение SnSe имеет низкую решеточную теплопроводность. Минимальное значение теплопроводности достигает 0,3 Вт/мК при 790 K [22].

Зависимости полной теплопроводности GeSe и GeS схожи и с повышением температуры подчиняются закону  $T^{-1}$  (рисунок 3), что объясняется доминированием фоновый механизма теплопередачи. При 0 °C теплопроводность данных соединений составляет  $\sim 2$  Вт/мК и с повышением температуры до 500 °C монотонно убывает до 1 Вт/мК.

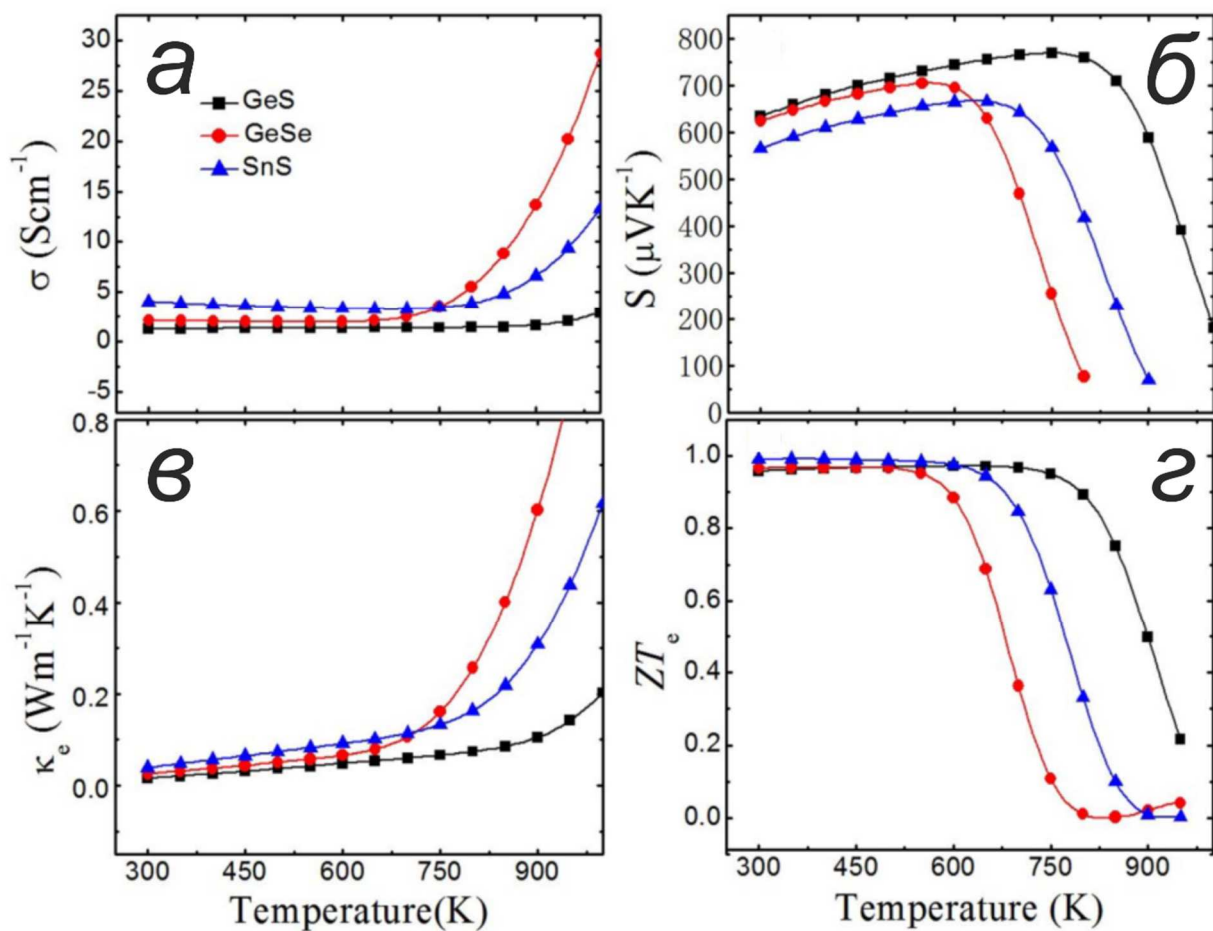


Рисунок 2 – Термоэлектрические свойства как функция температуры для GeS, GeSe и SnS:  
 а) Электропроводность; б) Термоэдс; в) Электронная теплопроводность  
 г) Термоэлектрическая добротность [21]

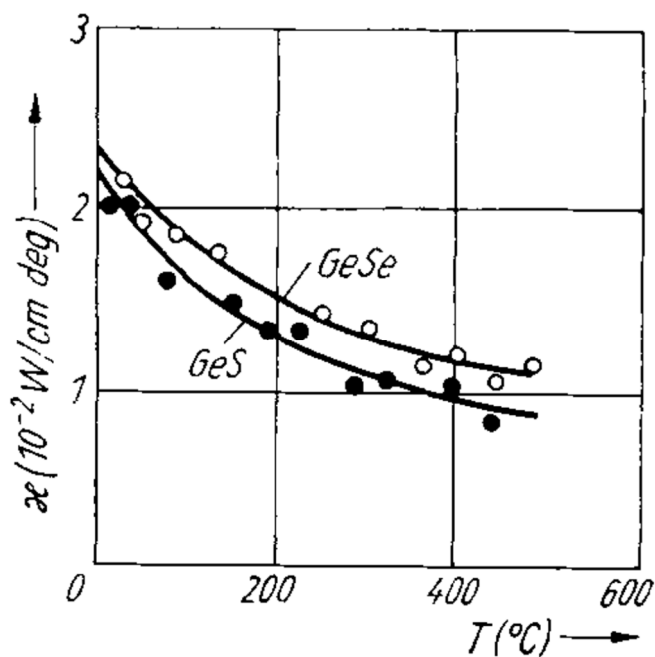


Рисунок 3 – Полная теплопроводность GeSe и GeS [19]

С одной стороны, доля фоновой составляющей в полной теплопроводности GeS и GeSe невелика по сравнению с теплопроводностью GeTe [19]. С другой стороны, фоновая теплопроводность убывает с увеличением молекулярной массы [23]. Низкие значения фоновой теплопроводности в GeS и GeSe обусловлены увеличением ангармонизма колебаний решетки из-за увеличения ионного вклада в механизм теплопередачи.

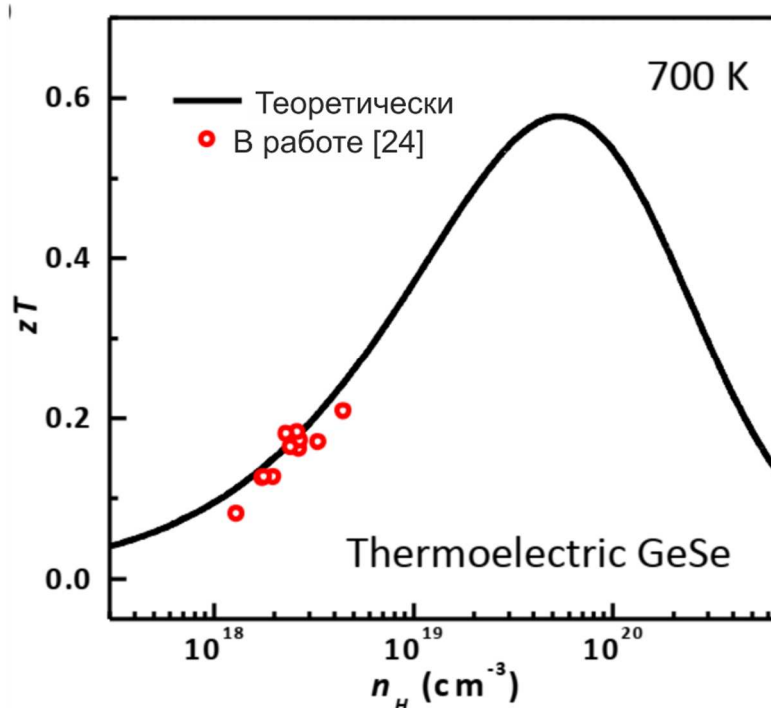


Рисунок 4 – Термоэлектрическая добротность GeSe при 700 K: теоретическая (черная линия) и практическая (красные точки) [24]

С учетом полной теплопроводности транспортные свойства GeSe (практические и теоретические) описываются обратной параболической зависимостью, которая позволяет прогнозировать максимальную термоэлектрическую добротность  $ZT \sim 0,6$  при 700 K с концентрацией носителей заряда  $\sim 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  (рисунок 4). Таким образом, при повышении концентрации носителей заряда, GeSe способен обеспечить потенциально высокую термоэлектрическую добротность [24].

В теоретической работе [25] сообщается о возможности достижения чрезвычайно высоких термоэлектрических свойств наноструктурированного монокристаллического GeSe, обусловленных низкой решеточной теплопроводностью, связанной с ангармоничностью колебательных мод, высокой электропроводностью и термоэдс, связанной с возросшей концентрацией носителей заряда. Теоретические термоэлектрические характеристики наноструктурированного GeSe приведены на рисунке 5.

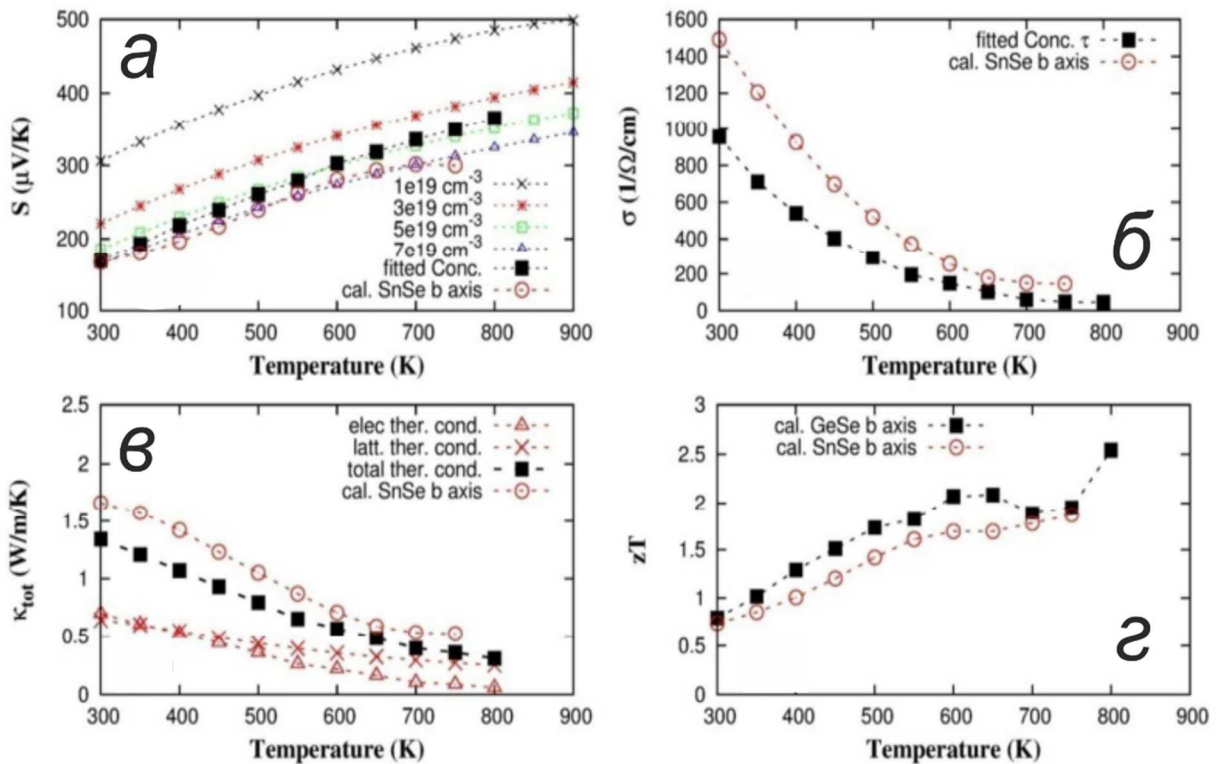


Рисунок 5 – Теоретические (расчетные) свойства GeSe (вдоль b-оси) в сравнении с SnSe (вдоль b-оси): а) термоэдс в зависимости от концентрации носителей заряда; б) электропроводность; в) полная теплопроводность; г) термоэлектрическая добротность [25]

При более высоких концентрациях носителей заряда термоэдс снижается в меньшей степени, что связано с тяжелыми носителями заряда (heavy holes) вносящих свой вклад в перенос заряда и увеличение термоэдс. Теоретическая электронная теплопроводность GeSe гораздо ниже, чем SnSe (0,68 и 1,37 Вт/м·К). При комнатной температуре полная теплопроводность GeSe находится в диапазоне 1,35-1,4 Вт/м·К, однако при 800 К значительно снижается и до величины 0,5 Вт/м·К. При условии повышения концентрации носителей заряда в GeSe (свыше экспериментальных значений, представленных в работе [24]) возможно прогнозирование величины термоэлектрической добротности  $\sim 2,5$  при 800 К.

## 1.2. Свойства тройных соединений $\text{Ge}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ , $\text{Cu}_{4-\delta}\text{Ge}_3\text{Se}_5$ , $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ , $\text{CuAsSe}_2$ , $\text{Ge}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Se}$

Улучшение термоэлектрических свойств двойных соединений путем увеличения концентрации носителей заряда может достигаться легированием различными элементами. Для полупроводников р-типа – это Cu, Ag, Na, а для n-типа Bi, Sb, La, As, I. Например, легирование GeSe серебром позволяет обеспечить концентрацию порядка  $\sim 10^{18} \text{ см}^{-3}$ .

Изовалентное замещение Sn и Pb на Ge значительно снижает теплопроводность материала, приближая ее к теоретическому минимуму, рассчитанному по модели Кэвилла [26].

Особенности влияния легирования (допирования) серебром на термоэлектрические свойства GeSe отражены в работе [24].  $\text{Ge}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$  кристаллизуется в орторомбической фазе. Термоэдс для всех материалов данной системы положительна, что указывает на р-тип проводимости. С увеличением доли Ag в материале термоэдс незначительно снижается, при значительном снижении удельного электросопротивления. При плавном увеличении температуры от комнатной до 600 К термоэдс всей серии материалов линейно возрастает и достигает ~ 450-500 мкВ/К (рисунок 6а). Однако, при температурах свыше 600 К, термоэдс начинает снижаться, что объясняется появлением биполярной проводимости.

Полная и решеточная теплопроводность  $\text{Ge}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$  снижаются при повышении температуры (рисунок 6в и 6г). При этом вклад электронной теплопроводности в полную составляет менее 1 %, в том числе при температурах при которых наблюдается биполярная проводимость, что связано с низкой концентрацией носителей заряда. Решеточная теплопроводность уменьшается в диапазоне температур 300-700 К в соответствии с законом  $1/T$ , что указывает на преобладание фононного рассеяния посредством процессов переброса. Максимальное значение термоэлектрической добротности наблюдается в  $\text{Ge}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$  при  $x = 3\%$  и достигает 0,18 при 700 К.

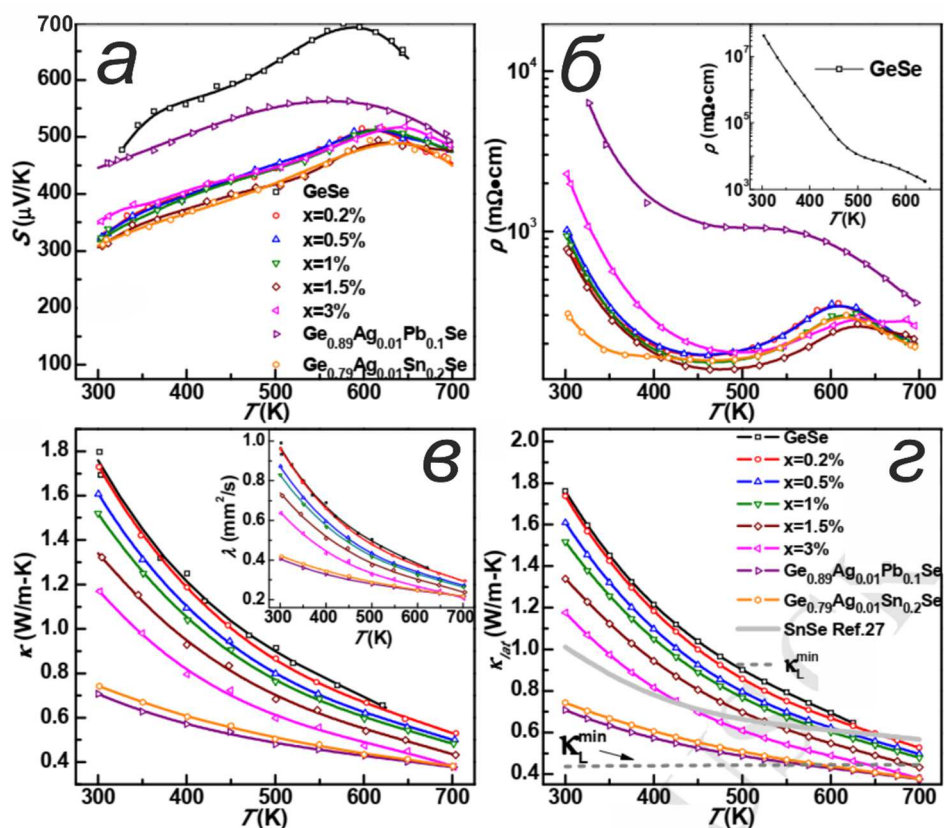


Рисунок 6 – Температурные зависимости для  $\text{Ge}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$ : а) термоэдс; б) электросопротивления, в) полной теплопроводности; г) решеточной теплопроводности [24]

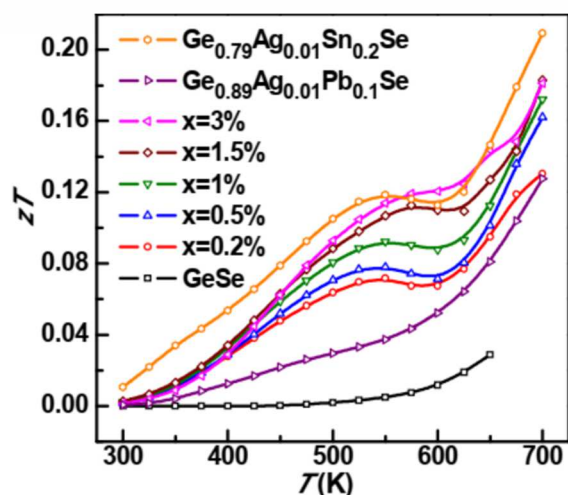


Рисунок 7 – Термоэлектрическая добротность  $ZT$   $Ge_{1-x}Ag_xSe$  [24]

Легирование  $GeSe$  медью в ряде случаев приводит к появлению трехкомпонентного соединения  $Cu_4Ge_3Se_5$  с кубической структурой. Тройное соединение сфалерита  $Cu_4Ge_3Se_5$  по своей природе содержит сильно разупорядоченные ионы и катионы. Катионные места заняты атомами  $Cu$  и  $Ge$ , а анионные  $Se$  и  $Ge$  обеспечивают сильное рассеяние фононов [27]. Из-за большой разницы в массе и размерах атомов  $Cu/Ge$  и  $Se/Ge$ , усиление флуктуаций приводит к усилению фононного рассеяния. Эта особенность позволяет достичь низкой решеточной теплопроводности. Снижение количества меди в  $Cu_4Ge_3Se_5$  позволяет увеличить концентрацию дырок с 1,2 до  $1,6 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$  и получить хорошую сходимость электронного переноса с однополосной параболической моделью (SPB) с акустическим рассеянием фононов. Температурные зависимости электросопротивления, термоэдс фактора мощности для  $Cu_{4-\delta}Ge_3Se_5$  ( $0 \leq \delta \leq 0,6$ ) приведены на рисунке 8. Удельное электросопротивление и термоэдс для всех  $\delta$  увеличивается с повышением температуры и достигает 16-24 мОм/см и 260-280 мкВ/К при 750 К соответственно, что объясняется вырожденным характером проводимости. Положительная термоэдс указывает на дырочную проводимость  $p$ -типа и согласуется с положительным коэффициентом Холла.

Ввиду высокого электросопротивления и, соответственно низкого электронного вклада теплопроводности, общая теплопроводность в значительной степени зависит от решеточного вклада. Решеточная теплопроводность  $Cu_4Ge_3Se_5$  составляет 0,6 Вт/мК при 750 К и, в основном, обуславливается внутренним атомным разупорядочением [28]. Данная величина решеточной теплопроводности приближена к теоретической минимальной для этого материала оцененной с помощью модели Дебая [26] с учетом периодических граничных условий Борна-Кармана [29].

Из-за низкой решеточной теплопроводности самая высокая термоэлектрическая добротность  $ZT \sim 0,5$  достигается  $Cu_{3,6}Ge_3Se_5$  при 750 К (рисунок 9). Данная величина

сопоставима с другими тройными термоэлектрическими соединениями со структурой сфалерита, например,  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{Cu}_2\text{GeS}_3$  [30-31].

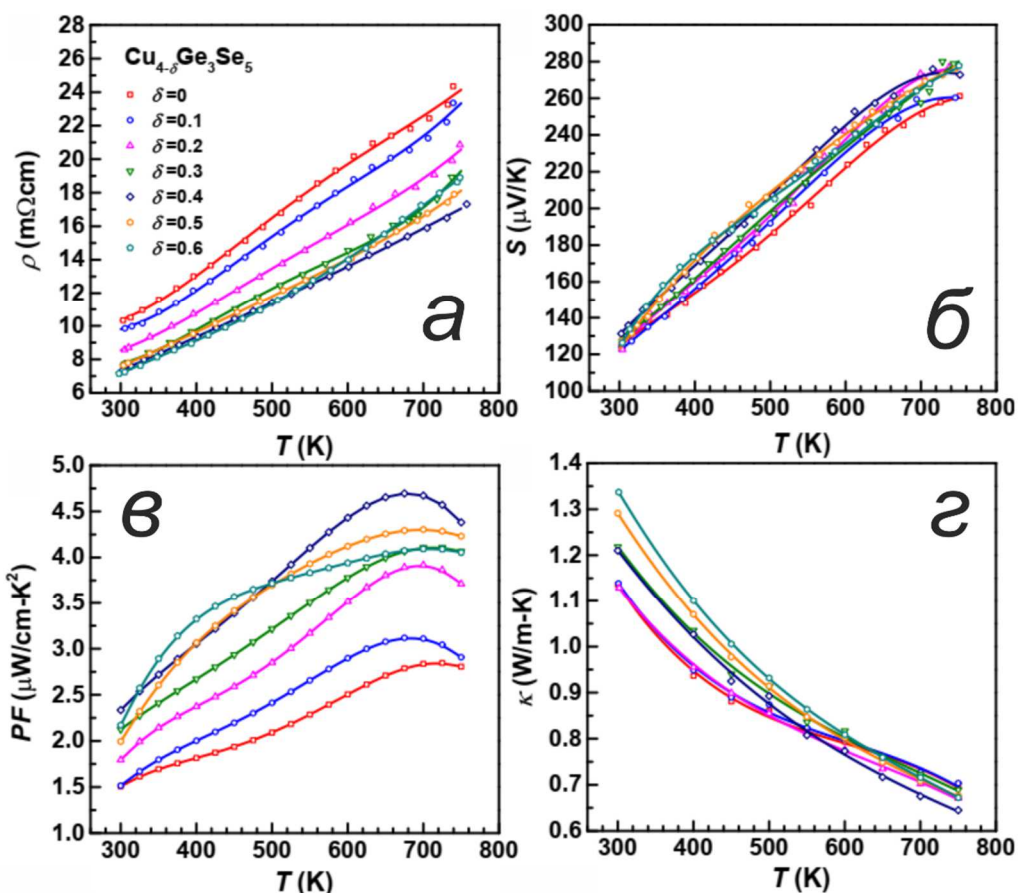


Рисунок 8 – Температурная зависимость электросопротивления (а), термоэдс (б), фактора мощности (в) и полной теплопроводности (г) для материалов системы  $\text{Cu}_{4-\delta}\text{Ge}_3\text{Se}_5$  [27]

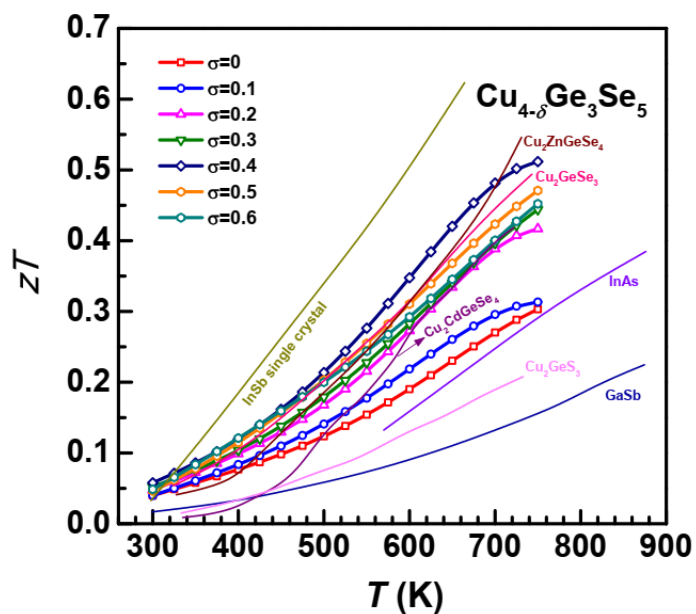


Рисунок 9 – Температурная зависимость термоэлектрической добротности для материалов системы  $\text{Cu}_{4-\delta}\text{Ge}_3\text{Se}_5$  [27]

Влияние замещения Те на улучшение термоэлектрических свойств GeSe подробно исследовано в [32].  $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$   $0,05 \leq x \leq 0,2$  кристаллизуется в орторомбической кристаллической структуре. При замещении  $\text{Se}^{2-}$  на  $\text{Te}^{2-}$  материал демонстрирует полупроводниковое поведение, так как электросопротивление уменьшается с ростом температуры. Наименьшее электросопротивление наблюдается у  $\text{GeSe}_{0,8}\text{Te}_{0,2}$  при 308 К и составляет  $1,21 \times 10^{-4}$  Ом/м, что является самым низким для серии GeSe. Так как электропроводность GeTe (вторичной фазы) значительно выше чем у GeSe (основной фазы), следовательно,  $\text{GeSe}_{0,8}\text{Te}_{0,2}$  со значительной долей вторичной фазы демонстрирует более низкое электросопротивление, чем GeSe. При увеличении содержания Те резко возрастает концентрация свободных носителей заряда с  $3,34 \times 10^{14}$  ( $x = 0$ ) до  $1,69 \times 10^{19}$   $\text{см}^{-3}$  ( $x = 0,2$ ).

Термоэдс  $\text{GeSe}_{0,95}\text{Te}_{0,05}$  увеличивается в диапазоне температур от 300 до 580 К (рисунок 10). Выше 580 К термоэдс уменьшается из-за биполярного эффекта, возникающего из-за увеличения вклада неосновных носителей (электронов), вызванного собственным возбуждением частично компенсированных дырок (частичная компенсация поляронных эффектов, так как возникающие электрон и дырка стремятся создать поляризационные ямы противоположных знаков), что приводит к низким значениям термоэдс. Чистые материалы GeSe и SnSe имеют схожую структуру, поэтому в диапазоне температур 300-750 К наблюдается схожее поведение термоэдс. Наибольшее значение термоэдс 1060 мВ/К может быть достигнуто для GeSe при 450 К благодаря высокой эффективной массе ( $2,83 \times 10^{-26}$  кг). При увеличении внедрения  $\text{Te}^{2-}$  в  $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  ( $0,05 \leq x \leq 0,20$ ) величина термоэдс уменьшается из-за более высоких концентраций носителей заряда. Соотношение Мотта определяет взаимосвязь термоэдс и концентрации носителей заряда:

$$S(T) = \frac{8\pi^2 k_b^2}{3e h^2} m^* \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3} T, \quad (1)$$

где  $k_b$  — постоянная Больцмана,  $n$  — плотность носителей заряда,  $h$  — постоянная Планка,  $m^*$  — эффективная масса носителя заряда,  $e$  — элементарный носитель заряда,  $T$  — абсолютная температура.

Теплопроводность всей серии материалов  $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  снижается с ростом температуры. Теплопроводность  $\text{GeSe}_{0,9}\text{Te}_{0,1}$  значительно снижается до 0,6 Вт/м×К при 720 К. В образце с низким содержанием теллура он полностью растворяется в решетке GeSe, что увеличивает ангармоничность из-за большого ионного радиуса Те и, тем самым, увеличивает фонон-фононное рассеяние в  $\text{GeSe}_{0,9}\text{Te}_{0,1}$ . Кроме того, добавление Те может приводить к большому количеству точечных дефектов в объеме образца, что еще больше

увеличивает рассеяние. Присутствие вторичной фазы GeTe в  $\text{GeSe}_{0,8}\text{Te}_{0,2}$  соответствует высокой теплопроводности. К тому же низкое электросопротивление  $\text{GeSe}_{0,8}\text{Te}_{0,2}$  влечет увеличение электронной теплопроводности. Термоэлектрическая добротность  $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  возрастает с ростом температуры и значительно возрастает при увеличении доли Te в составе, при этом максимальная величина  $ZT$  достигает 0,22 при 708 К для  $\text{GeSe}_{0,8}\text{Te}_{0,2}$ . Данное значение термоэлектрической добротности превышает известную  $ZT$  для систем  $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Ag}_x\text{Sn}_y\text{Se}$  и  $\text{Ge}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$  [33].

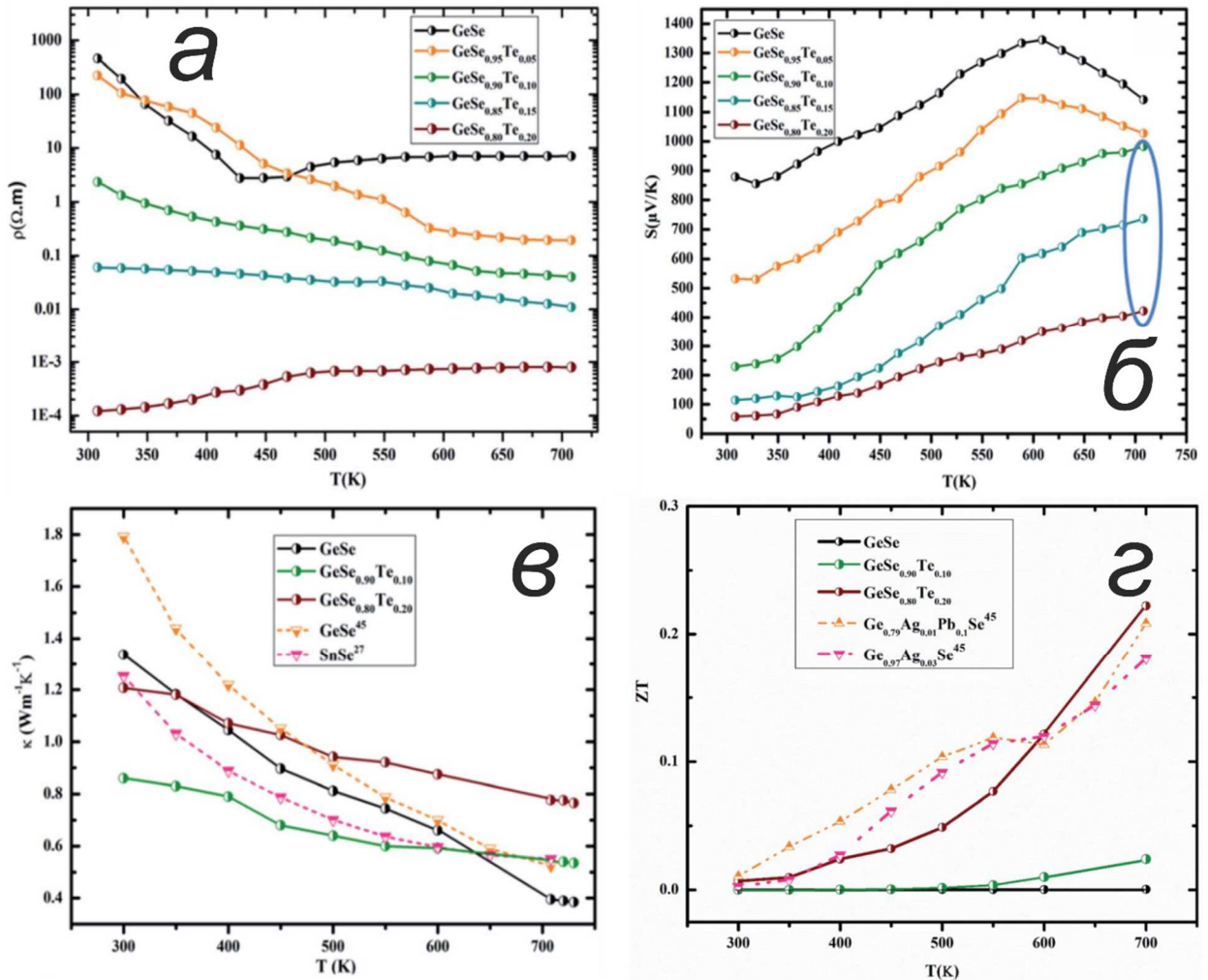


Рисунок 10 – Температурная зависимость электросопротивления (а), термоэдс (б), полной теплопроводности (в) и термоэлектрической добротности (г) для материалов системы  $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  [32]

Свойства  $\text{CuAsSe}_2$  изучены менее подробно, относительно вышеперечисленных соединений. Зависимость электропроводности от температуры  $\text{CuAsSe}_2$  имеет схожий вид с  $\text{CuTlSe}_2$  и  $\text{TlAsSe}_2$  при  $\sigma > 1 \text{ Ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Экспоненциальная температурная зависимость электропроводности типична для полупроводников с собственной проводимостью. По мере повышения температуры наблюдается насыщение экспоненциальной кривой

электропроводности  $\sigma$  (Т). При достижении значения температуры, свойственного каждому сплаву, на кривых возникает перегиб, отражающий увеличение энергии активации (рисунок 11) [34, 35].

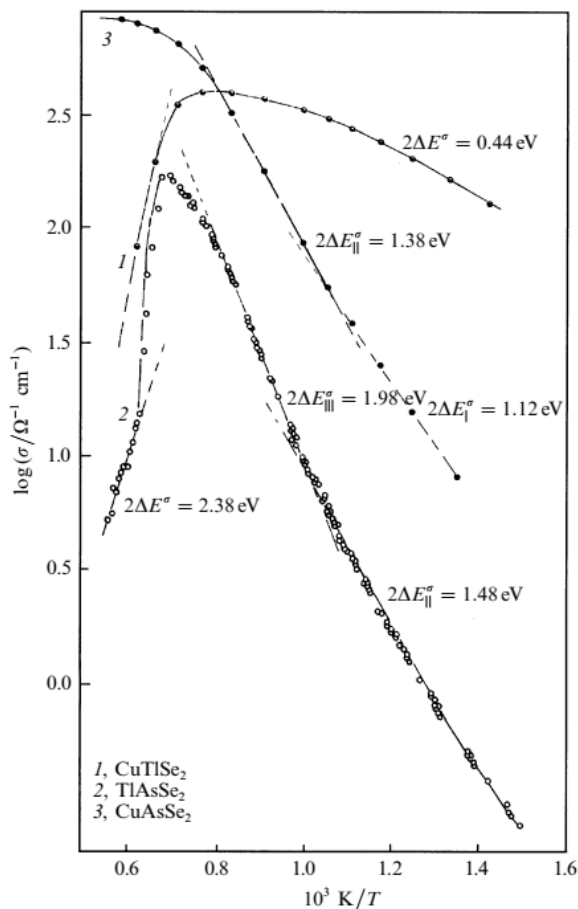


Рисунок 11 - Электропроводность как функция обратной температуры для CuTlSe<sub>2</sub>, CuAsSe<sub>2</sub> и TlAsSe<sub>2</sub> [34]

CuAsSe<sub>2</sub> имеет структуру сфалерита и представляет собой соединение с плотно упакованными слоями селена. Медь и мышьяк размещаются в тетраэдрических пустотах в чередующихся прослойках [36]. В CuAsSe<sub>2</sub> наблюдается исчезновение псевдощели при величине термоэдс 86 мВ/К. Согласно измерениям термоэдс, эта величина является критерием перехода полупроводник – металл при определенной температуре [34]. Как видно из рисунка 12, для системы TlAsSe<sub>2</sub> эта температура составляет 1065 К, а для системы CuAsSe<sub>2</sub> – 1115 К.

Тройное соединение CuAsSe<sub>2</sub>, предлагаемое в качестве легирующего материала, является полупроводником с металлическим характером проводимости, а также обладает ионной проводимостью по ионам меди. С ростом температуры выше 460 К происходит резкий рост проводимости и переход из высокоомного состояния в низкоомное со сменой полупроводниковой зависимости проводимости на металлическую. Близость ионных

радиусов меди, мышьяка и германия, а также высокая электропроводность в совокупности с ионной проводимостью по ионам меди в  $\text{CuAsSe}_2$  позволяют создавать твердые растворы замещения, а также рассматривать данное соединение в качестве перспективного легирующего материала для  $\text{GeSe}$  p-типа в целях повышения термоэлектрических характеристик.

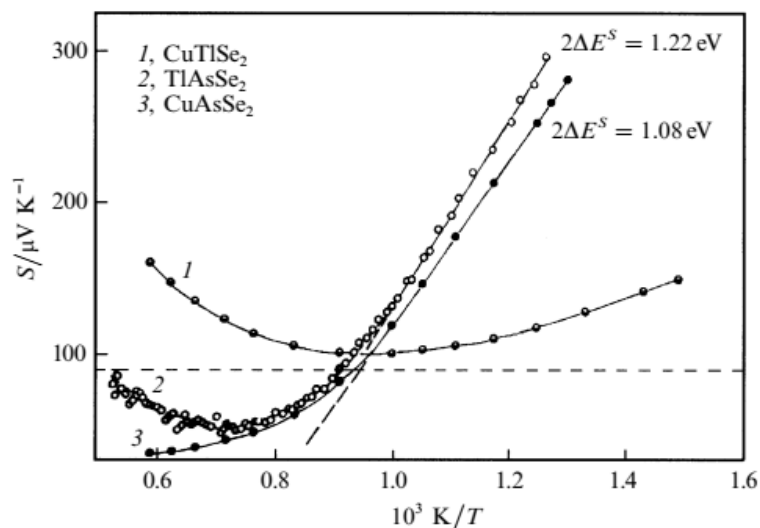


Рисунок 12 – Термоэдс  $\text{CuTlSe}_2$ ,  $\text{CuAsSe}_2$  и  $\text{TlAsSe}_2$  в зависимости от обратной температуры [37]

Теплопроводность трехкомпонентных халькогенидов меди  $\text{CuSbTe}_2$ ,  $\text{CuSbS}_2$  и  $\text{CuAsSe}_2$  в диапазоне температур 300-1000 К в твердом и жидком состояниях подробно изучена в [37]. При повышении температуры до 1000 К теплопроводность всех трех соединений в твердом состоянии уменьшается.  $\text{CuAsSe}_2$  в твердом состоянии является примесным полупроводником с металлическим характером проводимости. Собственная проводимость в  $\text{CuSbTe}_2$  и  $\text{CuSbS}_2$  наступает при 500 и 550 К соответственно. Теплопроводность  $\text{CuSbTe}_2$  и  $\text{CuSbS}_2$  определяется фоновым и электронным механизмами. В области собственной проводимости в этих соединениях появляется добавочная теплопроводность, которую связывают с возникновением биполярной термодиффузии. В расплаве соединения  $\text{CuSbS}_2$  при высоких температурах сохраняется добавочная теплопроводность, которая обуславливается радиационным переносом [38]. В соединении  $\text{CuAsSe}_2$  в твердом состоянии кроме электронной и фоновой теплопроводности появляется значительная доля некоторой добавочной теплопроводности, которая по мере повышения температуры увеличивается, согласно закону  $T^3$ .

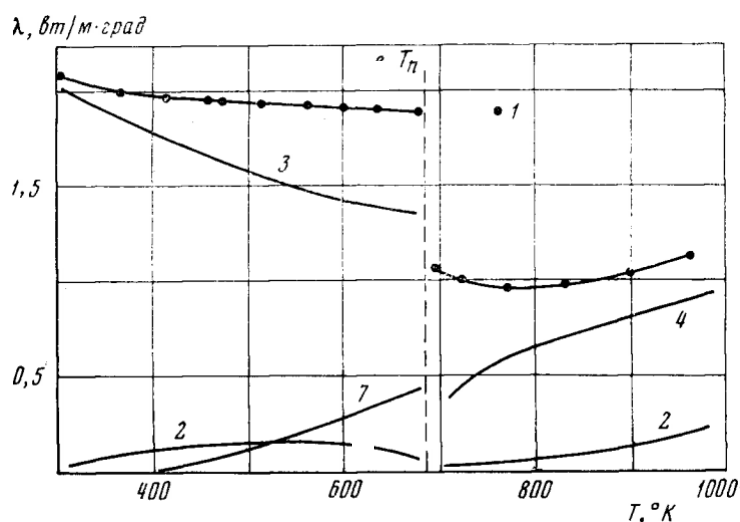


Рисунок 13 – Теплопроводность соединения  $\text{CuAsSe}_2$ : 1) полная теплопроводность; 2) электронная составляющая теплопроводности; 3) фоновая составляющая; 4) теплопроводность биполярной термодиффузии [37]

Влияние замещения меди на термоэлектрические свойства  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Se}$  при  $0 \leq x \leq 0,4$  изучено в [39]. При комнатной температуре дифракционные пики всех вышеуказанных концентраций относятся к орторомбической кристаллической структуре. Температурная зависимость электросопротивления  $\text{Ge}_{0,9}\text{Cu}_{0,1}\text{Se}$  и  $\text{Ge}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}\text{Se}$  возрастает с увеличением температуры, что подтверждает полупроводниковый характер проводимости (и коррелирует с GeSe). По мере повышения температуры до 550 К электросопротивление  $\text{Ge}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}\text{Se}$  и  $\text{Ge}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Se}$  незначительно снижается, а в диапазоне 550-700 К практически остается постоянным. Относительно чистого GeSe электросопротивление снижается на четыре порядка. Добавление Cu позволяет увеличить концентрацию носителей заряда (с  $4,14 \times 10^{14} \text{ см}^{-3}$  для  $x = 0$  до  $3,28 \times 10^{18} \text{ см}^{-3}$  для  $x = 0,4$ ) и их подвижность.

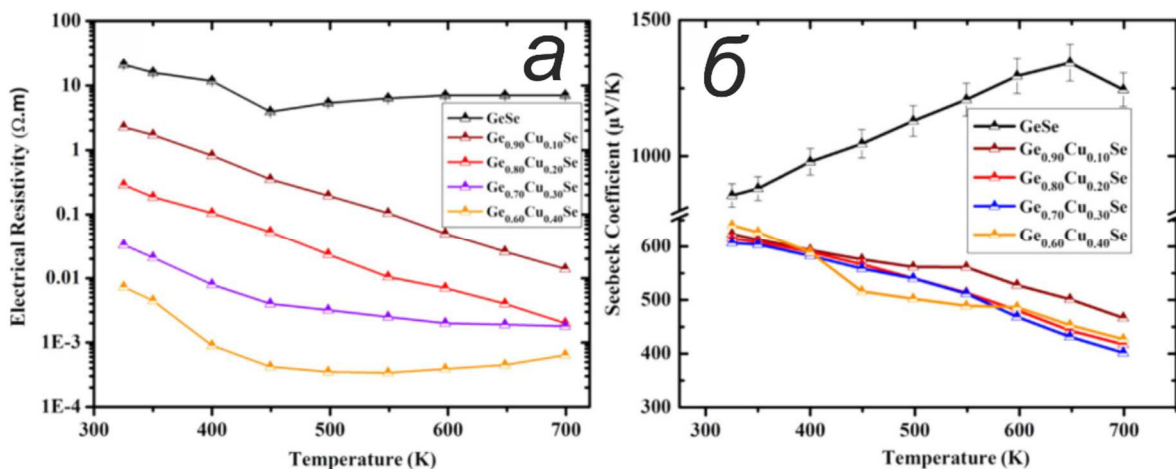


Рисунок 14 – Температурные зависимости электросопротивления (а) и термоэдс (б) для  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Se}$  при  $0 \leq x \leq 0,4$  [39]

Температурные зависимости термоэдс  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Se}$  ведут себя немонотонно. Если термоэдс чистого  $\text{GeSe}$  увеличивается с  $855 \text{ мкВ/К}$  при  $323 \text{ К}$  до  $1344 \text{ мкВ/К}$  при  $650 \text{ К}$ , то при добавлении меди термоэдс уменьшается с  $600$  до  $450 \text{ мкВ/К}$  при повышении температуры (рисунок 14). Данный факт объясняется влиянием многофазности образца и возросшей концентрацией носителей заряда. Электронная теплопроводность  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Se}$  увеличивается при добавлении  $\text{Cu}$  в соответствии с падением электросопротивления в диапазоне температур  $300\text{-}700 \text{ К}$ . При концентрациях  $x \leq 0,2$  доминируют фазы  $\text{GeSe}$  и  $\text{CuSe}$ . При увеличении концентрации  $x \geq 0,2$  образуются фазы  $\text{Cu}_2\text{GeSe}_3$ ,  $\text{CuSe}_2$ ,  $\text{CuSe}$  и  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , следовательно, образцы  $x = 0,3$  и  $0,4$  имеют границы раздела с различными энергиями. При увеличении размеров зерен, их количество уменьшается, что приводит к снижению фононного рассеяния.

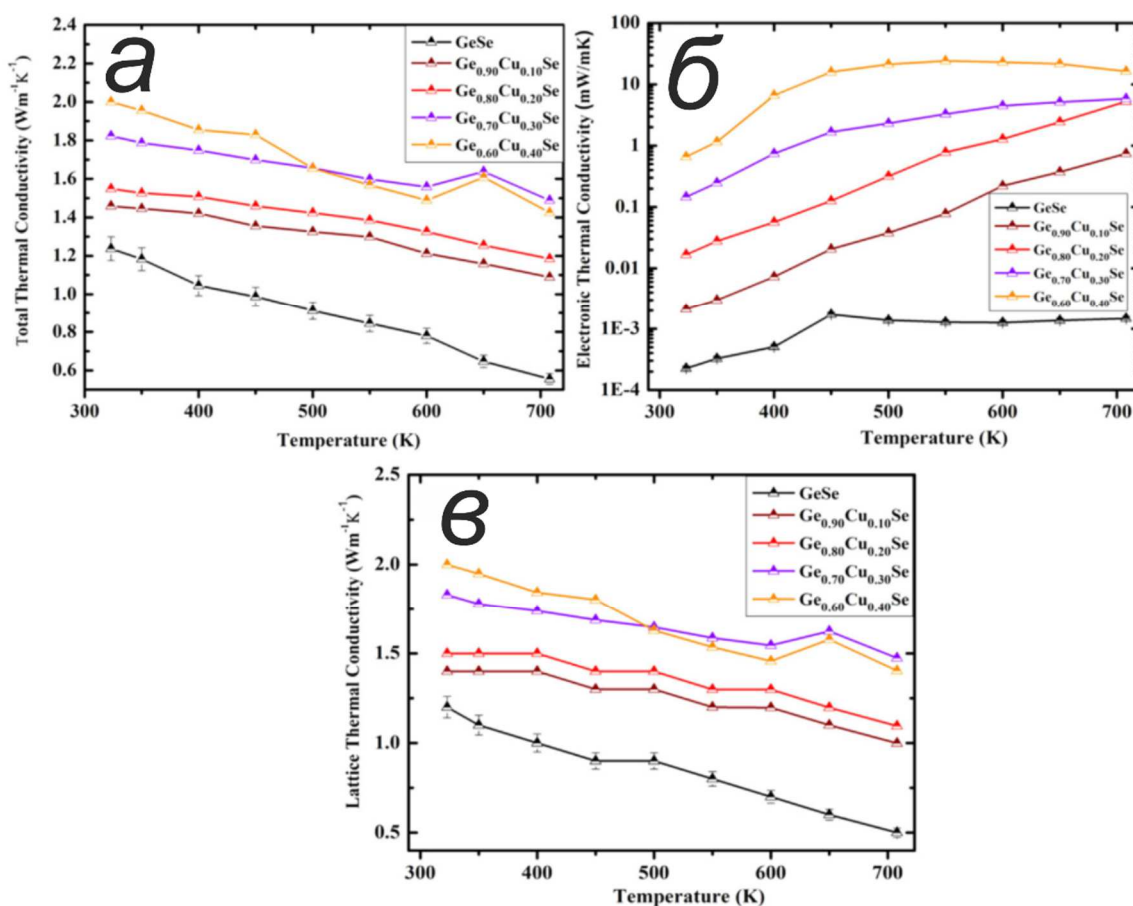


Рисунок 15 – Температурные зависимости полной теплопроводности (а), электронной теплопроводности (б) и решеточной теплопроводности (в) для  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Se}$  при  $0 \leq x \leq 0,4$  [39]

В результате, при увеличении содержания меди наблюдается более высокая теплопроводность. Наибольшая термоэлектрическая добротность в данной системе наблюдается у  $\text{Ge}_{0,6}\text{Cu}_{0,4}\text{Se}$  и составляет  $0,26$  при  $600 \text{ К}$ , что значительно выше ( $\sim 2$  раза)  $ZT$  для чистого  $\text{GeSe}$  (рисунок 16). Свыше  $600 \text{ К}$  добротность падает из-за аномально высокого

электросопротивления при высоких температурах. Изменение свойств в материалах серии  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Se}$  объясняется появлением электронно-дырочных пар совместно с собственным возбуждением при высоких температурах (рисунок 16б). При тепловом возбуждении электрона из валентной зоны в зону проводимости он оставляет за собой дырки, что приводит к рекомбинации электронно-дырочных пар, которые вносят вклад в перенос тепла [40], что в свою очередь приводит к биполярной теплопроводности. Одновременно, часть неосновных носителей заряда компенсируются дырками из-за собственного возбуждения при высоких температурах, что приводит к низкому значению термоэдс и, как следствие, термоэлектрической добротности.

Таким образом введение Cu в GeSe является многообещающим подходом для получения многофазного материала с регулируемыми термоэлектрическими свойствами, в том числе свойствами переноса электронов и фононов.

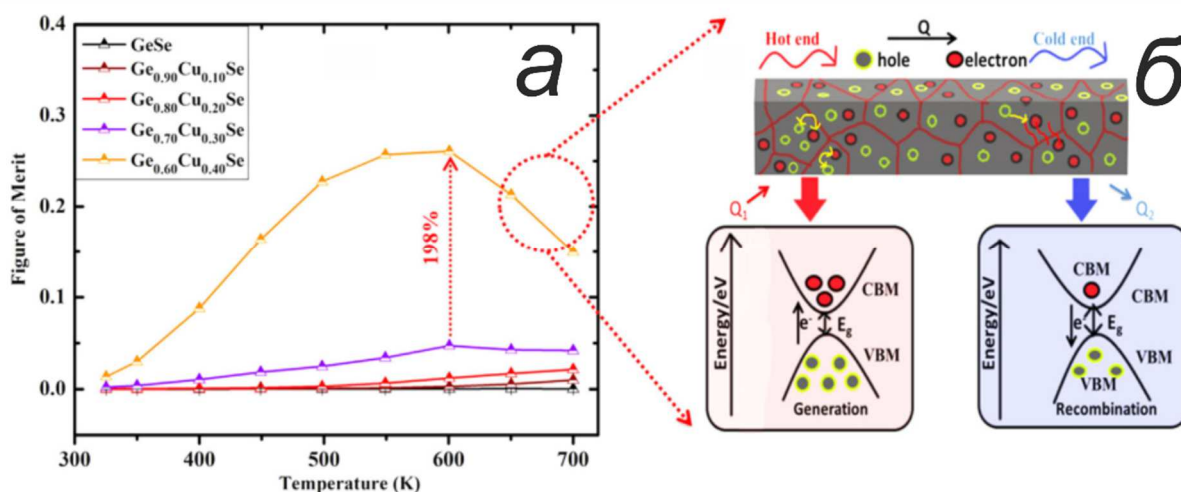


Рисунок 16 – Температурная зависимость термоэлектрической добротности (а) материалов системы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Se}$  и схематичное изображение явления собственного возбуждения в полупроводнике р-типа с узкой запрещенной зоной (б) [39]

### 1.3. Свойства четверных соединений системы $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ , $\text{Ge}_{1-x-y}\text{Ag}_x\text{Pb}(\text{Sn})_y\text{Se}$

Электрофизические свойства соединений  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при низких температурах подробно изучены в [41]. Возрастание электропроводности верхних поликристаллических соединений системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при повышении температуры свидетельствует о полупроводниковом характере проводимости. Величина электропроводности соединений при 300 К составляет 14 См/м, при понижении температуры до 78 К  $\sigma$  снижается до 6 См/м. При этом энергия активации носителей составляет 0,0053 эВ в области температур 80-104 К и 0,011 эВ в области 135-385 К. В диапазоне температур 400-500 К наблюдается аномалия проводимости. Проводимость

уменьшается с повышением температуры, затем резко возрастает. Данная особенность коррелирует с возрастанием числа носителей заряда GeSe в этом же температурном интервале [21].

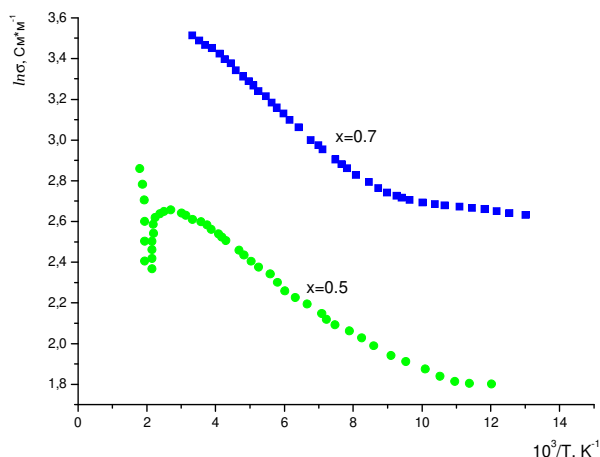


Рисунок 17 – Графики температурных зависимостей электропроводности соединений с общей формулой  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,5$  (снизу) и  $x = 0,7$  (сверху) [41]

Исследование влияния температуры на электропроводности соединений с общей формулой  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  подробно представлено в работе [41]. Величины удельной электропроводности для материалов данной системы при 300 К и температуре жидкого азота представлены в таблице 1.

Таблица 1 - Электропроводность соединений  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  [41]

Концентрация, $x$	Электропроводность $\sigma$ , S/m	
	T=300 К	T=78 К
0,2	$6,6 \times 10^{-2}$	$4,5 \times 10^{-3}$
0,3	$6,5 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-1}$
0,4	19	2,3
0,5	20	6
0,6	30	-
0,7	34	14

Энергия активации для образца с концентрацией  $x = 0,2$  увеличивается с ростом температуры. На графике зависимости электропроводности от температуры выделяют два линейных участка с постоянной энергией активации 0,027 эВ на участке температур 78-286 К и 0,345 эВ в интервале 455-525 К.

Энергия активации носителей в соединении  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,3$ , составляет 0,012 эВ в интервале температур 78-150 К и 0,029 эВ в интервале 290-430 К.

На температурной зависимости электропроводности соединения  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,7$  (рисунок 17) выделяют два линейных участка в области температур 78-114 К и 160-295 К. При этом, в соединениях с селеном энергия активации носителей заряда на порядок ниже энергий активации в соединениях с серой.

Температурные зависимости электропроводности концентраций  $x = 0,7$  и более схожи с температурными зависимостями сильно легированных полупроводников с металлическим ходом зависимости проводимости от температуры.

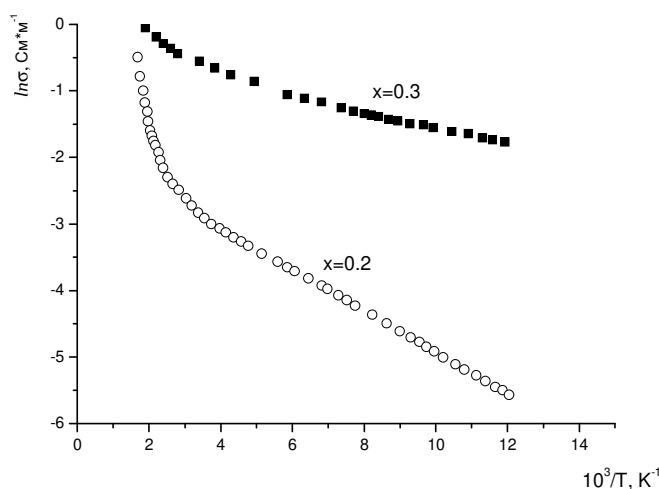


Рисунок 18 - Температурные зависимости электропроводности поликристаллических соединений  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,2$  (снизу) и  $0,3$  (сверху) [41]

Величина удельной проводимости в соединении с  $x=0,8$  составляет  $3,3 \times 10^3$  См/м при 300 К, с уменьшением температуры значение проводимости увеличивается и достигает  $8,9 \times 10^3$  См/м при 78 К. В соединении с  $x=0,9$  значения электропроводности составляют  $4,0 \times 10^4$  См/м при 300 К и  $6,0 \times 10^5$  См/м при 78 К. В  $\text{CuAsSe}_2$  также наблюдается металлический ход проводимости.

На рисунке 19 приведена зависимость удельной проводимости всей серии соединений с общей формулой  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ . В области гомогенности соединения  $\text{CuGeAsSe}_3$  (для соединений с  $x=0,4; 0,5; 0,6; 0,7$ ) значения электропроводности одного порядка. С увеличением содержания тройного соединения и изменением кристаллической структуры меняются резко и значение электропроводности.

По аналогии с ионными проводниками  $\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x\text{GeAsSe}_3$  [42],  $(\text{GeS})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  [14] предполагается существование ионной проводимости и в соединениях  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$ .

Теплопроводность, термоэдс и термоэлектрическая добротность при повышенных температурах соединений системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  ранее не исследовалась.

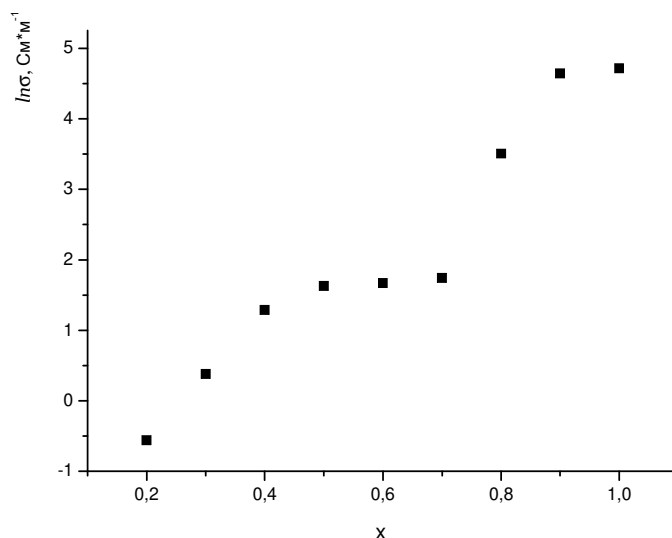


Рисунок 19 - Зависимость удельной электропроводности соединений  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  от состава при 293 К [41]

При легировании  $\text{Ge}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$  соединениями  $\text{PbSe}$  и  $\text{SnSe}$  сохраняется орторомбическая структура  $\text{GeSe}$ , однако дифракционные пики легированных образцов смещаются в сторону меньшего угла, что свидетельствует об увеличении постоянной решетки. При легировании  $\text{PbSe}$  возрастают удельное сопротивление и термоэдс (рисунок 6а, 6б) из-за увеличения концентрации носителей заряда. Уменьшение термоэдс при температурах выше 600 К также связывают с биполярной проводимостью. Благодаря легированию  $\text{PbSe}$  и  $\text{SnSe}$  возможно значительное снижение решеточной теплопроводности до  $\sim 0,4$  Вт/м×К при 700 К, что соответствует минимальной теоретической решеточной теплопроводности для данного соединения (рисунок 6в и 6г). Максимальная термоэлектрическая добротность для материалов данной серии достигается для  $\text{Ge}_{0.79}\text{Ag}_{0.01}\text{Sn}_{0.2}\text{Se}$  и равняется 0,2. Ввиду того, что данная серия материалов демонстрирует многозонную структуру, при увеличении концентрации носителей заряда до  $\sim 5 \times 10^{19}$  см<sup>-3</sup> возможно обеспечение  $ZT \sim 0,6$ .

#### 1.4. Основные выводы главы

Соединения IV-VI являются перспективными термоэлектрическими материалами, так как в них обнаруживается высокое значение  $ZT$ .  $\text{GeSe}$  является перспективным высокоэффективным термоэлектрическим материалом. При повышении концентрации носителей заряда и снижении решеточной теплопроводности,  $\text{GeSe}$  способен обеспечить потенциально высокую термоэлектрическую добротность.

Введение меди в  $\text{GeSe}$  позволяет получить многофазные материалы с регулируемыми термоэлектрическими свойствами, так как в определенных концентрациях достигается

низкая решеточная теплопроводность и увеличивается концентрация носителей заряда до  $\sim 10^{20} \text{ см}^{-3}$ . Ввиду низкой решеточной теплопроводности  $\text{Cu}_{3,6}\text{Ge}_3\text{Se}_5$  позволяет обеспечить термоэлектрическую добротность  $ZT \sim 0,5$  при 750 К.

Введение теллура или серебра в GeSe приводит к получению многофазных материалов с более низкими термоэлектрическими свойствами, по сравнению с легированием медью.

$\text{CuAsSe}_2$  является ионным полупроводником с достаточно высокой электропроводностью, а также сопоставимыми ионными радиусами меди, мышьяка и германия.

В четверных соединениях (при легировании  $\text{Ge}_{1-x}\text{Ag}_x\text{Se}$  соединениями PbSe и SnSe) возможно снижение решеточной теплопроводности до величины, максимально приближенной к минимальной теоретической. При этом, теоретическое увеличение концентрации носителей заряда до  $\sim 5 \times 10^{19} \text{ см}^{-3}$  обеспечит термоэлектрическую добротность  $ZT \sim 0,6$ .

В материалах с ионной проводимостью при повышении температуры возможно перемещение ионов со своих положений и перестройка кристаллической решетки материала. В результате достигается чрезвычайно низкая теплопроводность, так как кристалл переходит к упорядоченному и энергетически более выгодному расположению ионов [85].

В связи со сказанным выше, близость ионных радиусов меди, мышьяка и германия, а также высокая электропроводность в совокупности с ионной проводимостью по ионам меди, которая характерна для значительного числа многокомпонентных материалов системы Cu-As(Sb)-Ge(In)-Se(S) позволяют создавать твердые растворы замещения, а также рассматривать  $\text{CuAsSe}_2$  в качестве перспективного легирующего материала для GeSe p-типа. Представляется актуальным изучение электрических и теплофизических характеристик сложных халькогенидов, сочетающих полезные свойства твердых растворов двух основных фаз – широко используемого дырочного полупроводника GeSe с высоким значением термоэдс и ионного полупроводника  $\text{CuAsSe}_2$  с достаточно высокой электропроводностью, а также близкими ионными радиусами меди, мышьяка и германия для достижения высоких значений  $ZT$  в низкотемпературном диапазоне 300-450 К.

## 2 СИНТЕЗ И АТТЕСТАЦИЯ ИССЛЕДУЕМЫХ ОБРАЗЦОВ, МЕТОДИКИ ПРОВЕДЕНИЯ ИЗМЕРЕНИЙ

Данная глава посвящена описанию методики синтеза многокомпонентных халькогенидов системы Cu-Ge-As-Se с общей формулой  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $0,1 \leq x \leq 0,9$ , а также определению состава методом рентгенофазового анализа.

Описаны методики, материалы и оборудования для измерения электрофизических и тепловых свойств, которые исследовались в диссертации, а именно изучение электрофизических свойств полупроводниковых материалов методом импедансной спектроскопии, в том числе методика измерения термоэдс при помощи измерительной ячейки; способ измерения теплопроводности, основанном на методе динамического калориметра. Приведены механизмы оценки термоэлектрической добротности через известные термоэлектрические параметры.

### 2.1. Синтез исследуемых образцов системы $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$

Синтез исследуемых соединений  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $0,1 \leq x \leq 0,9$  осуществляли сплавлением элементов в эвакуированных и заполненных инертным газом, кварцевых ампулах. Кварцевые контейнеры, перед помещением в них шихты из исходных элементов, подвергались очистке. Подготовка ампул включала предварительную промывку, травление в азотной, серной и фтористоводородной кислотах, многократную промывку бидистиллированной водой и последующую вакуумную сушку при температуре 900-1000 К и остаточном давлении  $10^{-3}$  Па в течение 6-7 ч [43].

В качестве исходного сырья использовали реактивы высокой чистоты квалификации не ниже ОСЧ. При взвешивании исходных материалов (точность взвешивания составляла  $\pm 5 \times 10^{-5}$  г) навески селена брали с избытком 3-5% по отношению к их стехиометрическому количеству. Такой избыток компенсирует уход халькогена в газообразную фазу, обеспечивая избыточное давление его паров в процессе синтеза, а также предотвращает образование пор в объеме синтезируемого соединения.

Эвакуированные ампулы до остаточного давления  $10^{-4}$  Па и заполненные гелием или сверхчистым аргоном до давления  $0,5 \times 10^5$  Па с исходными элементами помещались в муфельную печь горизонтально или наклонно, в процессе синтеза содержимое их перемешивалось. Температура в рабочей камере печи поддерживалась с точностью 0,5 К при 600 К и с точностью 1 К при 1100 К и контролировалась термопарой платина/платина – 10% родий (ПР10/0).

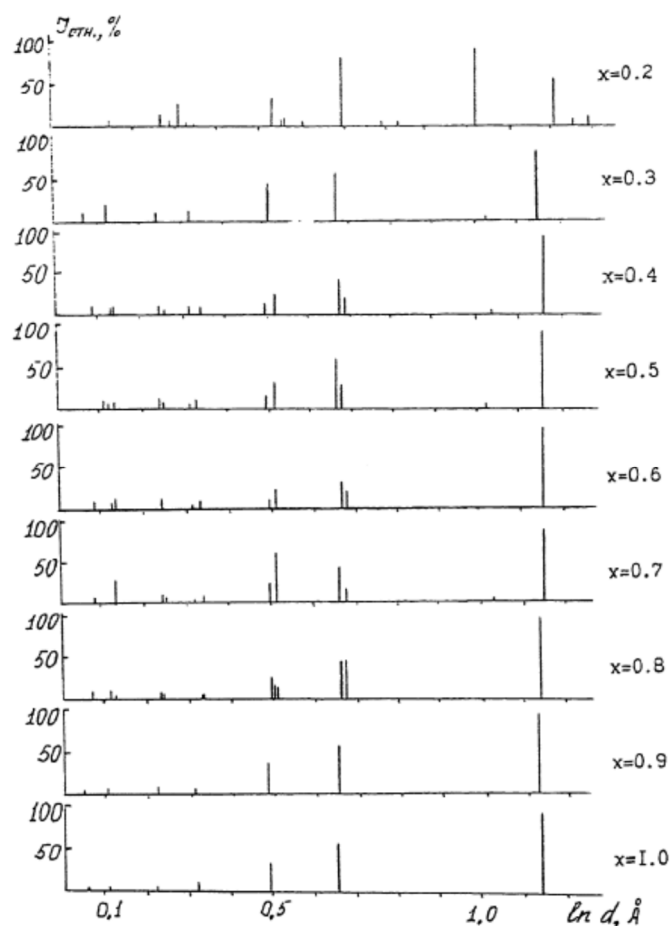


Рисунок 20 – Штрих-рентгенограммы соединений  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  [44]

Таблица 2 – Параметры кристаллической решетки для образцов системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  для разных концентраций  $x$  [43]

x	Сингония	Параметры решетки		
		a	b	c
0	орторомбическая	a = 1,083	b = 0,383	c = 0,439
0,1	смесь фаз	GeSe 63%	Cu <sub>2</sub> GeSe <sub>3</sub> 31%	CuAsSe <sub>2</sub> 6%
0,2	орторомбическая	a = 1,085	b = 0,384	c = 0,438
0,3	кубическая	a = 0,554		
0,4	тетрагональная	a = 0,395		c = 0,549
0,5	тетрагональная	a = 0,394		c = 0,548
0,6	тетрагональная	a = 0,395		c = 0,548
0,7	тетрагональная	a = 0,394		c = 0,547
0,8	орторомбическая	a = 0,549	b = 0,550	c = 0,558
0,9	кубическая	a = 0,550		
1	кубическая	a = 0,549		

Состав исследуемых образцов определен методом рентгенофазового анализа. Рентгеноструктурная аттестация полученных образцов выполнена на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000 S в Институте химии твердого тела Уральского отделения РАН. Рентгенограммы обработаны в программном обеспечении FULLPROF-2018. Структура исследованных образцов, а также параметры кристаллической решетки представлены в таблице 1. Типичный образец имел размеры 5×5×5 мм. Образцы с концентрацией  $x=0,1$  и  $0,9$  представляют собой твердые растворы GeSe и CuAsSe<sub>2</sub>, а с концентрациями  $0,4 \leq x \leq 0,7$  лежат в области гомогенности CuGeAsSe<sub>3</sub> и имеют тетрагональную кристаллическую структуру. Переход кубической решетки в тетрагональную по мере увеличения содержания GeSe объясняется близостью ионных радиусов мышьяка и германия [41].

## **2.2. Метод импедансной спектроскопии и измерительное оборудование**

Импедансная спектроскопия (метод полного комплексного сопротивления) является одним из распространенных методов изучения электрических свойств неоднородных, в том числе ионопроводящих, материалов. Метод импедансной спектроскопии позволяет разделить и выявить вклады различных элементов микроструктуры в полную проводимость образца. Электросопротивление обычно измеряется путем приложения потенциала переменного тока к образцу, с последующим измерением тока, прошедшего через ячейку. В материалах является импедансная спектроскопия, которая применяется в качестве информативного рабочего инструмента в различных областях электрохимии, физики, науки о материалах. с одной стороны, это обусловлено постоянно растущим уровнем технического и программного обеспечения метода, что сокращает временные затраты на получение и обработку экспериментальных данных. с другой стороны, в последние годы разработаны и научно обоснованы подходы, позволяющие получить уникальную информацию как о свойствах изучаемой системы, так и о механизме процессов, протекающих в ней [44].

В настоящее время техника импеданса при исследовании материалов используется в основном для определения величины ионной проводимости. для таких измерений достаточен средний частотный диапазон. с другой стороны, измерения частотного отклика в широком спектре значений позволяют получить гораздо более полную информацию о процессах переноса, начиная от релаксации заряда межзеренных границ до процессов в пористых электродах. Большой интерес представляет также возможность получения информации о состоянии активного электрода, например, для топливных элементов это

позволяет судить о величине эффективной поверхности катализатора, а в литиевых аккумуляторах — об эффективной массе лития в аноде. поэтому развитие метода импедансной спектроскопии сегодня особенно актуально [45].

Однако часто анализ данных импеданса представляет довольно сложную задачу, так как протекание тока через большое количество границ приводит к тому, что кроме чисто резистивных элементов, емкостей, вызванных накоплением заряда в области двойного слоя, параллельно с фарадеевским сопротивлением необходимо учитывать процессы накопления заряда на геометрической границе и диффузию сквозь них. исследователь, применяющий метод импедансной спектроскопии на практике, должен владеть теоретическими основами метода, знать особенности аппаратного оформления измерительных ячеек, понимать особенности структуры и процессов переноса заряда исследуемых сложных систем, приводящих к возникновению разнообразных откликов в зависимости от природы образца и совокупности параметров эксперимента [46].

Закон Ома ограничивается наличием только одного элемента цепи – идеального резистора. Однако в реальном мире существуют и другие элементы электрических схем, которые придают электросопротивлению более сложное поведение. Эти элементы требуют отхода от простой концепции электросопротивления [47]. Вместо нее рассматривают импеданс, как наиболее обобщающий параметр, позволяющий оценить вклады различных элементов в полную проводимость (электросопротивление) образца. Как и электросопротивление, импеданс – это способность сопротивляться потоку электрического тока, но не ограниченное приближениями, описанными выше.

Электросопротивление обычно измеряется путем приложения потенциала электрического тока к контактам образца. При условии возбуждения синусоидального потенциала, реакцией на этот потенциал является сигнал переменного тока.

Импеданс обычно измеряется с помощью небольшого возбуждающего сигнала. Это делается для того, чтобы реакция образца была псевдо-линейной. В линейной или псевдо-линейной системе отклик образца на синусоидальный сигнал будет синусоидой на той же частоте, но сдвинутой по фазе (рисунок 21) [48].

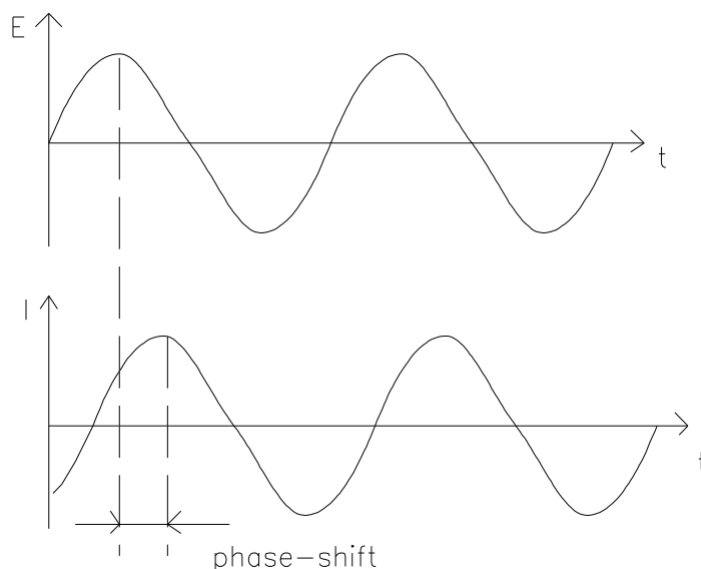


Рисунок 21 – Синусоидальный ток в линейной системе [49]

Сигнал возбуждения в зависимости от времени можно представить в следующем виде:

$$E_t = E_0 \sin(\omega t), \quad (2)$$

где  $E_t$  – потенциал времени  $t$ ,  $E_0$  – амплитуда сигнала,  $\omega$  – радиальная частота.

Связь между радиальной частотой  $\omega$  (Рад/с) и частотой (Гц) равна:

$$\omega = 2\pi f. \quad (3)$$

В линейной системе, сигнал отклика  $I_t$  смещается на фазу  $\varphi$  и имеет амплитуду  $I_0$ .

$$I_t = I_0 \sin(\omega t + \varphi). \quad (4)$$

Выражение, аналогичное закону Ома, позволяет выразить сопротивление системы следующим образом:

$$Z = \frac{E_t}{I_t} = \frac{E_0 \sin(\omega t)}{I_0 \sin(\omega t + \varphi)} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \varphi)} \quad (5)$$

С учетом соотношения Эйлера можно представить импеданс как комплексную функцию. Потенциал описывается следующим образом:

$$E_t = E_0 \exp(j\omega t), \quad (6)$$

а ток отклика

$$I_t = I_0 \exp(j\omega t - \varphi). \quad (7)$$

Таким образом импеданс представляется в виде комплексного числа:

$$Z(\omega) = \frac{E}{I} = Z_0 \exp(j\varphi) = Z_0(\cos \varphi + j \sin \varphi). \quad (8)$$

Физический смысл сопротивления, как элемента эквивалентной схемы заключается в моделировании пропорциональной зависимости между параметрами состояния — током и напряжением. В частотной области сопротивление характеризует отсутствие сдвига фаз между этими параметрами. Сопротивление моделирует как сам переход зарядов через

двойной электрический слой, так и эффективную скорость этого перехода. В более сложных случаях — для формального моделирования каких-либо пропорциональных соотношений.

В свою очередь емкость является коэффициентом пропорциональности, отражающим взаимосвязь между напряжением  $E_c$  и интегралом тока, протекающего через емкость. Для положительной величины емкости её импеданс имеет только отрицательную реактивную компоненту, отражающую отставание по фазе на  $\pi/2$ . Импеданс емкости пропорционально уменьшается по мере увеличения частоты переменного тока. Физический смысл емкости заключается в пропорциональности напряжения на образце с накопленным в нем зарядом. В более общем смысле емкость моделирует задержку одного процесса по отношению к другому.

Импеданс индуктивности содержит лишь реактивный компонент, который положителен для  $L > 0$ , таким образом отражая опережение напряжением тока по фазе на  $\pi/2$ . Физический смысл индуктивности заключается во взаимосвязи между электрическим током и энергией магнитного поля. В импедансной спектроскопии элемент индуктивности используется при учете собственной индуктивности исследуемых образцов.

Выражение для  $Z(\omega)$  состоит из вещественной и мнимой части. Одним из методов интерпретации частотных зависимостей импеданса является графоаналитический метод анализа годографов импеданса. Преимуществом графоаналитического метода является общность хода анализа для различных цепей переменного тока, позволяющая предлагать все более усложняющиеся эквивалентные схемы и проверять их. При построении вещественной части по оси  $X$ , а мнимой по оси  $Y$ , получается так называемый «график Найквиста» (рисунок 22). Следует отметить, что на этом графике ось  $Y$  отрицательная и что каждая точка на этом графике есть импеданс при фиксированной частоте [48].

На графике Найквиста импеданс может быть представлен в виде вектора с длиной  $|Z|$ . Угол между таким вектором и осью  $X$  принято называть фазовым углом ( $\varphi = \arg Z$ ).

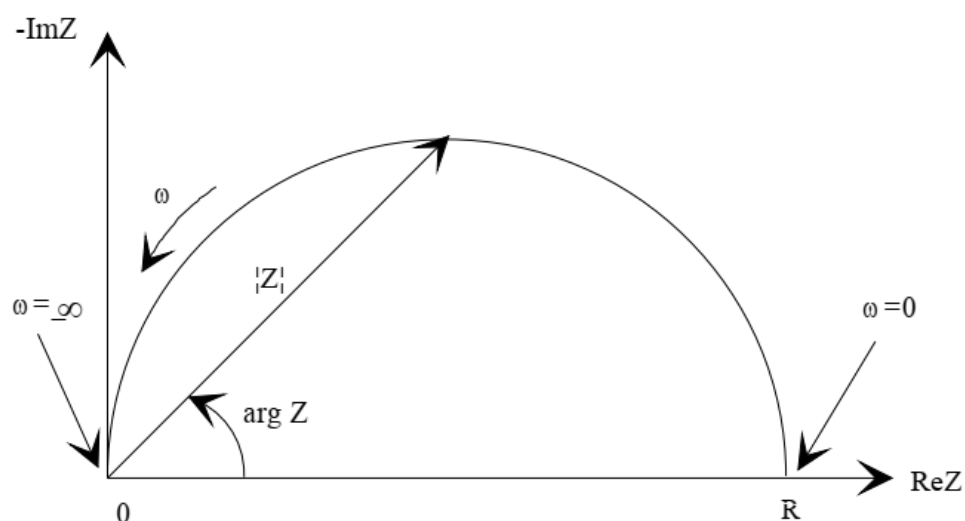


Рисунок 22 – График Найквиста с вектором импеданса [49]

График Найквиста на рисунке 22 соответствует электрической цепи, представленной на рисунке 23.

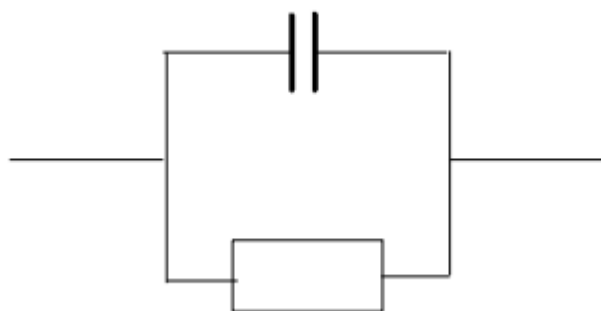


Рисунок 23 – Пример эквивалентной схемы с одной временной константой

Полуокружность характерна для одной временной константы. Графики импеданса могут иметь как несколько полуокружностей, так и какую-либо ее часть.

В электрохимической ячейке может наблюдаться протекание электрохимической реакции (ячейка с поляризуемым электродом). В данном случае к последовательно соединенным сопротивлению и емкости добавляется еще элемент фарадеевского сопротивления параллельно с емкостью двойного слоя. Импеданс ячейки представляется в виде:

$$Z = R_1 + \frac{1}{1/R_2 + j\omega C} \quad (9)$$

Данная модель предполагает, что протекающая в системе реакция является одностадийной и отсутствуют диффузионные ограничения. Годограф импеданса и его эквивалентная схема представлены на рисунке 24.

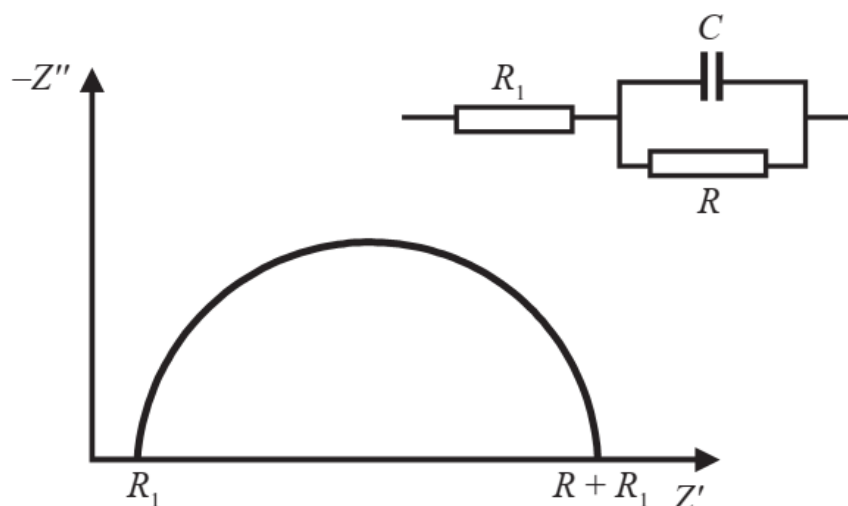


Рисунок 24 – Годограф импеданса и эквивалентная схема ячейки с добавочным фарадеевским сопротивлением [49]

Анализ полуокружностей в комплексной плоскости помогает оценить параметры сопротивления и емкости и, следовательно, количественно оценить проводимость, времена релаксации, межфазные емкости. Однако, на основании экспериментальных данных, в основном, центр полуокружностей лежит ниже оси комплексной плоскости. Существует три типа искажения идеальной полуокружности на комплексной плоскости:

1. Дуга полуокружности не проходит через начало координат, по причине наличия других полуокружностей при более высоких частотах и/или наличием  $R_{\infty} > 0$  (рисунок 25);
2. Наличие распределенных элементов в системе образец-электрод. Время релаксации не является дискретной величиной, а описывается распределением около среднего значения  $\tau_m = 1/\omega_m$ . Угол  $\Theta$  на который полуокружность опускается ниже оси абсцисс связан с шириной распределения времени релаксации;
3. Полуокружности могут искажаться за счет других релаксационных процессов, среднее время релаксации которых на два порядка и более отличается от рассматриваемой полуокружности.

При исследовании реальных объектов очень часто наблюдаются отклонения от идеальности в поведении системы, что приводит к необходимости использования элемента постоянного сдвига фаз для моделирования емкости. Элемент постоянной фазы (ЭПФ или СРЕ) характеризует анизотропию свойств материала. Например, граница твердый электрод-твердый электролит на микроскопическом уровне содержит большое количество поверхностных дефектов, таких как изломы, зазубрины, выступы, локальные

неоднородности заряда, двух- и трехфазные области, адсорбированные частицы, разнородность состава.

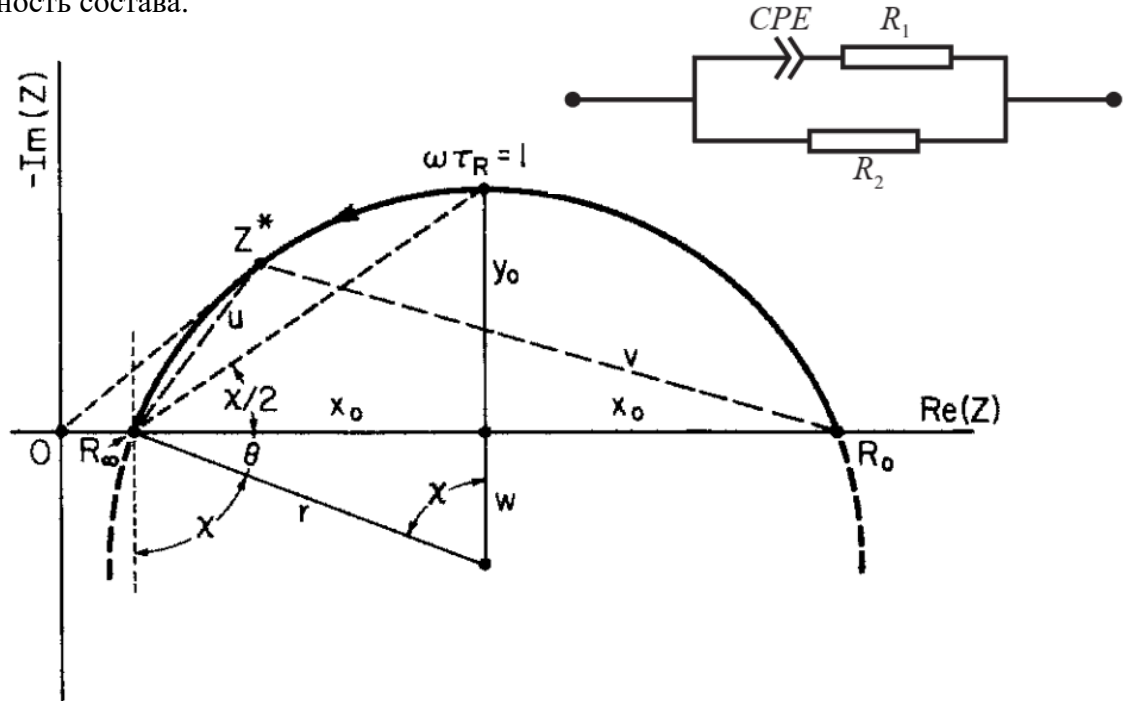


Рисунок 25 – Годограф импеданса и эквивалентная схема для случая полуокружности, лежащей ниже оси абсцисс [49]

На рисунке 25  $\Theta$  - угол депрессии, т.е. угол между осью X и линией нарисованной между нижней точкой пересечения и центром полуокружности.  $\chi/2$  – угол фазового сдвига,  $r$  – радиус окружности.

Для полного описания такого годографа вводятся параметры  $R_\infty$ ,  $R_r = R_0 - R_\infty$ ,  $\tau_R$  дробный показатель степени  $\psi_{RC}$ . Тогда:

$$Z - R_\infty \equiv Z_{ZARC} \equiv (R_0 - R_\infty)I_Z, \quad (10)$$

где

$$I_Z = [1 + (j\omega\tau_R)^{\psi_{ZC}}]^{-1} \equiv [1 + (js)^{\psi_{ZC}}]^{-1}. \quad (11)$$

Здесь  $s = \omega\tau_R$  – нормализованная частота,  $I_z$  – нормализованная безразмерная форма  $Z_{ZARC}$ .

Таким образом импеданс элемента постоянной фазы имеет вид:

$$Z_{ZARC} = \frac{R_r}{[1 + B_0(j\omega)^{\psi_{ZC}}]}, \quad (12)$$

где  $B_0 = \tau_R^{\psi_{ZC}} = R_r A_0$ . При этом дробный показатель степени удовлетворяет условию  $0 \leq \psi_{ZC} \leq 1$ .

Импеданс ЭПФ в координатах Найквиста представляет прямые линии с угловым коэффициентом  $\alpha = n\pi/2$ , где  $n$  и  $A$  — частотно независимые, но зависимые от температуры параметры.

Для целых значений  $n = 1, 0, -1$  ЭПФ моделирует классические элементы емкости, сопротивления и индуктивности [44].

Для  $n = 0,5$  ЭПФ моделирует поляризационную емкость и описывается импедансом Варбурга.

Для  $n = 1 - \varepsilon$ , где  $0 \ll \varepsilon < (0,1-0,2)$  (область С) ЭПФ является конденсатором с неидеальной ровной поверхностью.

Для  $n = 0,5 \pm \varepsilon$  ЭПФ характеризует диффузионный импеданс.

Для  $n = 0 \pm \varepsilon$  (область R) ЭПФ описывает импеданс резистивного элемента (как идеального, так и искаженного). Особенностью ЭПФ является то, что даже при очень незначительных отклонениях  $n$  от нуля он отражает частотную зависимость.

Для  $n = -1 \pm \varepsilon$  (область L) ЭПФ описывает идеальный, либо искаженный индуктивный элемент.

Случай для  $n = -0,5 + \varepsilon$  характеризует некий неравновесный открытый элемент способный в некоторых случаях намагничиваться и/или накапливать индуктивную энергию.

В случае реальных образцов возможно наложение процессов с близкими постоянными времени. На годографе импеданса будет наблюдаться наложение окружностей. Для определения соответствия процесс-звено анализируют значение емкостного параметра  $C$  и  $CPE$  ( $n = 0,7-1$ ). Интерпретация процессов в зависимости от величины емкости приведена в таблице 3.

Таблица 3 – Величины емкости и их возможная интерпретация

Емкость $C, \Phi$	Интерпретация
$10^{-12}$	Объемное сопротивление и емкость отдельных зерен
$10^{-12}-10^{-9}$	Перенос заряда в объеме зерен
$10^{-9}-10^{-7}$	Поверхностные слои (зернограничный перенос)
$10^{-7}-10^{-5}$	Перенос заряда через межфазную границу электрод — электролит

Исследования электрических свойств на переменном токе в интервале частот 1 Гц – 32 МГц проводили с помощью универсального анализатора частотного отклика импедансометра Solartron 1260 А и многофункциональной ячейки Probostat, входящих в состав системы ModuLab Materials Test System. Данный прибор является анализатором частотного отклика и способен измерять амплитудно-фазовые характеристики импеданса в диапазоне частот от 10 мкГц до 32 МГц и выполнен в виде отдельного блока (с блоком питания), подключаемого к последовательному порту IBM-совместимой ПЭВМ и обеспечивает измерение сопротивления, проводимости, емкости и индуктивности с

точностью. Программное обеспечение представляет собой программу, обеспечивающую работу блока в режимах измерителя и анализатора импеданса, автоматическое сканирование в заданном диапазоне частот и возможность записи результатов измерений в память ПЭВМ. Управление измерителем (кроме включения сети) осуществляется с клавиатуры ПЭВМ. Все измеряемые параметры и информация о рабочем режиме измерителя отображаются на дисплее ПЭВМ.

Относительная погрешность измерения составляющих импеданса является функцией значения измеряемого импеданса  $Z$ , рабочей частоты  $f$  и не превышала 0,025 %.

Поддержка постоянной температуры окружающей среды (от 300 до 445 К) осуществляется с помощью вертикальной трубной печи Elite RS-232.

### 2.3. Эффект Зеебека и методика измерения термоэдс

Эффект Зеебека – возникновение термоэлектродвижущей силы (термоэдс) в цепи, имеющая два различных проводника  $A$  и  $B$ , спаи которых имеют разные температуры  $T_1$  и  $T_2$ . Эффект был открыт в 1821 г. Т. Зеебеком (Th. J. Seebeck). Эффект Зеебека описывает преобразование тепла в электричество и заключается в том, что в разомкнутой цепи между спаями двух разнородных материалов при наличии перепада температур возникает термоэдс, пропорциональная этому перепаду:

$$E_{AB} = S_{AB}\Delta T, \quad (13)$$

где  $S_{AB}$  — относительный коэффициент Зеебека для материала  $A$  и  $B$ .

Для однородных материалов, подчиняющихся закону Ома, величина термоэдс не зависит от температурного поля между спаями, а связана исключительно с природой проводников и от температуры спаев. При этом термоэдс, возникающая на основе эффекта Зеебека, определяется следующими факторами:

1. Температурной зависимостью энергии Ферми. Тем самым появляется контактная составляющая термоэдс;
2. Диффузией носителей заряда от горячего конца к холодному, которая определяет объемную часть термоэдс;
3. Процессом увлечения электронов фононами, благодаря которому появляется ещё одна составляющая - фононная.

Контактная часть термоэдс возникает при различных температурах спаев. В этом случае внутренние контактные разности потенциалов тоже будут различными. При этом ЭДС определяется следующими соотношениями:

$$E_{12}^k = \int_{T_B}^{T_A} S_{12}^k dT = \int_{T_B}^{T_A} (S_1^k - S_2^k) dT \quad (14)$$

$$S^k = -\frac{1}{e} \frac{\partial E_F}{\partial T} \quad (15)$$

где  $E_F$  - энергия Ферми;  $k$  - постоянная Больцмана;  $e$  - заряд электрона.

Объёмная часть термоэдс обусловлена неоднородностью температурного поля в материале. При поддержке постоянного теплового потока через материал будет сохраняться температурный градиент, что приведет к противоположному диффузионному потоку носителей заряда. В результате, концентрация электронов на горячем конце будет уменьшаться, а на холодном увеличиваться. При этом возникшее электрическое поле внутри проводника будет направлено в противоположную сторону относительно градиента температуры, препятствуя дальнейшему разделению зарядов.

Фононная часть термоэдс возникает вдоль проводника вследствие дрейфа фононов, направленного от горячего конца к холодному. Фононы при столкновении могут увлекать за собой свободные носители заряда. При этом до момента сбалансирования эффекта фононного увлечения созданной разностью потенциалов вблизи горячей поверхности материала будет накапливаться положительный, а вблизи холодной поверхности отрицательный заряд. В данном случае подобная разность потенциалов формирует еще одну компоненту термоэдс, которая вносит значительный вклад при низких температурах.

Фононные и диффузные слагаемые термоэдс имеют один и тот же знак, в то время как контактная противоположна им по знаку.

Исследование импеданса (в интервале частот 1 Гц – 32 МГц) и термоэдс при повышенных температурах (300–445 К) проводили комплексом приборов Modulelab Solartron System, в состав которого входит многофункциональная ячейка Probostat, и импедансометр Solartron 1260A. Температуру контролировали двумя термодатчиками хромель-алюмель. Температура окружающей среды поддерживалась постоянной (от 300 до 445 К) при помощи вертикальной трубной печи Elite RS 232. Генерация термоэдс производилась путем нагревания одной из поверхностей образца с помощью резистивного нагревательного элемента, создающего градиент температуры ~5 К. Для снижения степени окисления, измерения проводили в замкнутой ампуле при остаточном давлении воздуха ≈ 3 кПа. Величина коэффициента Зеебека рассчитывалась из следующего соотношения:

$$S = \frac{V_0}{T_H - T_C}, \quad (16)$$

где  $S$  - коэффициент Зеебека;  $V$  – разность потенциалов на контактах образца, В;  $T_H$  - температура нагреваемого контакта образца,  $T_C$  - температура холодного контакта, К.

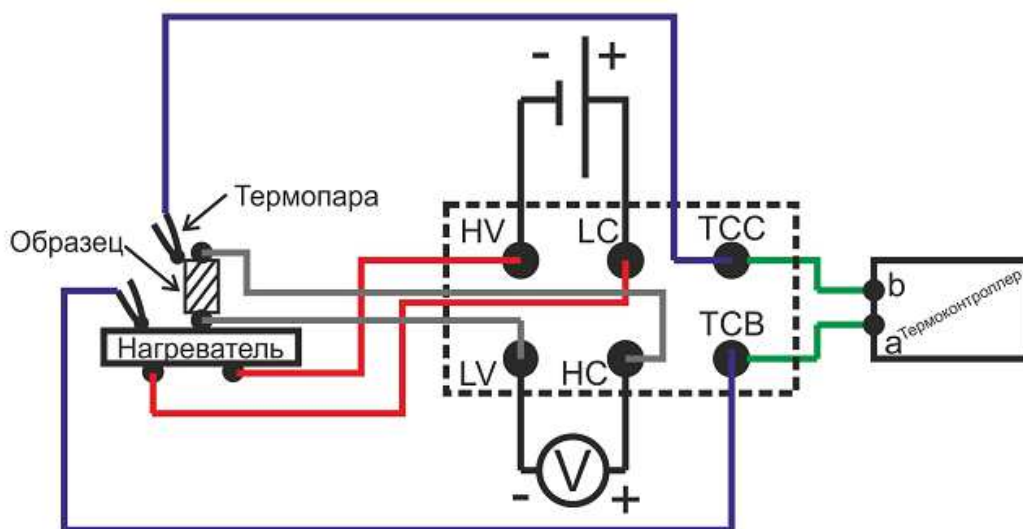


Рисунок 26 – Схема установки для измерения термоэдс

#### 2.4. Теплопроводность и методика ее измерения

Известно, что перенос тепла в полупроводниках осуществляется колебаниями кристаллической решетки, электронным газом, электромагнитным излучением, биполярной диффузией носителей заряда [50]. Таким образом формулу для вычисления полной теплопроводности можно представить в виде:

$$k = k_l + k_e + k_{ph} + k_b, \quad (17)$$

где  $k_l$  – решеточная,  $k_e$  – электронная (дырочная),  $k_{ph}$  – фотонная,  $k_b$  – биполярная составляющие полной теплопроводности

Исследование полной теплопроводности проводили методом динамического калориметра на модернизированном измерителе ИТ-λ-400 с автоматизированной системой управления и регистрации измеряемых параметров. Ввиду того, что методика синтеза халькогенидов позволяла получать образцы с размерами меньше, чем стандартный, то изготавливалась композитная вставка, в центральной части которой располагался вырезанный из слитка имеющий форму прямоугольного параллелепипеда исследуемый халькогенид, залитый эпоксидной смолой с известной теплоемкостью и теплопроводностью.

В изотропном твердом теле распространение тепла подчиняется закону:

$$dQ = -k \operatorname{grad} T \frac{dS}{dt}, \quad (18)$$

где  $dQ$  – вектор, величина которого равна потоку тепла, перенесенного через сечение площадью  $dS$ , перпендикулярное  $dQ$ , за время  $dt$ ;  $T$  – температура;  $k$  - коэффициент

теплопроводности, Вт/(моль·К); знак минус связан с тем, что тепло переносится в направлении, противоположном градиенту температуры.

Принимая равенство теплового потока, прошедшего через кристаллический халькогенид и эпоксидную смолу, и градиента температуры, учитывая аддитивность коэффициента теплопроводности и формулу распространения тепла в изотропном твердом теле, коэффициент теплопроводности кристаллического халькогенида можно вычислить следующим образом:

$$k_{обр} = \frac{k_{общ}S_{общ} + k_{эп}S_{эп}}{S_{обр}}, \quad (19)$$

где  $k_{обр}$  – теплопроводность кристаллического халькогенида,  $k_{общ}$  – теплопроводность цилиндрического образца с халькогенидом,  $S_{общ}$  – площадь сечения цилиндрического образца с халькогенидом,  $k_{эп}$  – теплопроводность эпоксидной смолы,  $S_{эп}$  – площадь сечения эпоксидной смолы в цилиндрическом образце,  $S_{обр}$  – площадь сечения кристаллического халькогенида в цилиндрическом образце.

Оценка электронной (дырочная) составляющая теплопроводности проводилась при помощи закона Вильдемана-Франца:

$$k_e = L \sigma T, \quad (20)$$

где  $L$  – число Лоренца,  $\sigma$  – электропроводность.

Число Лоренца рассчитывалось по формуле, применимой для невырожденных полупроводников:

$$L = (r + 2) \left( \frac{k_0}{e} \right)^2, \quad (21)$$

где  $r$  – показатель степени в зависимости длины свободного пробега от энергии в приближении преобладания рассеяния носителей заряда на акустических колебаниях решетки ( $r = 0$ ),  $k_0$  – постоянная Больцмана,  $e$  – заряд электрона.

## 2.5. Расчет термоэлектрической добротности (эффективности) ZT

Производительность термоэлектрического материала определяется величиной термоэлектрической добротности, которая определяет эффективность цикла Карно по превращению тепла [51]:

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T, \quad (22)$$

где  $S$  – термоэдс (коэффициент Зеебека),  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $k$  – полная теплопроводность материала,  $T$  – абсолютная температура.

Высокая электропроводность материала снижает выделение джоулева тепла, тогда как низкая теплопроводность поддерживает высокий градиент температуры. Кроме того, значительная величина произведения  $S^2 \times \sigma$  (фактор мощности) обеспечивает большую разность потенциалов и существенный поток носителей заряда. При этом коэффициент теплопроводности является единственным параметром, учитывающим колебания решетки и движение электронов. Большая величина  $ZT$  означает более высокую термоэлектрическую конверсионную эффективность, которая требует высокий фактор мощности наряду с низкой теплопроводностью (электронной, решеточной и др). Величина термоэлектрической добротности обычных трехмерных кристаллических систем не может быть бесконечно увеличена, потому что составляющие ее параметры взаимосвязаны: большая термоэдс требует низкой концентрации носителей заряда, что приводит к низкой электропроводности, а большая электропроводность всегда сопровождается высокой теплопроводностью (электронной). Таким образом, изменение одного из параметров обычно приводит к изменению остальных двух так, что термоэлектрическая добротность может даже уменьшиться, не смотря на стремление к увеличению её составляющих. Это взаимная зависимость определяется физическими процессами и явлениями, происходящими в термоэлектрическом материале. Качественно взаимосвязь вышеуказанных параметров отражена на рисунке 27.

Из рисунка 27 видно, что увеличение концентрации свободных носителей приводит к увеличению теплопроводности и к одновременному уменьшению термоэдс. Оптимальное соотношение этих параметров соответствует максимальному значению величины  $Z$ . Очевидно, что положение этого максимума зависит от формы кривых, определяющих величины термоэдс, удельной электропроводности и полной теплопроводности. Таким образом, три указанных выше параметра ( $S$ ,  $\sigma$  и  $\kappa$ ), определяющих термоэлектрическую добротность любого термоэлектрического материала (следовательно, и халькогенидов меди) и их зависимость от содержания и условий синтеза этого материала и внешних воздействий, являются предметом особого интереса в данной работе.

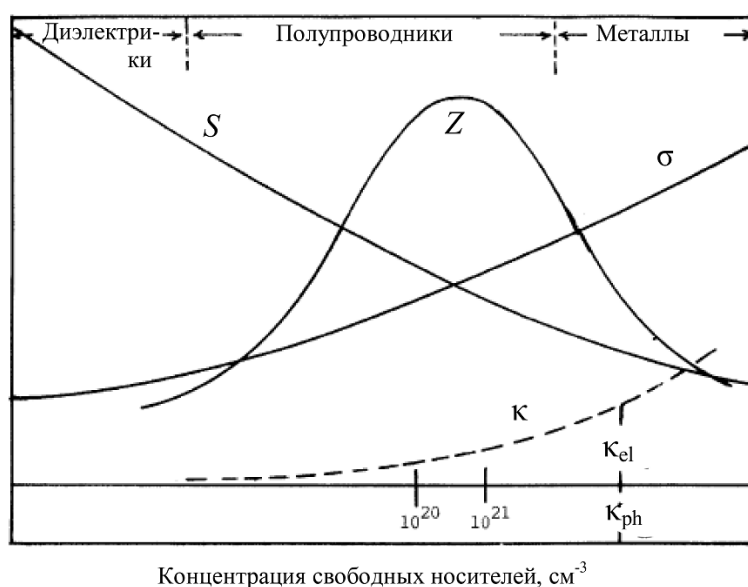


Рисунок 27 – Зависимость термоэлектрических параметров материалов от концентрации свободных носителей [52]

Существует несколько способов увеличения термоэлектрической добротности. Например, путем повышения фактора мощности с помощью зонной инженерии (долинное вырождение, электронные резонансные состояния, подавляющий биполярный эффект [53, 54], либо с помощью снижения решеточной теплопроводности по всему объему материала (наноразмерные дефекты, образование сверхрешеток) [55, 56]. Несмотря на то, что теоретически эти способы позволяют значительно повысить  $ZT$ , на практике они остаются труднореализуемыми, ввиду их сложности и высокой стоимости.

Безразмерная величина  $ZT$  для практически используемых в настоящее время термоэлектрических материалов достигает значений  $0,7 \div 1,2$ . Таких значений термоэлектрической добротности недостаточно для высокоэффективного преобразования. В связи с этим представляется актуальным поиск высокоэффективных термоэлектрических материалов, а также новых способов повышения величины  $ZT$ .

## 2.6. Основные выводы главы

На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что импедансная спектроскопия позволяет достаточно полно охарактеризовать электрофизические свойства изучаемых соединений, оценить параметры эквивалентных схем, соответствующих годографам импеданса. Основываясь на эффекте Зеебека путем нагревания одной из поверхностей образца с помощью резистивного нагревательного элемента возможна оценка величины термоэдс. Методом динамического калориметра возможно определение коэффициента удельной электропроводности образцов различной формы и размеров.

В качестве экспериментально регистрируемых характеристик выбраны следующие параметры: импеданс, удельная электропроводность, энергия активации проводимости, термоэдс, коэффициент удельной электропроводности. По результатам измерений вышеуказанных характеристик возможна оценка термоэлектрической добротности  $ZT$  исследуемой серии материалов.

### 3 ИМПЕДАНС ХАЛЬКОГЕНИДОВ СИСТЕМЫ $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$

В третьей главе представлены результаты исследования годографов импеданса, полученных на образцах  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $0,1 \leq x \leq 0,9$ . Приведены годографы импеданса, определены соответствующие эквивалентные схемы (с оценкой их параметров) для всех концентраций. Достоверность данных, полученных с помощью импедансной спектроскопии подтверждается воспроизводимостью результатов при использовании различных измерительных ячеек и контактов, при этом погрешность измерения параметров импеданса не превышала 0,025 %. Из импедансных измерений вычислены удельная электропроводность и энергия активации проводимости. Проанализировано влияние состава, температуры и ионного переноса на полное комплексное сопротивление исследуемой системы образцов. Построение эквивалентных схем, соответствующих годографам импеданса осуществлено с помощью одного из эффективных средств анализа импеданс-спектров – программного комплекса ZView (Scribner Association), который позволяет подобрать наиболее точную аппроксимацию экспериментальных данных, а также рассчитывает по методу наименьших квадратов параметры эквивалентной схемы и определяет среднеквадратичные отклонения и критерии точности аппроксимации. Такой анализ был выполнен для каждой концентрации в температурном диапазоне 300 – 445 К, что позволило построить наиболее точные эквивалентные схемы.

Предшествующие исследования электрофизических свойств многокомпонентных халькогенидов системы Cu–Ge–As–Se в широком интервале температур давлений показали, что материалам характерна ионная проводимость по ионам меди и отрицательное магнитосопротивление [36, 57, 58].

Известно, что материалы из данной серии являются смешанными электронно-ионными проводниками с областью температур начала ионного переноса не ниже 190-260 К, с долей ионного переноса 0,87–0,97, зависящей от содержания меди в образце [59].

Далее будут рассмотрены результаты изучения электрофизических свойств материалов  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $0,1 \leq x \leq 0,9$  методом импедансной спектроскопии.

#### **$x = 0,1$**

Как видно из рисунка 28, в преобладающем диапазоне частот сигнала переменного тока годографы импеданса в координатах Найквиста для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,1$  в диапазоне температур 300 – 445 К имеют вид полуокружностей. При детальном рассмотрении высокочастотной области (свыше 1,09 МГц) во всем исследованном

температурном диапазоне обнаруживается дополнительная высокочастотная фаза (фаза 1), которая также аппроксимируется дугой полуокружности. Центры аппроксимирующих полуокружностей низкочастотной фазы (фаза 2) лежат ниже оси абсцисс, в то время как для высокочастотной фазы (фаза 1) они лежат выше оси  $ReZ$  в температурном диапазоне 300 – 360 К, следовательно угол фазового сдвига превышает  $90^\circ$  (рисунок 32б). Положение центров полуокружностей ниже оси абсцисс соответствует релаксационному диэлектрическому отклику, интерпретируемого эквивалентной схемой, состоящей из двух последовательно включенных звеньев, содержащих параллельно соединенные частотно-зависимый элемент постоянного угла сдвига фаз ЭПФ и сопротивление (рисунок 28 сверху). Наличие элемента постоянной фазы в эквивалентной схеме концентрации  $x = 0,1$  связывается с фрактальностью поверхности границ зерен образца и контакта электрод-электролит. Высокочастотная фаза отвечает объему кристаллитов (CPE1-R1), низкочастотная (CPE2-R2) – границам кристаллитов. Такая ситуация является типичной, так как при уменьшении частоты при регистрации спектра импеданса для поликристаллического материала сначала наблюдаются элементы, отвечающие объему, а затем границам зерен. Это связано с большей величиной емкости границ зерен по сравнению с объемом. Положение центров аппроксимирующих полуокружностей связано с эффектами на границах зерен материала. При температуре 330 К в низкочастотной области наблюдается рост действительной компоненты импеданса при повышении частоты. Данная тенденция сохраняется в температурном диапазоне 330 – 445 К. При 445 К диапазон наблюдения отрицательной емкости расширяется до 1 Гц – 95 кГц (рисунок 30). Подобный низкочастотный импеданс связывается с эффектом отрицательной емкости (псевдоиндуктивность) [60, 61], которая в электрических цепях переменного тока имеет индуктивный характер и при этом не связана с традиционным представлением об ЭДС электромагнитной индукции, а отражает соответствующий фазовый сдвиг между током и напряжением. Поведение низкочастотного импеданса характеризует нестационарный процесс (какое-либо возможное изменение на поверхности электрода, зависящее от времени). Для более подробного описания данной особенности вводят понятие пассивного слоя, сопротивление которого с течением времени увеличивается, а емкость уменьшается за счет утолщения. Таким образом годограф имеет вид схожий с зависящим от времени импедансом пассивных (окисленных) электродов [62].

В работах [63, 64] явление отрицательной емкости (как вид представления отрицательной реактивной проводимости) связывается барьерных структурах с p-n переходом, содержащих точечные дефекты и их комплексы.

Также, отрицательная емкость наблюдается во многих полупроводниковых структурах, таких как поликристаллический кремний, многослойные гетероструктуры и халькогенидные пленки [65].

Подобный вид годографов импеданса типичен для ионопроводящих материалов. Уменьшение радиусов полуокружностей годографов импеданса связано с резким падением сопротивления и возрастанием диэлектрических потерь в этой области температур. При увеличении внешней температуры центры полуокружностей смещаются в область более высоких частот.

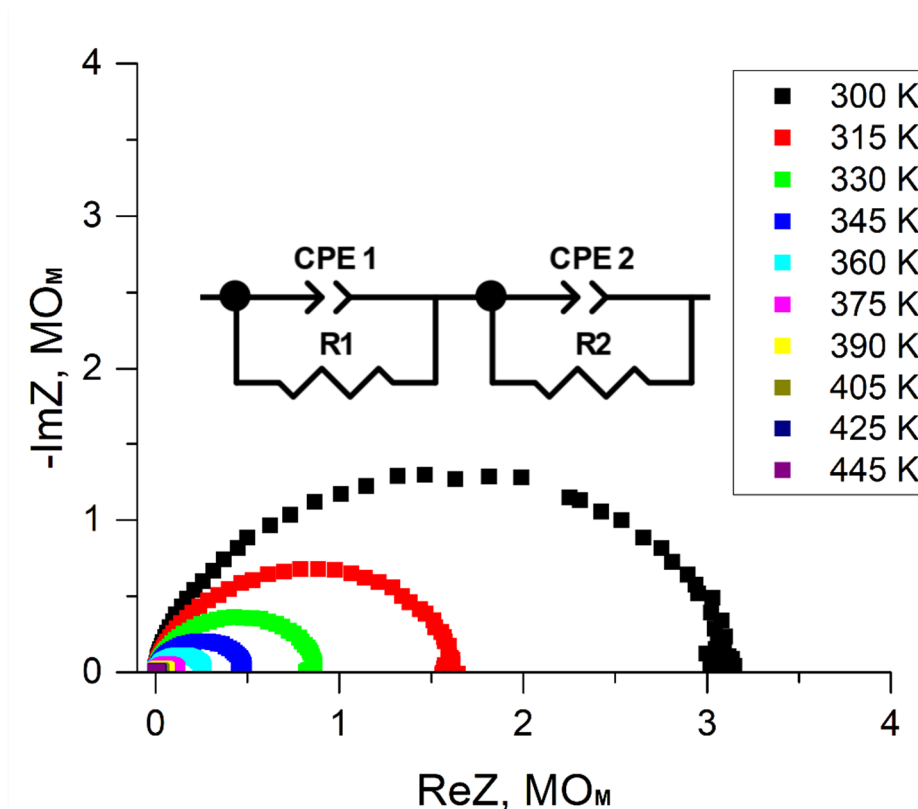


Рисунок 28 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,1$  в диапазоне температур 300 – 445 К

Годографы импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,1$  при фиксированных температурах, а также с наложением аппроксимационных дуг полуокружностей приведены на рисунке 29. Аппроксимация экспериментальных данных, а также оценка параметров, входящих в эквивалентную схему производились при помощи программного комплекса ZView.

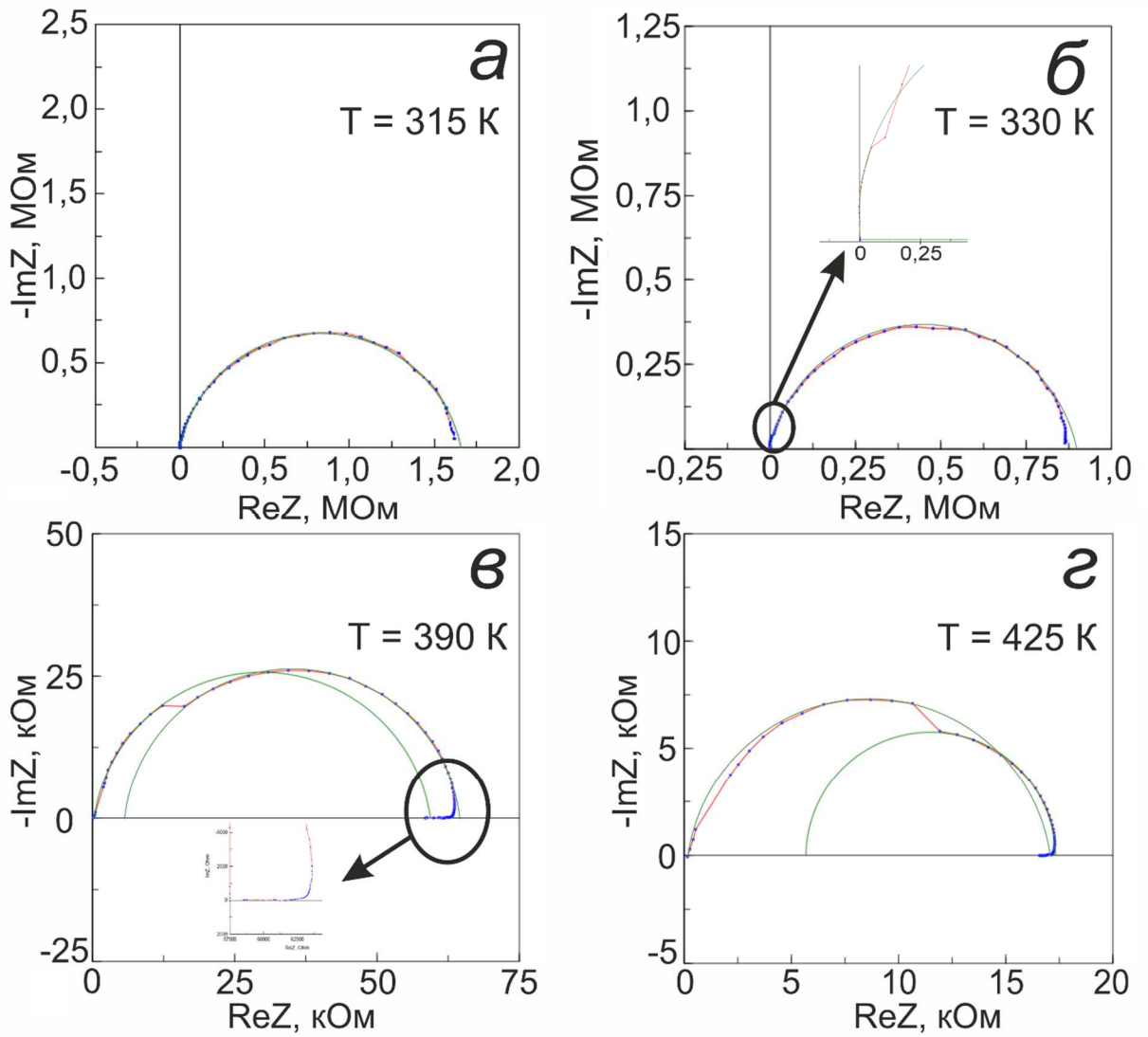


Рисунок 29 – Годограф импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,1$  при температурах: а) 315 К, б) 330 К, в) 390 К, г) 425 К

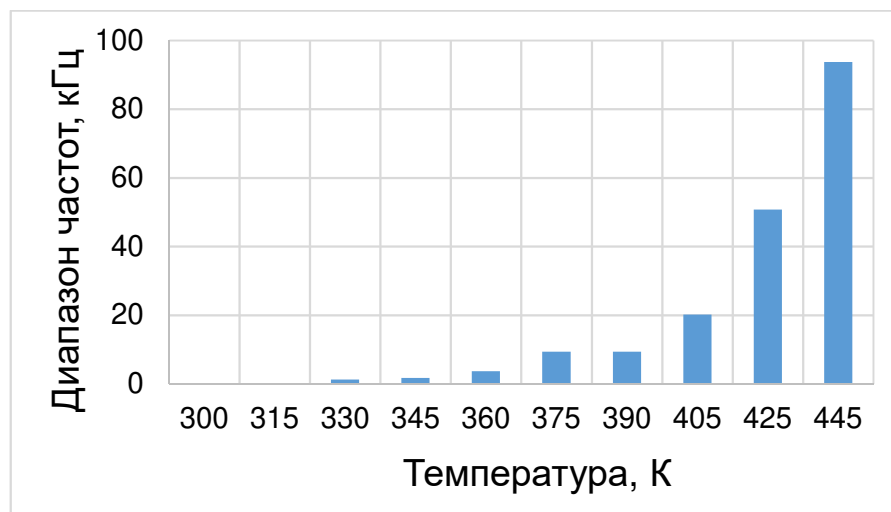


Рисунок 30 – Частотный диапазон наблюдения отрицательной емкости для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,1$

При помощи метода наименьших квадратов были рассчитаны радиус окружности, максимальная циклическая (круговая) частота, угол фазового сдвига, а также параметры аппроксимации, входящие в эквивалентную схему и вычисленные из спектра импеданса (емкость и электросопротивление). Параметры полуокружностей и эквивалентной схемы приведены в таблице 4. Расчетные параметры полуокружностей в достаточной степени соотносятся с экспериментальными данными, погрешность аппроксимации не превышает 8%.

Таблица 4 – Параметры годографа импеданса  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,1$

Т, К	Радиус окружности, $10^3$		$\omega_{\text{max}}$ , МГц		Угол фазового сдвига, °		Оцененные параметры R, С	
	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2
300	105	1630	-	0,052	94,78	84,05	207 кОм	3,19 МОм 5,89 пФ
315	118	838	-	0,103	93,34	84,44	233 кОм	1,64 МОм 5,79 пФ
330	86,8	445	-	0,192	93,30	84,90	173 кОм	875 кОм 5,86 пФ
345	70,4	251	-	0,334	92,22	84,65	140 кОм	493 кОм 5,97 пФ
360	53,5	134	-	0,602	91,12	85,27	107 кОм	265 кОм 6,18 пФ
375	45,9	58,9	-	1,26	87,41	86,35	91,3 кОм	117 кОм 6,75 пФ
390	29,8	29	1,94	2,25	86,00	87,37	59,1 кОм 8,65 пФ	57,8 кОм 7,65 пФ
405	16,1	13,9	4,85	3,98	85,90	88,01	31,2 кОм 6,39 пФ	27,6 кОм 9,08 пФ
425	9,04	5,95	8,8	5,89	84,42	89,17	11,7 кОм 6,28 пФ	11,9 кОм 14,3 пФ
445	5,41	2,56	14,5	5,89	82,73	89,73	10,5 кОм 6,29 пФ	5,13 кОм 33,1 пФ

Увеличение угла фазового сдвига второй фазы коррелирует с возрастанием ее емкости в эквивалентной схеме. При повышении температуры радиус аппроксимирующей полуокружности низкочастотной фазы (фаза 2) уменьшается экспоненциально, в то время как радиус первой фазы убывает линейно со  $105 \times 10^3$  при 300 К до  $5,4 \times 10^3$  при 445 К соответственно (рисунок 31а). При этом, радиус полуокружности высокочастотной фазы (фаза 1) в диапазоне температур 300 – 375 К на порядок меньше низкочастотной и

практически не зависит от температуры. При 390 К и выше полуокружность высокочастотной фазы начинает доминировать.

Увеличение наблюдаемой емкости (рисунок 31г) обусловлено формированием объемных электрических зарядов в приэлектродной части образца при приложении внешней разности потенциалов, вызванного увеличением концентрации ионных носителей заряда при повышении температуры. Величина емкости в эквивалентной схеме ( $\sim 10^{-12}$  Ф) обеих фаз свидетельствует об объемном сопротивлении и емкости отдельных зерен. При температурах свыше 425 К емкость возрастает до  $\sim 10^{-11}$  Ф.

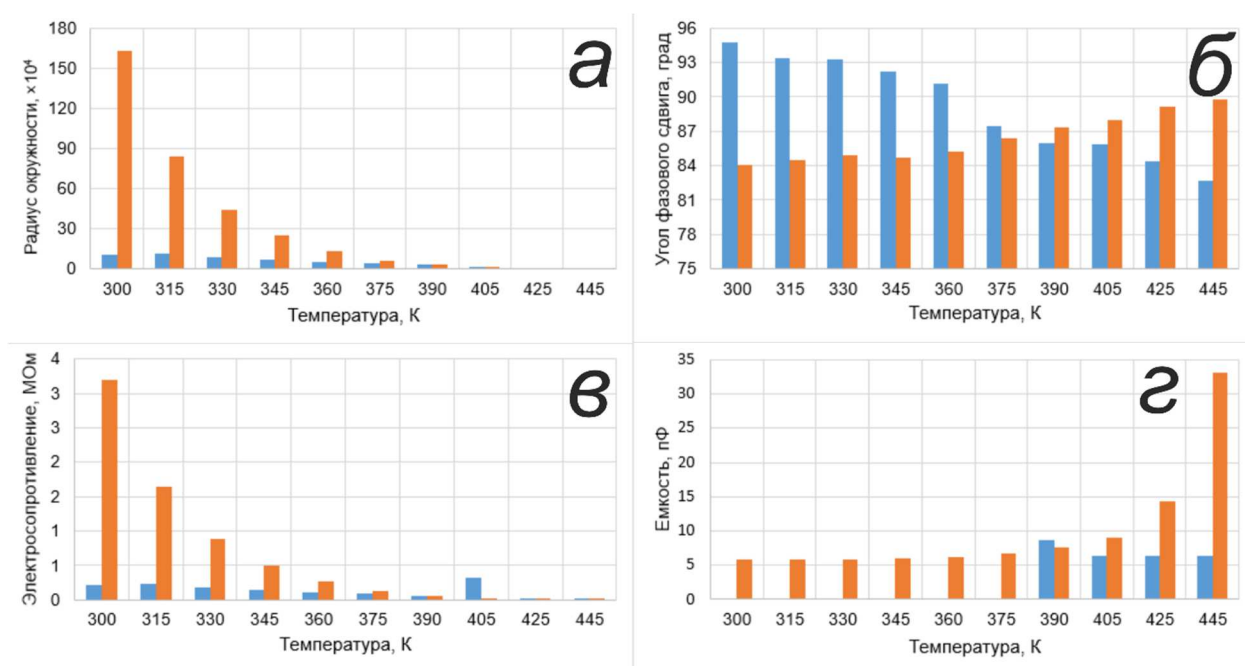


Рисунок 31 – Температурные зависимости расчетных параметров аппроксимационных полуокружностей и элементов эквивалентной схемы для высокочастотной фазы (фаза 1 – синий столбец) и низкочастотной фазы (фаза 2 – оранжевый столбец)  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,1$ ): а) радиусов полуокружностей, б) углов фазового сдвига годографа импеданса, в) электросопротивления, г) емкости

Анализ частотной зависимости удельной электропроводности концентрации  $x = 0,1$  показал, что при повышении температуры наблюдается увеличение частотного диапазона плато  $\sigma(f)$  (рисунок 32). Если при комнатной температуре  $\sigma$  не зависит от частоты в диапазоне от 1 до 1000 Гц, то при 445 К влияние температуры на частотную зависимость практически отсутствует во всем исследованном интервале (1 Гц – 32 МГц). Максимальная удельная электропроводность  $\sigma = 0,03$  См/м в частотно независимой области достигается при 445 К. Возрастание электропроводности при высоких частотах объясняется прыжковым механизмом переноса заряда [66, 67] или интерпретируется появлением

высоочастотной релаксационной проводимости из-за запаздывания смещения зарядов в электрическом поле в пределах отдельных кластеров [68].

Температурная зависимость электропроводности имеет активационный характер с собственной проводимостью (рисунок 33). При этом величина энергии активации (0,465 эВ) свидетельствует о тепловом характере активации носителей заряда.

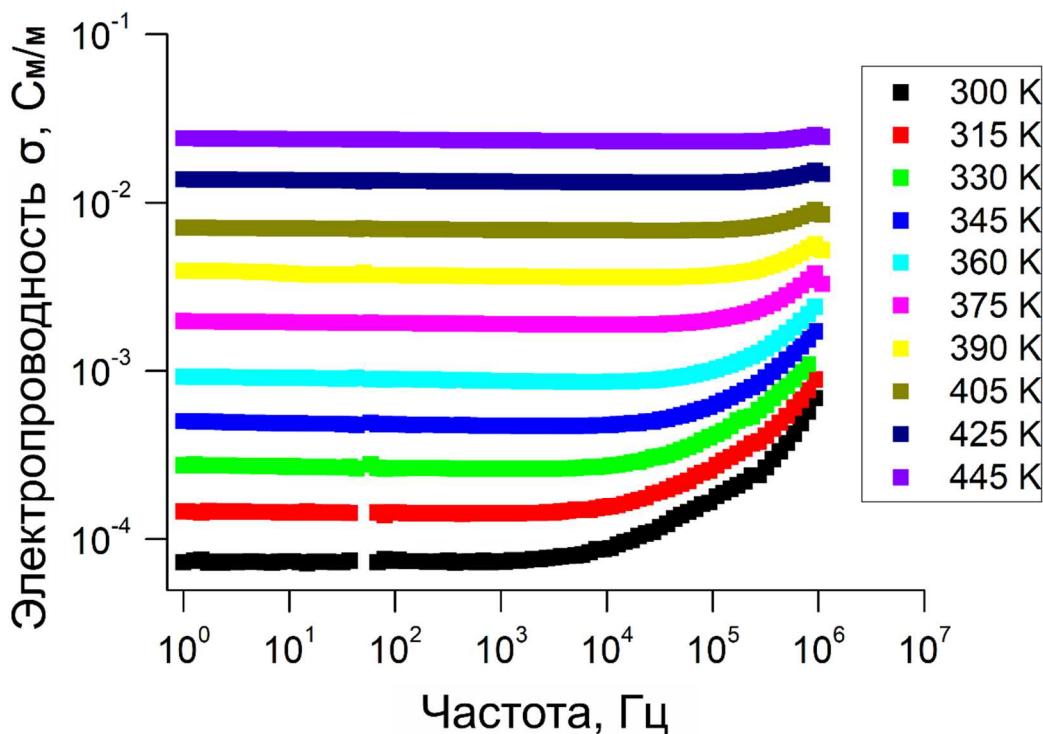


Рисунок 32 – Частотная зависимость удельной электропроводности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,1$  в диапазоне температур 300 – 445 К

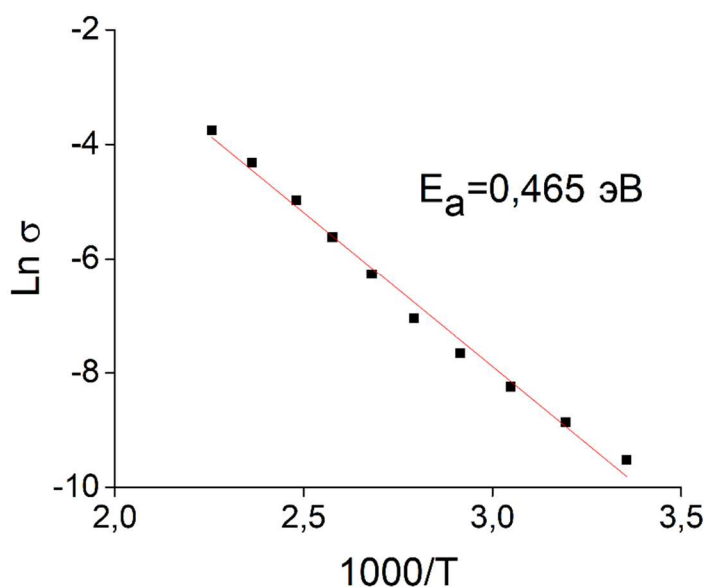


Рисунок 33 – График температурной зависимости электропроводности от обратной температуры для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,1$

$$x = 0,2$$

На рисунке 34 приведены годографы импеданса в координатах Найквиста для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,2$  в диапазоне температур 300 – 445 К. Если для  $x=0,1$  спектр годографа аппроксимируется исключительно двумя полуокружностями, то для образца с концентрацией  $x=0,2$  в частотном диапазоне от 32 до 6,9 МГц годограф импеданса приобретает вид прямой (с углом наклона  $45^\circ$ ), схожей с импедансом диффузии (СРЕ) с экспоненциальным показателем  $n = 0,5$ . При повышении температуры (до 445 К) угол наклона годографа импеданса в вышеуказанном диапазоне уменьшается, что соответствует экспоненциальному показателю  $n = 0,1$ . При этом на годографе импеданса как при концентрации  $x = 0,1$ , так и при 0,2 наблюдается вторая фаза (вторая полуокружность).

Вторая полуокружность (аналогично образцу с концентрацией  $x = 0,1$ ) появляется при частотах ниже 1,09 МГц. При температурах свыше 405 К аппроксимационные полуокружности низкочастотной и высокочастотной фаз накладываются друг на друга. Высокочастотная полуокружность (СРЕ1- $R_1$ ) может соответствовать объему образца, низкочастотная полуокружность (СРЕ2- $R_2$ ) – ячейке и контактам. В пользу такой интерпретации свидетельствует то, что параметры низкочастотной полуокружности практически не изменяются с увеличением температуры. Соответственно диаметр высокочастотной полуокружности позволяет найти сопротивление материала (3,11 кОм при 300 К), не включающее сопротивление ячейки и контактов (0,77 кОм при 300 К).

Центры аппроксимирующих полуокружностей низкочастотной и высокочастотной фаз во всем исследованном температурном диапазоне 300 – 445 К лежат ниже оси  $\text{Re}Z$  и, соответственно, угол фазового сдвига не превышает  $90^\circ$  (рисунок 376). Положение центров полуокружностей ниже оси абсцисс соответствует релаксационному диэлектрическому отклику, интерпретируемого эквивалентной схемой, состоящей из ЭПФ и двух последовательно включенных звеньев, содержащих параллельно соединенные частотно-зависимый элемент постоянного угла сдвига фаз ЭПФ и сопротивление (рисунок 34 сверху). При увеличении внешней температуры центры аппроксимационных полуокружностей смещаются в область более высоких частот.

Низкочастотный импеданс с эффектом отрицательной емкости, аналогичный концентрации  $x = 0,1$ , наблюдается во всем исследованном диапазоне температур 300 – 445 К (рисунок 36). В низкотемпературной области присутствие отрицательной емкости сравнительно невелико (от 1 Гц до 5 кГц), однако, при температурах свыше 405 К диапазон расширяется на порядок и достигает максимума при 445 К (1 Гц – 150 кГц).

Годографы импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,2$  при фиксированных температурах, а также с наложением аппроксимационных дуг полуокружностей приведены на рисунке 35.

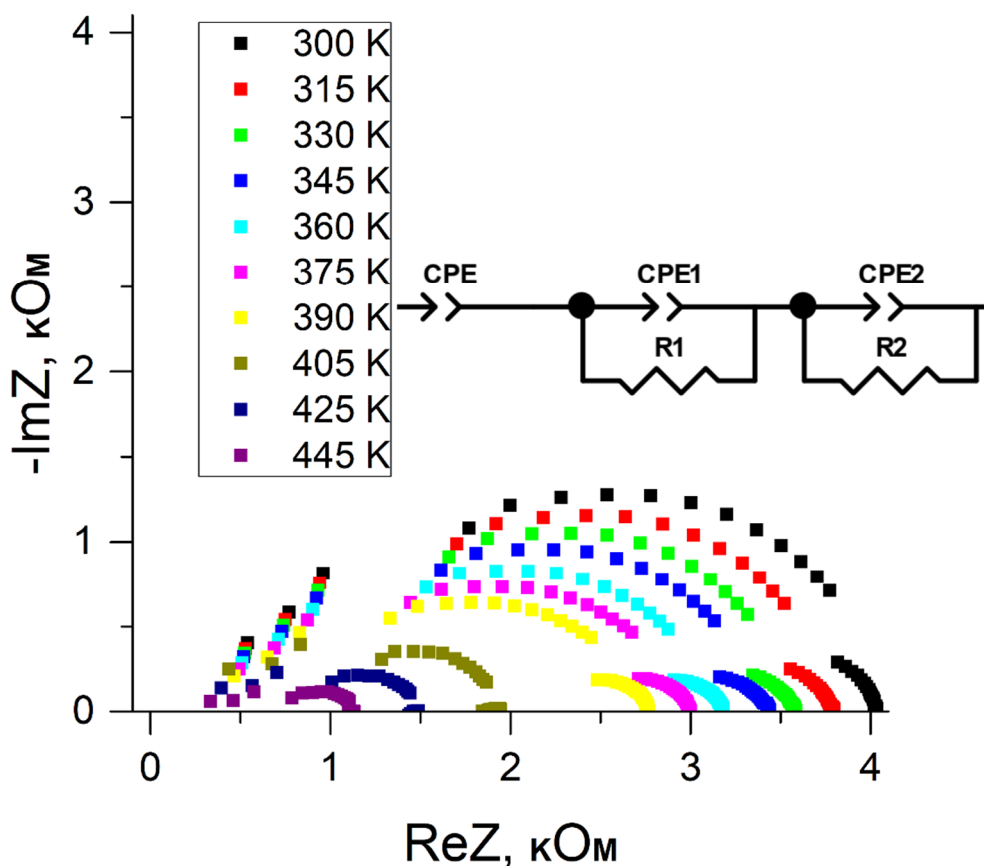


Рисунок 34 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,2$  в диапазоне температур 300 – 445 К

При помощи метода наименьших квадратов были рассчитаны радиус окружности, максимальная циклическая (круговая) частота, угол фазового сдвига, а также параметры аппроксимации, входящие в эквивалентную схему и вычисленные из спектра импеданса (емкость и электросопротивление). Расчетные параметры полуокружностей в достаточной степени соотносятся с экспериментальными данными, относительная погрешность не превышает 8%.

Параметры полуокружностей и эквивалентной схемы приведены в таблице 5. Величина емкости  $x = 0,2$  ( $10^{-8}$ - $10^{-7}$  Ф) соответствует вкладу поверхностных слоев (рисунок 37Г).

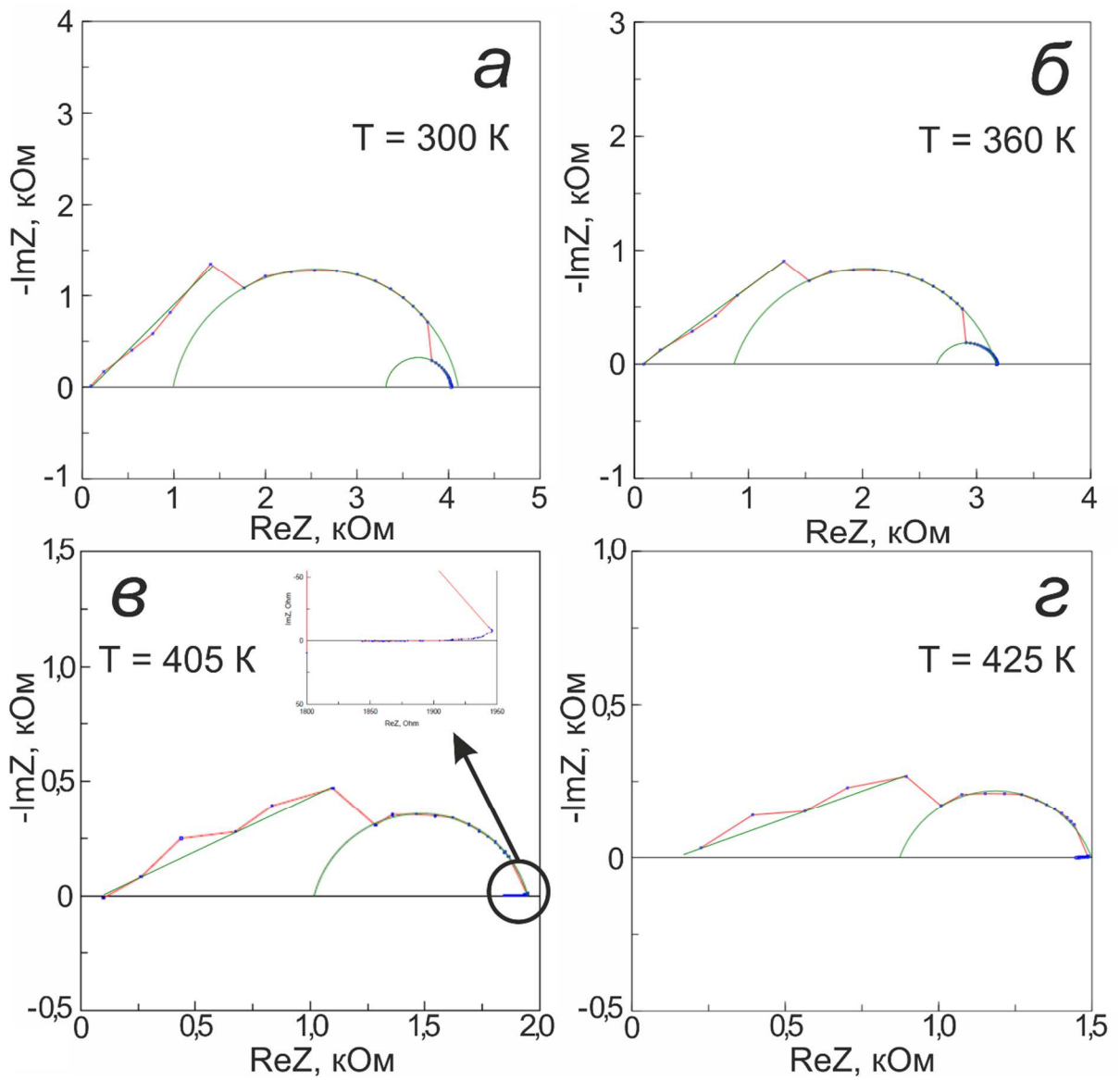


Рисунок 35 – Годограф импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,2$  при температурах: а) 300 К, б) 360 К, в) 405 К, г) 425 К

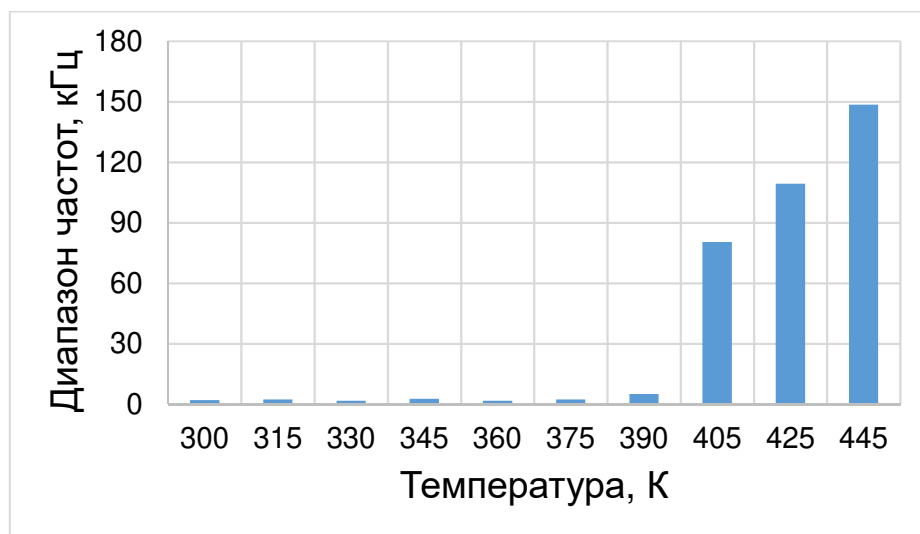


Рисунок 36 – Частотный диапазон наблюдения отрицательной емкости для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,2$

Таблица 5 – Параметры годографа импеданса  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,2$

Т, К	Радиус окружности, $10^3$		$\omega_{\text{max}}$ , МГц		Угол фазового сдвига, °		Оцененные параметры R, С	
	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2
300	3,17	0,781	23,24	5,89	84,71	85,31	3,11 кОм 136 нФ	0,77 кОм 21,7 нФ
315	2,90	0,817	23,71	5,89	84,48	80,64	2,84 кОм 146 нФ	0,77 кОм 20,8 нФ
330	2,69	0,747	24,42	5,89	84,06	78,50	2,63 кОм 153 нФ	0,69 кОм 22,7 нФ
345	2,56	0,772	24,72	5,89	82,93	76,08	2,48 кОм 158 нФ	0,69 кОм 22 нФ
360	2,41	0,562	25,01	5,89	81,12	79,83	2,3 кОм 166 нФ	0,53 кОм 30,2 нФ
375	2,38	0,516	24,43	5,89	78,97	82,31	2,2 кОм 158 нФ	0,5 кОм 32,9 нФ
390	2,30	0,520	23,4	5,89	76,94	81,61	2,1 кОм 185 нФ	0,5 кОм 32,6 нФ
405	0,963		26,46		82,51		0,93 кОм 392 нФ	
425	0,664		25,54		80,06		0,62 кОм 589 нФ	
445	0,605		24,86		71,14		0,48 кОм 665 нФ	

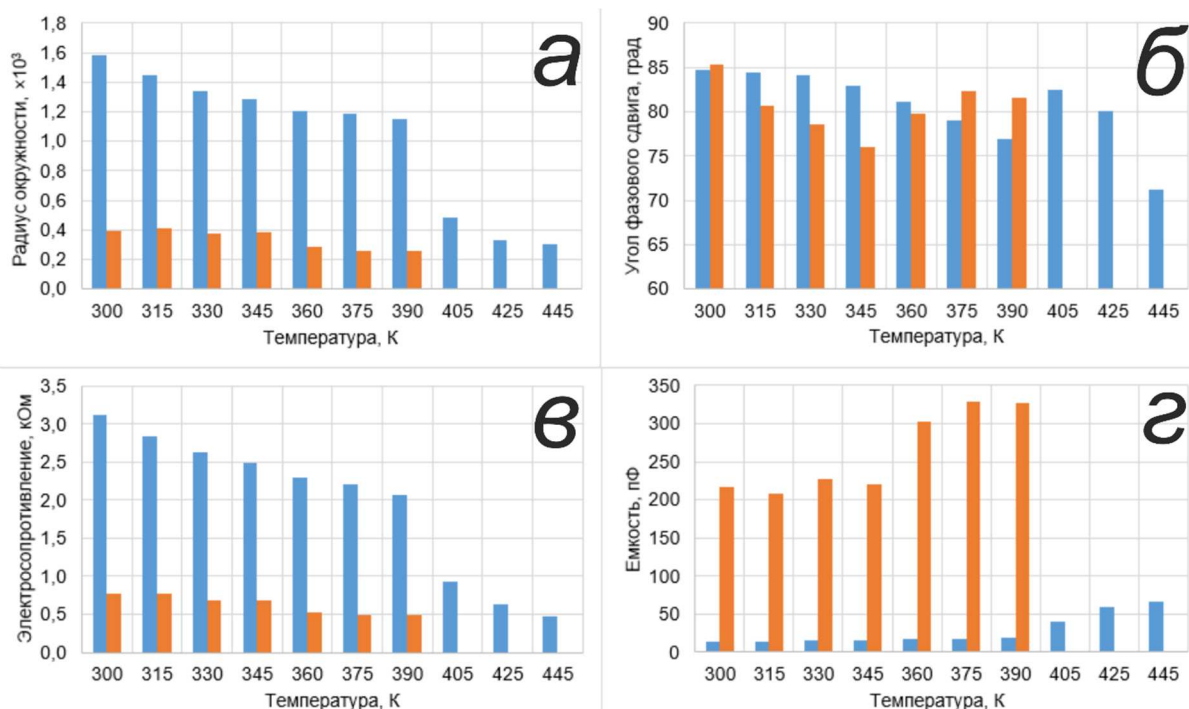


Рисунок 37 – Температурные зависимости расчетных параметров аппроксимационных полуокружностей и элементов эквивалентной схемы для высокочастотной фазы (фаза 1 – синий столбец) и низкочастотной фазы (фаза 2 – оранжевый столбец)  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,2$ ): а) радиусов полуокружностей, б) углов фазового сдвига годографа импеданса, в) электросопротивления, г) емкости

Частотный диапазон со слабой зависимостью удельной электропроводности, по сравнению с  $x = 0,1$ , расширяется до  $10^6$  Гц. Свыше данной частоты наблюдается резкий рост действительной части импеданса. Данное поведение возможно в том случае, когда в системе (эквивалентной схеме) появляется элемент индуктивности (отрицательной емкости). При этом величина удельной электропроводности концентрации  $x = 0,1$  выше, чем для  $x = 0,2$ . В частотно независимой области максимальная  $\sigma = 0,17$  См/м достигается при 445 К, что на порядок больше, чем для  $x = 0,1$  (0,03 См/м при 445 К, соответственно).

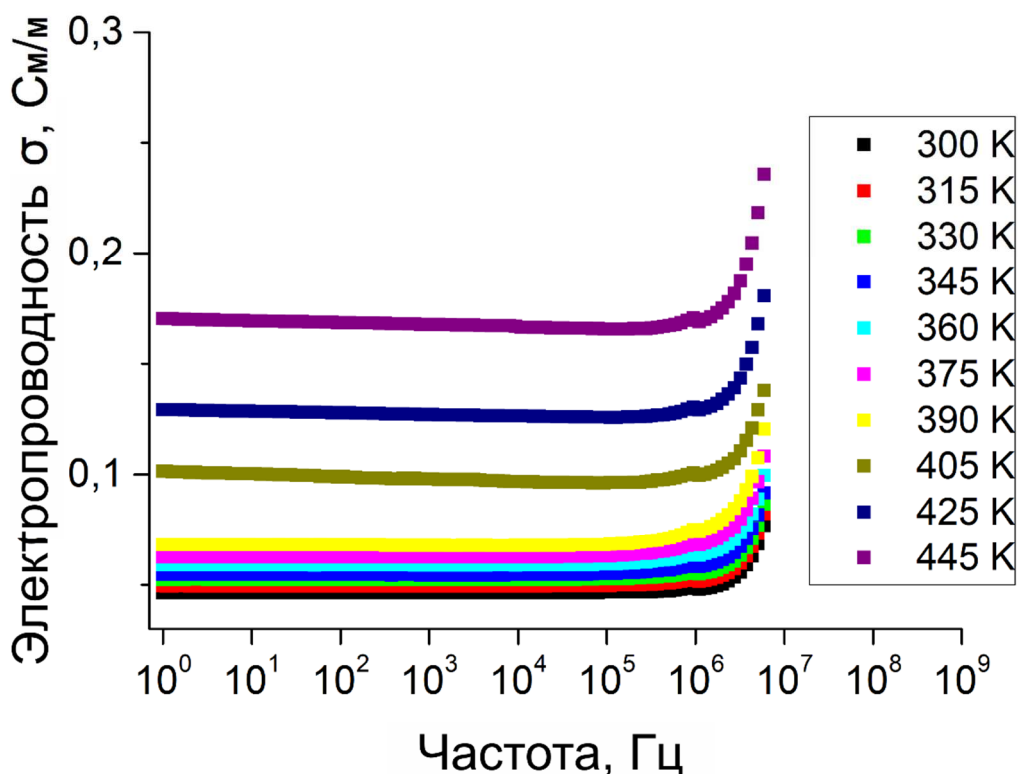


Рисунок 38 – Частотная зависимость удельной электропроводности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,2$  в диапазоне температур 300 – 445 К

На графике температурной зависимости логарифма электропроводности от обратной температуры (рисунок 39) видно, что образец имеет примесную проводимость с небольшой энергией активации  $E_a = 0,041$  эВ, что на порядок меньше собственной (0,206 эВ),  $R_{\text{собств}} \approx R_{\text{прим}}$ , а процесс протекания электрического тока соответствует параллельному соединению сопротивлений, отвечающих за собственную и примесную проводимость.

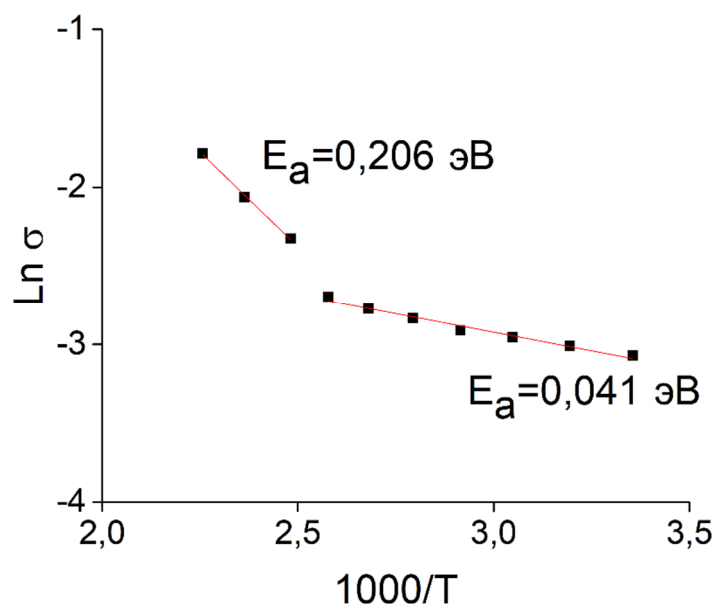


Рисунок 39 – График температурной зависимости электропроводности от обратной температуры для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,2$

**$x = 0,3$**

Как видно из рисунка 40, в преобладающем диапазоне частот сигнала переменного тока годографа импеданса в координатах Найквиста для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,3$  в диапазоне температур 300 – 445 К имеют вид симметричных полуокружностей, центры которых находятся вблизи оси  $\text{Re}Z$ , следовательно угол фазового сдвига составляет  $\sim 90^\circ$  (рисунок 42б). Подобный годограф импеданса характерен однородным материалам, а релаксационный диэлектрический отклик интерпретируется эквивалентной схемой, состоящей из параллельно соединенных емкостью  $C$  и сопротивлением  $R$  (рисунок 40 сверху). Центры этих аппроксимирующих полуокружностей лежат на оси  $\text{Re}Z$ . Положение центров полуокружностей, лежащих на оси абсцисс соответствует. В высокочастотной области наблюдается (моделирующее) небольшое омическое сопротивление электролита, которое при повышении температуры незначительно увеличивается от 22 до 32 Ом в диапазоне 300 – 445 К. Ввиду того, что спектр импеданса представляет единичную полуокружность, смещенную вдоль действительной оси, относительно начала координат, то такое поведение позволяет предложить, что  $R_1$  соответствует сопротивлению объема образца,  $R$  – контактному сопротивлению.

По сравнению с образцами с концентрациями  $x = 0,1$  и  $0,2$  при  $x = 0,3$  присутствует только одна фаза (одна полуокружность), а в низкочастотной области отсутствует явление отрицательной емкости (возрастание  $\text{Re}Z$  при увеличении частоты) во всем исследованном диапазоне температур.

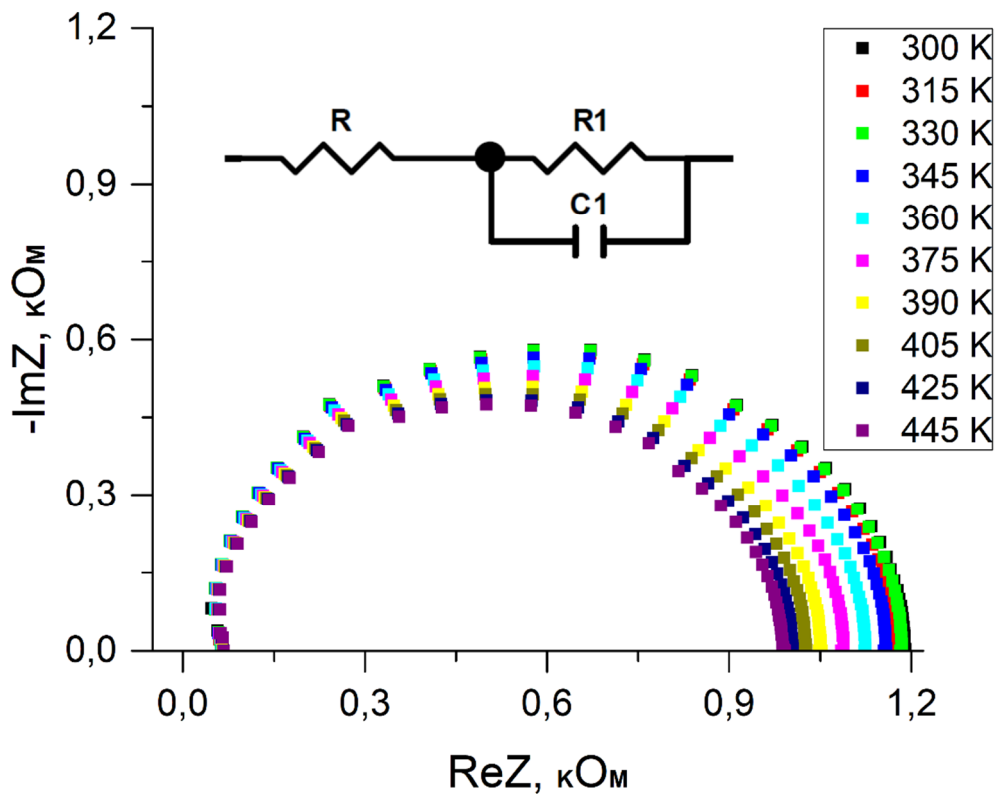


Рисунок 40 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,3$  в диапазоне температур 300 – 445 К

Годографы импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,3$  при фиксированных температурах, а также с наложением аппроксимационных дуг полуокружностей приведены на рисунке 41. При увеличении внешней температуры центры аппроксимационных полуокружностей незначительно (по сравнению с концентрациями  $x = 0,1$  и  $0,2$ ) смещаются в область более высоких частот.

При помощи метода наименьших квадратов были рассчитаны радиус окружности, максимальная циклическая (круговая) частота, угол фазового сдвига, а также параметры аппроксимации, входящие в эквивалентную схему и вычисленные из спектра импеданса (емкость и электросопротивления). Расчетные параметры полуокружностей в достаточной степени соотносятся с экспериментальными данными, относительная погрешность не превышает 5 %.

Параметры полуокружностей и эквивалентной схемы приведены в таблице 6. Величина емкости  $x=0,3$  ( $10^{-12}$  Ф) соответствует объемному сопротивлению образца (рисунок 42д). В целом, повышение температуры незначительно влияет на электрофизические свойства концентрации  $x = 0,3$ .

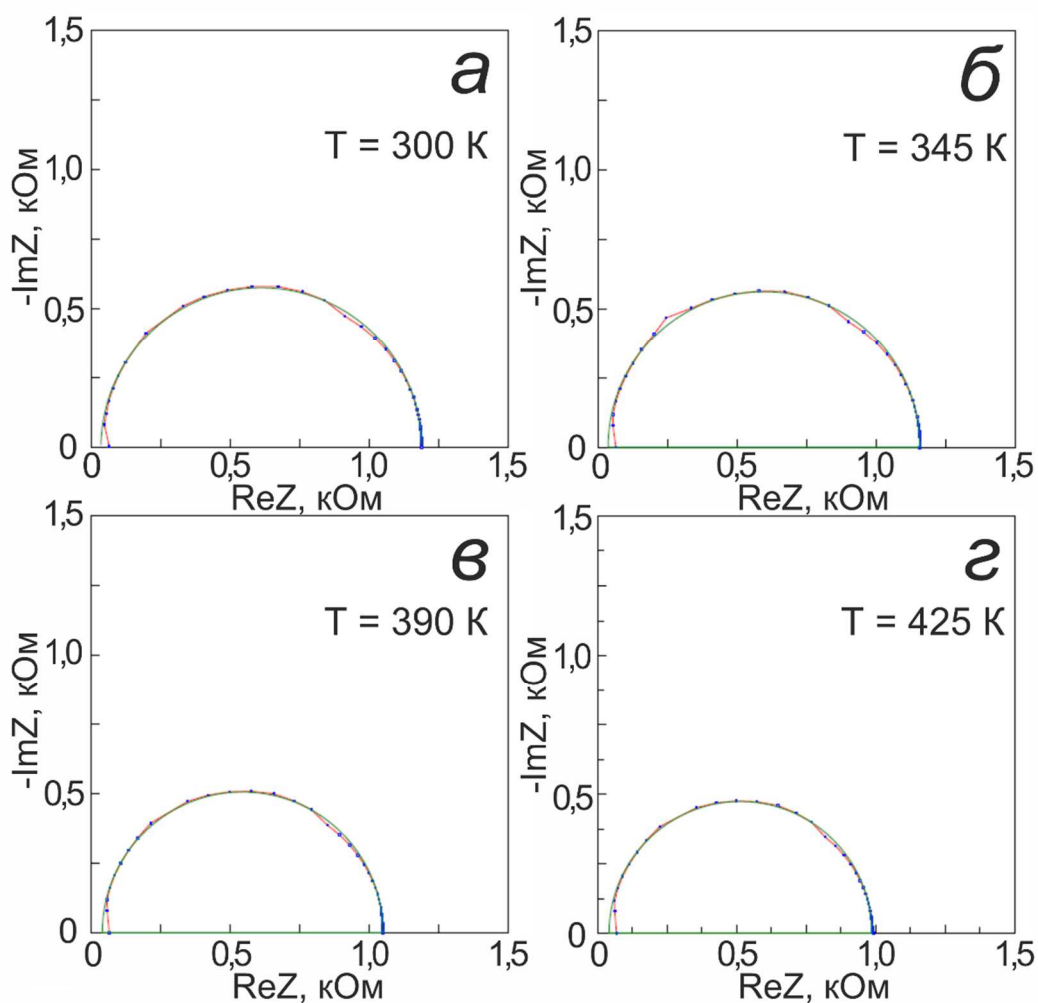


Рисунок 41 – Годограф импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,3$  при температурах:  
 а) 300 К, б) 345 К, в) 390 К, г) 425 К

Таблица 6 – Параметры годографа импеданса  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,3$

Т, К	Радиус окружности	$\omega_{\max}$ , МГц	Угол фазового сдвига, °	Оцененные параметры		
				R, Ом	R1, Ом	C1, пФ
300	595	10,56	89,2	22,2	117	83,0
315	568	10,39	90,1	25,1	115	84,3
330	576	10,35	90,0	25,0	116	84,3
345	557	10,55	90,4	25,6	113	84,4
360	541	10,88	90,3	26,6	110	84,6
375	520	11,20	90,5	27,2	106	84,8
390	504	11,61	90,3	28,7	102	85,0
405	491	11,84	90,3	29,7	99,5	85,1
425	479	12,11	90,3	31,0	97,2	85,4
445	470	12,31	90,3	32,4	95,7	85,6

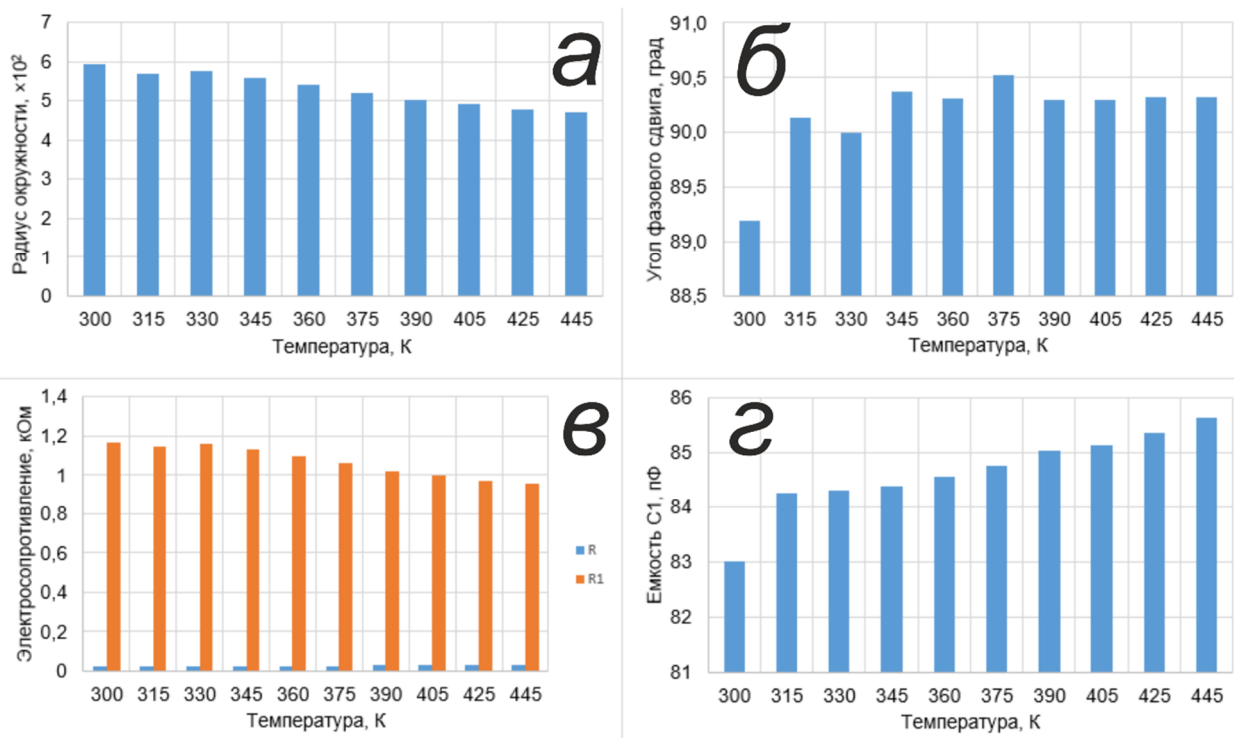


Рисунок 42 – Температурные зависимости расчетных параметров аппроксимационных полуокружностей и элементов эквивалентной схемы для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,3$ : а) радиусов полуокружностей, б) угла фазового сдвига, в) электросопротивления R (синий) и R1 (оранжевый), г) емкости

Слабая зависимость удельной электропроводности от частоты наблюдается в диапазоне 1 Гц – 0,3 МГц (рисунок 43). Рост  $\text{Re}\sigma$  при частотах свыше 0,3 МГц аналогично концентрации  $x = 0,2$  свидетельствует об отрицательной емкости (псевдоиндуктивности). При этом электропроводность данной концентрации слабо зависит от температуры, примесная проводимость отсутствует, а энергия активации составляет 16 мэВ. Величина удельной электропроводности концентрации  $x = 0,3$  превышает  $\sigma$  для  $x = 0,2$  вблизи комнатной температуры (при 300 К – 0,145 См/м против 0,045 См/м). Однако при, высоких температурах (445 К) в частотно независимой области удельная электропроводность концентраций  $x = 0,2$  и 0,3 практически сравниваются  $\sigma = 0,17$  См/м, что на порядок больше, чем для  $x = 0,1$  (0,03 См/м при 445 К, соответственно).

На графике температурной зависимости логарифма электропроводности от обратной температуры (рисунок 44) видно, что образец собственную проводимость с небольшой энергией активации  $E_a = 0,016$  эВ.

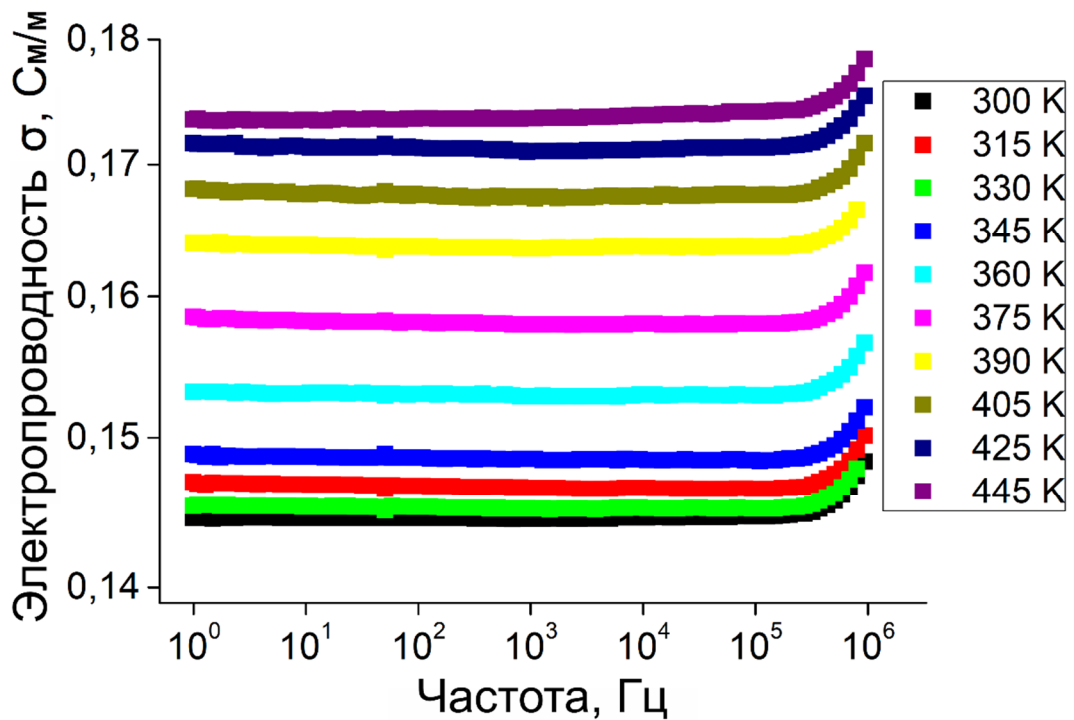


Рисунок 43 – Частотная зависимость удельной электропроводности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,3$  в диапазоне температур 300 – 445 К

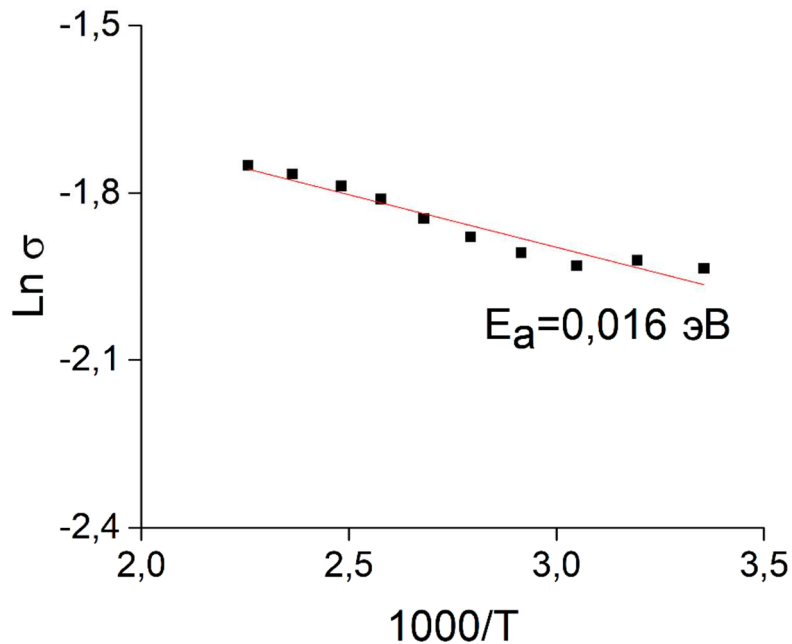


Рисунок 44 – График температурной зависимости электропроводности от обратной температуры для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,3$

$x = 0,4$

При увеличении концентрации  $x$  от 0,3 до 0,4 изменяется вид годограф импеданса. Реактивная составляющая импеданса переходит из отрицательной области значений в

положительную, что свидетельствует об отставании по фазе тока от напряжения. При воздействии периодически изменяющихся электрических полей соответствующие вариации скорости электронов отстают по фазе от изменений напряженности электрического поля. В структуре эквивалентных схем это может проявляться аналогично наличию индуктивности. Увеличение диэлектрической проницаемости с повышением температуры может объясняться ионным переносом по ионам меди. Таким образом, изменение вида годографа импеданса может быть связано с поляризационными эффектами, возникающими вследствие постепенного подавления ионной составляющей проводимости. Сосредоточение ионов меди в области отрицательно заряженного электрода приводит к градиенту концентраций ионов в материале, что генерирует диффузионный поток ионов. Этот диффузионный поток направлен в противоположную сторону дрейфовому потоку. В стационарном состоянии через образец протекает только электронный ток, так как дрейфовый и диффузионный поток компенсируют друг друга [41].

Годограф импеданса приобретает схожий вид с индуктивным импедансом кремниевых диодов (в том числе облученных высокоэнергетическими ионами) с емкостным характером мнимой составляющей [69]. В области низких частот во всем исследованном диапазоне температур наблюдается рост действительной компоненты импеданса (например, рисунок 46а и 46б). Диапазон частот наблюдения данной особенности приведен на рисунке 50. Аппроксимация годографов импеданса соответствует релаксационному диэлектрическому отклику, интерпретируемого эквивалентной схемой, состоящей из трех параллельно включенных звеньев, содержащих последовательно соединенные емкость – сопротивление, и два звена сопротивление – индуктивность. (рисунок 45 снизу). При увеличении внешней температуры аппроксимационные кривые смещаются в область снижающихся значений  $ReZ$ . При этом действительная компонента импеданса превышает мнимую.

Явление возрастания активной составляющей импеданса в низкочастотной области (отрицательная емкость – псевдоиндуктивность) также встречается (в областях низких частот) в литий-ионных батареях [70], протонообменных топливных элементах (PEFC) [71], органических светодиодах (OLED) [72] и тонкопленочных электродах [73]. В однородных полупроводниках эта особенность объясняется инерционно-релаксационным характером проводимости [74].

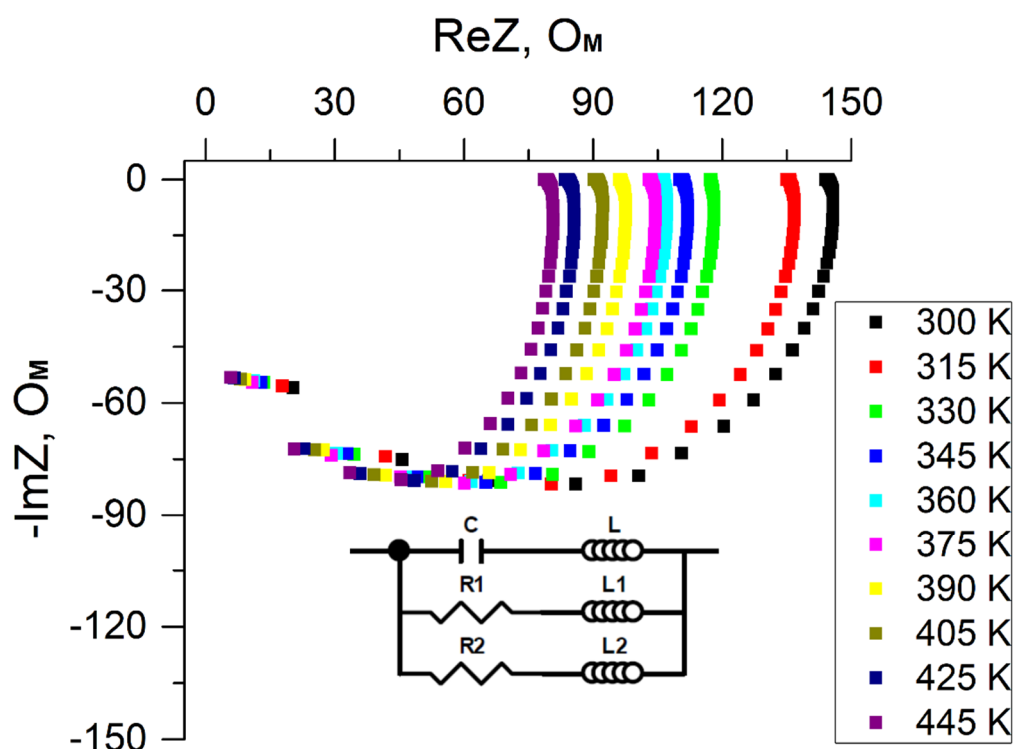


Рисунок 45 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,4$  в диапазоне температур 300 – 445 К

Годографы импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,4$  при фиксированных температурах, а также с наложением аппроксимационных линий приведены на рисунке 46.

В рамках анализа годографов импеданса были оценены параметры аппроксимации, входящие в эквивалентную схему (электросопротивление, емкость и индуктивность). Аппроксимационные кривые в достаточной степени соотносятся с экспериментальными данными, относительная погрешность не превышает 5 %.

Параметры эквивалентной схемы приведены в таблице 7. Величина емкости  $x=0,4$  ( $10^{-11}$  Ф) соответствует переносу заряда в объеме зерен (рисунок 48а).

Обнаружено, что при аппроксимации индуктивность  $L$  имеет отрицательный знак. Данная особенность может быть связана с особенностью обработки годографов импеданса с положительной реактивной составляющей, а также отрицательным экспоненциальным фактором ЭПФ. При этом отрицательная индуктивность не вписывается в привычные понятия при расчете электрических цепей. Однако, диаграмма Смита может содержать отрицательные активные сопротивления, в этом случае индуктивность приобретает емкостный характер [75]. Известно существование индуктивности в мегагерцовом диапазоне частот в многослойных интегральных системах [76].

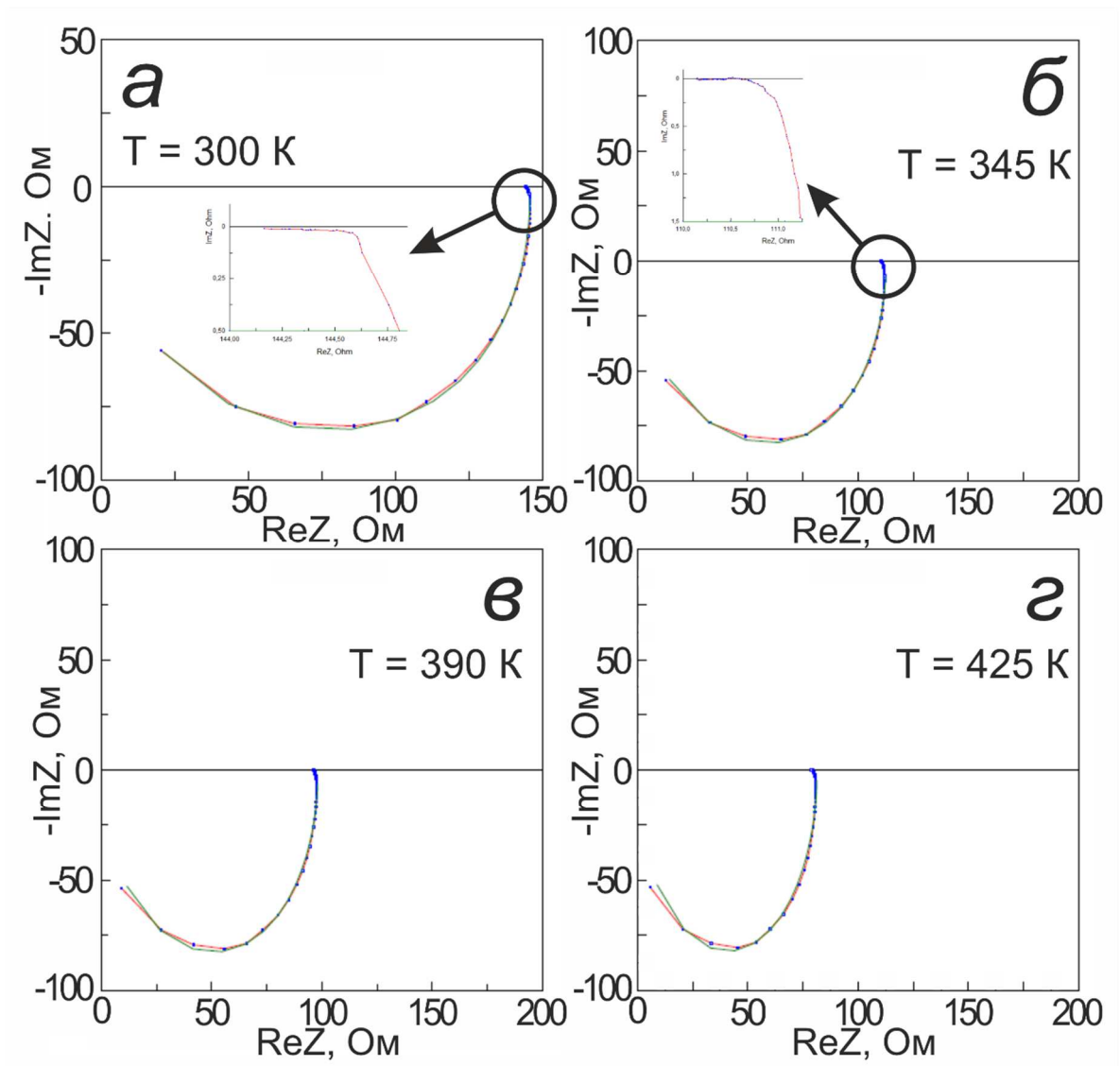


Рисунок 46 – Годограф импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,4$  при температурах:  
 а) 300 К, б) 345 К, в) 390 К, г) 425 К

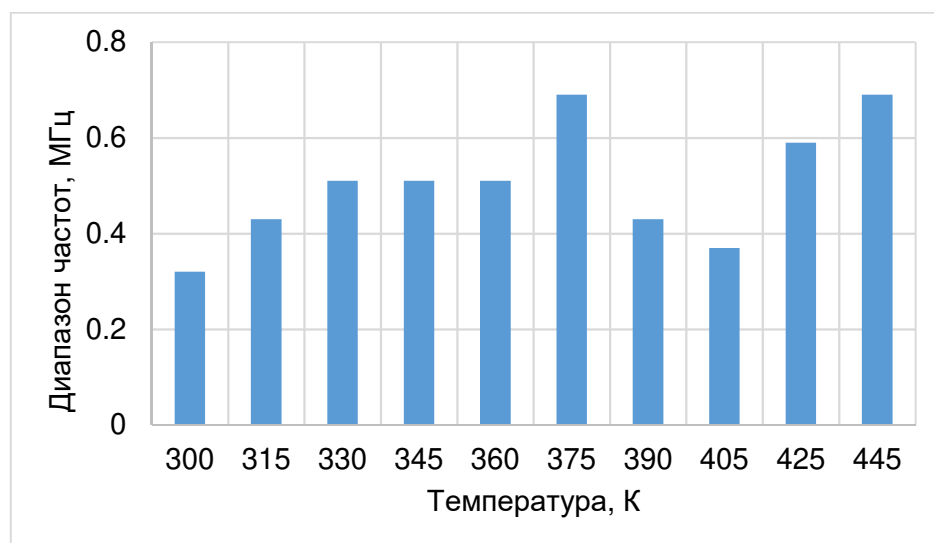


Рисунок 47 – Частотный диапазон наблюдения отрицательной емкости для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,4$

Таблица 7 - Параметры годографа импеданса  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,4$

Температура, К	Оцененные параметры					
	C, пФ	L, мкГн	R1, Ом	L1, мкГн	R2, Ом	L2, мкГн
300	-69,29	-1,36	170,0	0,48	1030,0	30,58
315	-63,99	-1,53	167,2	0,80	755,5	21,83
330	-57,86	-1,77	151,7	1,35	536,8	17,20
345	-57,14	-1,79	149,3	1,48	450,0	14,78
360	-55,83	-1,86	138,2	1,62	478,8	16,95
375	-55,00	-1,89	133,3	1,68	485,6	18,12
390	-55,34	-1,89	131,2	1,81	382,3	14,48
405	-54,87	-1,92	123,8	1,92	363,0	14,65
425	-54,59	-1,94	113,7	2,02	348,4	15,51
445	-54,52	-1,94	105,3	2,08	347,6	16,84

При этом величина удельной электропроводности увеличивается на порядок до 0,75 См/м (при 300 К) и 1,5 См/м (при 475 К) соответственно. При частотах свыше 0,1 МГц при всех исследованных температурах наблюдается значительное падение электропроводности (рост сопротивления). Возможное объяснение данного факта состоит в том, что при высоких частотах противодействие ЭДС самоиндукции внутри полупроводника становится настолько сильным, что все свободные носители заряда перемещаются в узком слое поверхности (скин-эффект).

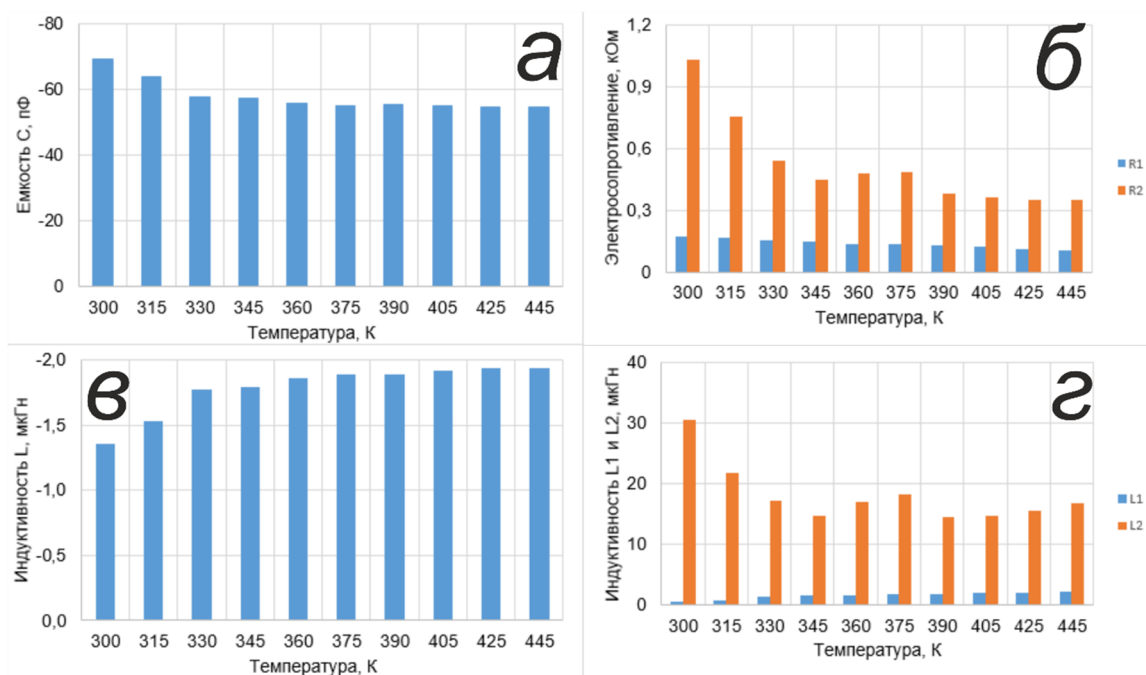


Рисунок 48 – Температурные зависимости расчетных параметров элементов эквивалентной схемы для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,4$ : а) емкости, б) электросопротивления R1 (синий) и R2 (оранжевый), в) индуктивности L; г) индуктивности L1 и L2

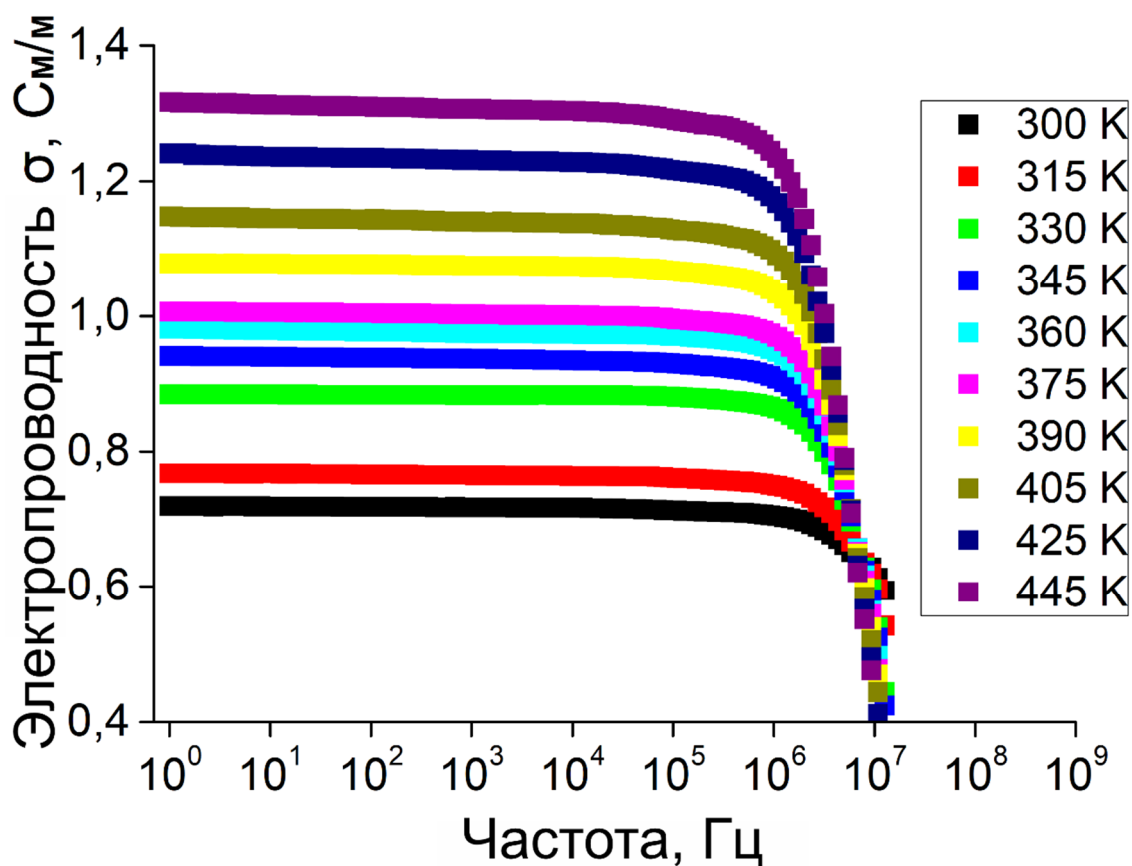


Рисунок 49 – Частотная зависимость удельной электропроводности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,4$  в диапазоне температур 300 – 445 К

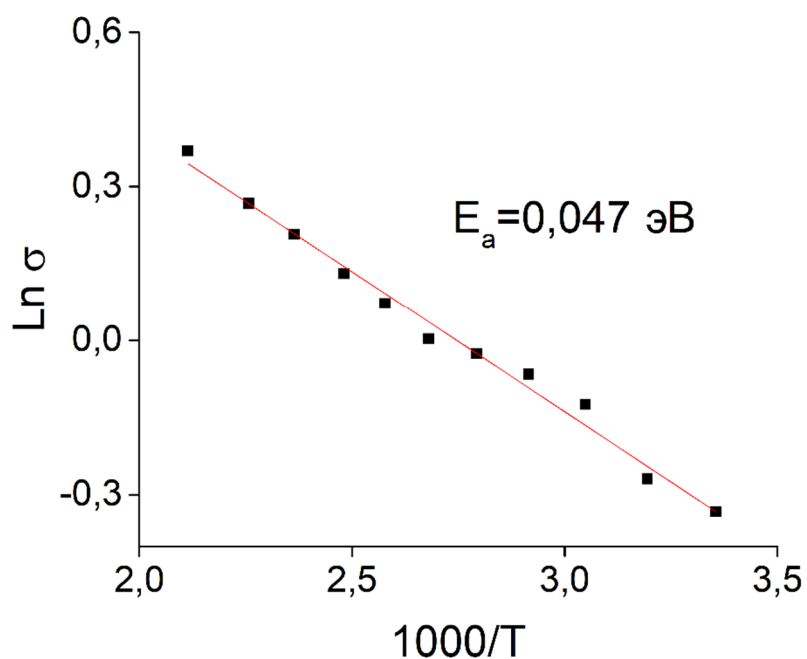


Рисунок 50 – График температурной зависимости электропроводности от обратной температуры для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,4$

$x = 0,5$

Годограф импеданса для образца с концентрацией  $x = 0,5$  имеет вид, схожий с  $x = 0,4$ , однако температурное влияние на действительную компоненту импеданса менее выраженное.  $ReZ$  при низких частотах лежит в диапазоне 30 – 50 Ом (для сравнения,  $ReZ$  для концентрации  $x = 0,4$  в области низких частот находится в диапазоне 70 – 150 Ом). В области низких частот также наблюдается рост действительной компоненты импеданса – отрицательной емкости (например, рисунок 52а). Диапазон частот наблюдения данной особенности увеличивается до 1 Гц – 1,09 МГц (рисунок 53). Аппроксимация годографов импеданса соответствует релаксационному диэлектрическому отклику, аналогичному концентрации  $x = 0,4$  и интерпретируемого эквивалентной схемой, трех параллельно включенных звеньев, содержащих последовательно соединенные емкость – сопротивление, и два звена сопротивление – индуктивность. (рисунок 51 снизу). При увеличении внешней температуры вид годографа импеданса сохраняется, при незначительном смещении в область снижающихся значений  $ReZ$ . При этом, мнимая часть импеданса превышает действительную.

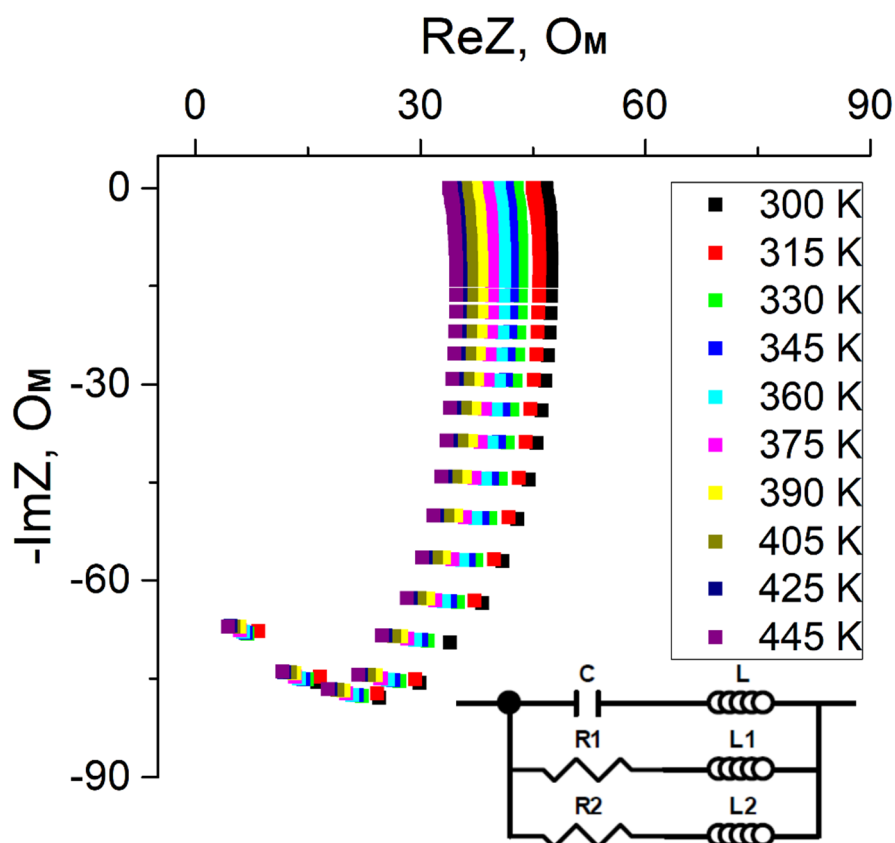


Рисунок 51 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$  при  $x = 0,5$  в диапазоне температур 300 – 445 К

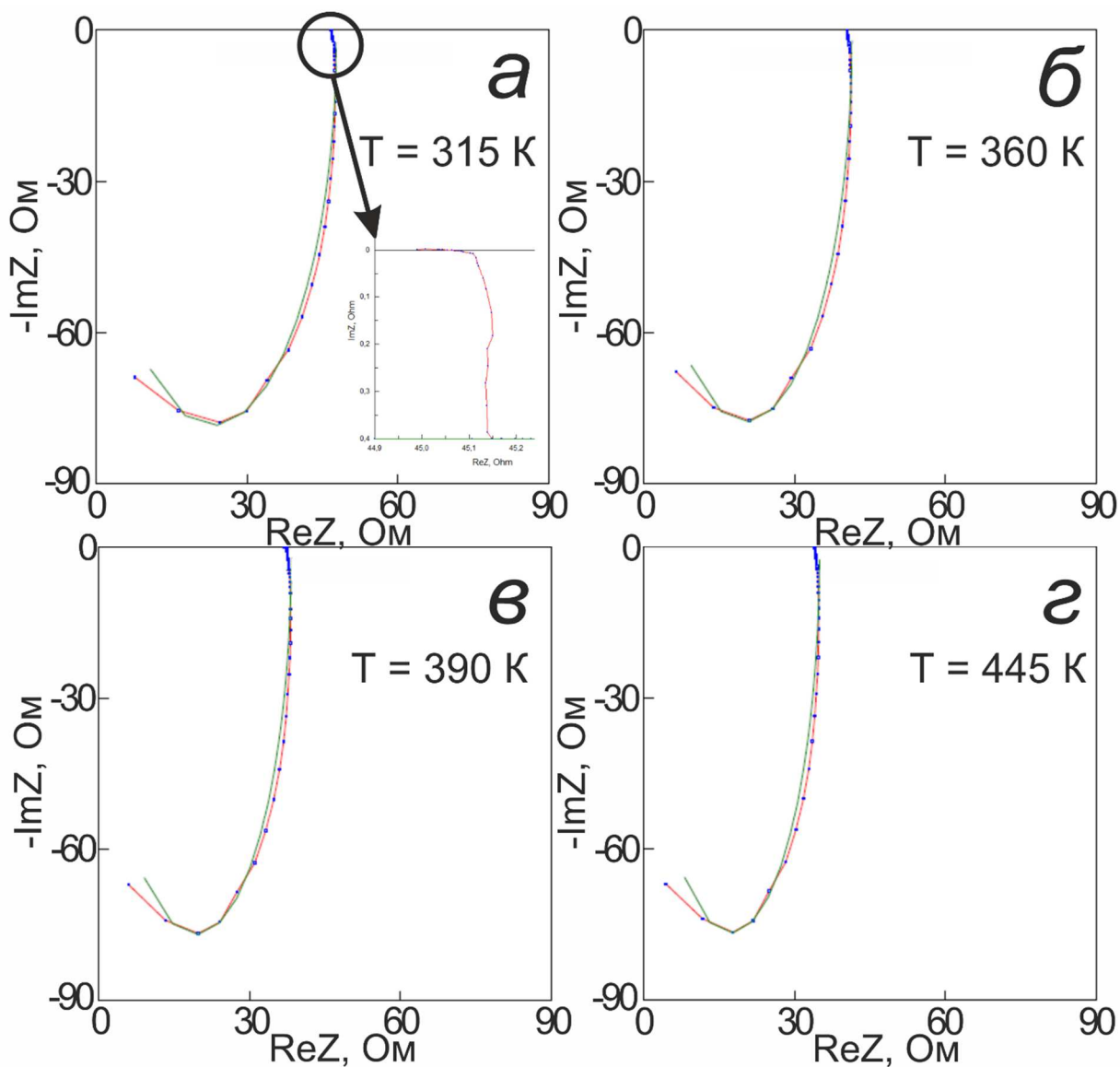


Рисунок 52 – Годограф импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,5$  при температурах:  
 а) 315 К, б) 360 К, в) 390 К, г) 445 К

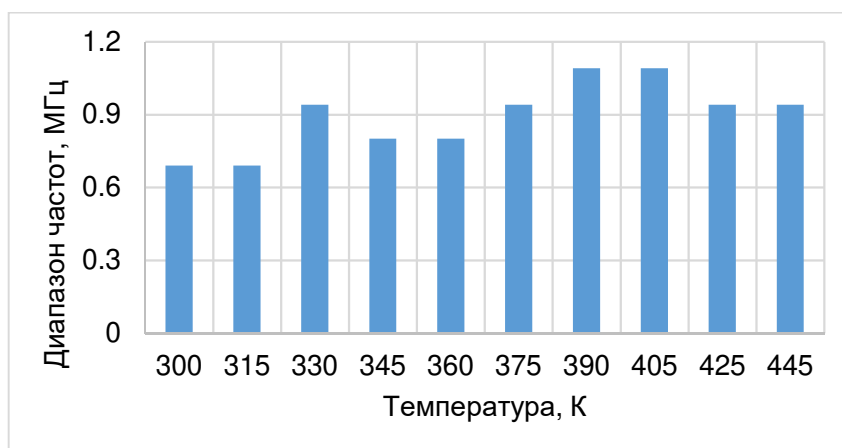


Рисунок 53 – Частотный диапазон наблюдения отрицательной емкости для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,5$

В рамках анализа годографов импеданса были оценены параметры аппроксимации, входящие в эквивалентную схему (электросопротивление, емкость и индуктивность). Аппроксимационные кривые в достаточной степени соотносятся с экспериментальными данными, относительная погрешность не превышает 5 %.

Параметры эквивалентной схемы приведены в таблице 8. Величина емкости  $x=0,5$  ( $10^{-11}$  Ф) соответствует переносу заряда в объеме зерен (рисунок 54а). Во всем температурном диапазоне наблюдается индуктивность L (рисунок 54б), величина которой (-2,15 мкГн при 300 К) превышает индуктивность для концентрации  $x = 0,4$  (-1,94 мкГн при 445 К). При этом модуль индуктивности L убывает с увеличением температуры, а максимум наблюдается при 300 К и составляет -2,15 мкГн. Величина оцененного электросопротивления значительно ниже  $x = 0,4$  и при 445 К составляет ~60-80 Ом.

Таблица 8 - Параметры годографа импеданса  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,5$

Температура, К	Оцененные параметры					
	C, пФ	L, мкГн	R1, Ом	L1, мкГн	R2, Ом	L2, мкГн
300	-56,48	-2,15	207,3	17,75	61,28	2,41
315	-58,67	-1,88	137,8	10,84	68,3	2,59
330	-59,29	-1,85	188,2	17,79	56,2	2,44
345	-59,51	-1,84	159,3	14,57	57,1	2,52
360	-59,75	-1,83	162,8	15,78	54,7	2,50
375	-60,17	-1,82	135,2	12,80	55,7	2,59
390	-60,30	-1,82	93,1	8,19	64,1	2,90
405	-61,18	-1,77	65,8	5,22	83,9	3,65
425	-61,19	-1,78	80,2	7,39	62,7	3,06
445	-61,41	-1,77	78,2	7,29	62,1	3,08

Удельная электропроводность монотонно возрастает с повышением внешней температуры от 5,1 до 7,1 См/м в диапазоне 300-445 К (рисунок 55). Таким образом при переходе концентрации  $x = 0,4 \rightarrow 0,5$  проводимость увеличивается в разы. Частотно независимое плато электропроводности находится в диапазоне 1 Гц – 0,1 МГц. При частотах свыше 0,1 МГц при всех исследованных температурах наблюдается значительное падение электропроводности (рост сопротивления). Аналогично концентрации  $x = 0,4$  это объясняется перемещением всех свободных носителей заряда в узком слое поверхности и, как следствие, сильным противодействием ЭДС самоиндукции при высоких частотах внутри полупроводника. Величина энергии активации 0,026 эВ невелика и сопоставима с для образцов с концентрациями  $x = 0,2, 0,3$  и  $0,4$ .

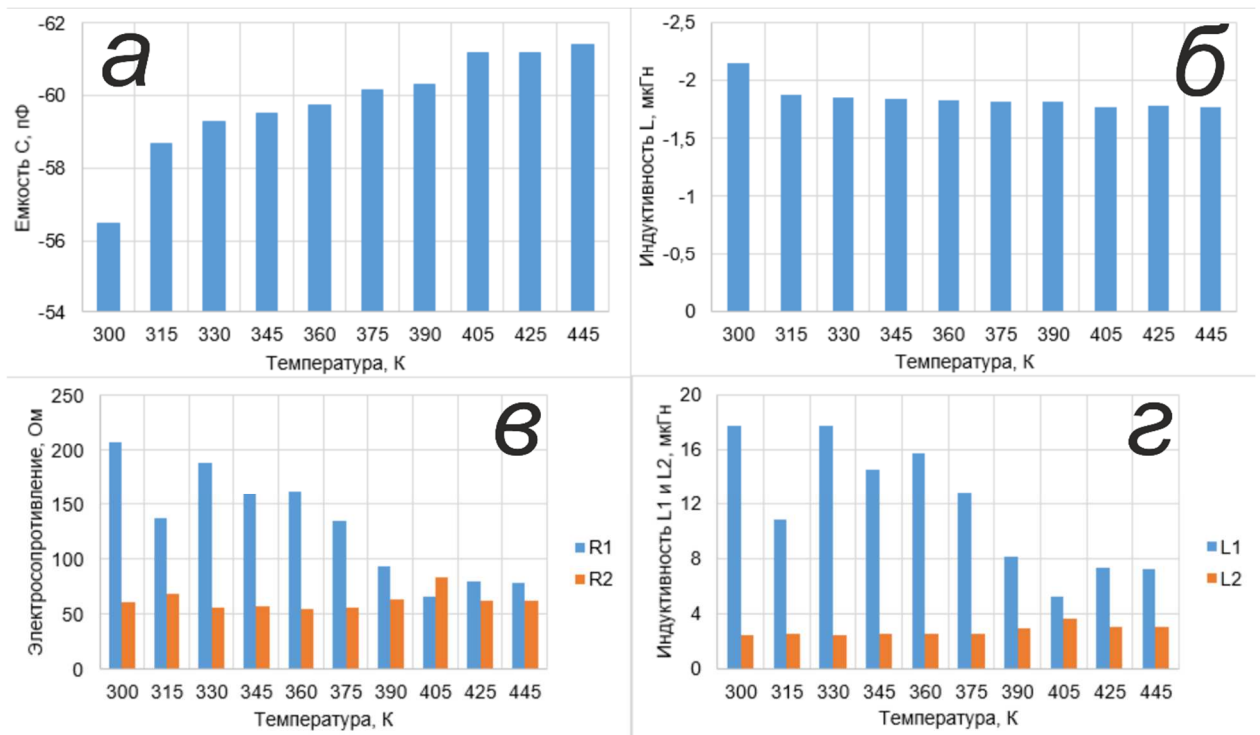


Рисунок 54 – Температурные зависимости расчетных параметров элементов эквивалентной схемы для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,5$ : а) емкости, б) вносимой индуктивности, в) электросопротивления R1 (синий) и R2 (оранжевый); г) индуктивности L1 и L2

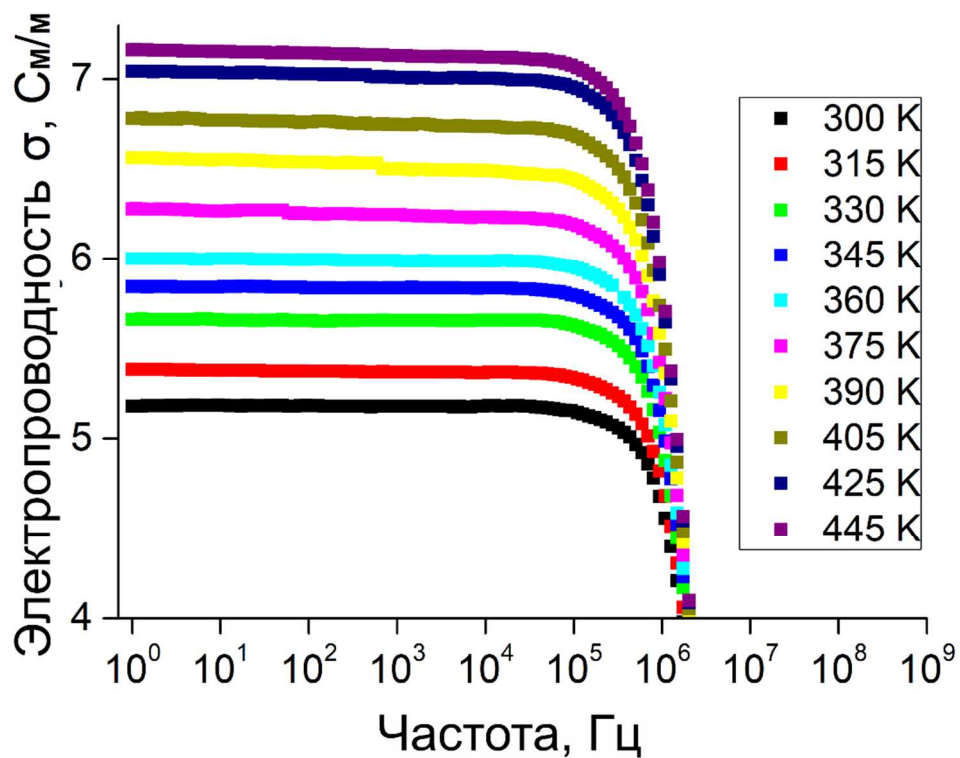


Рисунок 55 – Частотная зависимость удельной электропроводности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,5$  в диапазоне температур 300 – 445 К

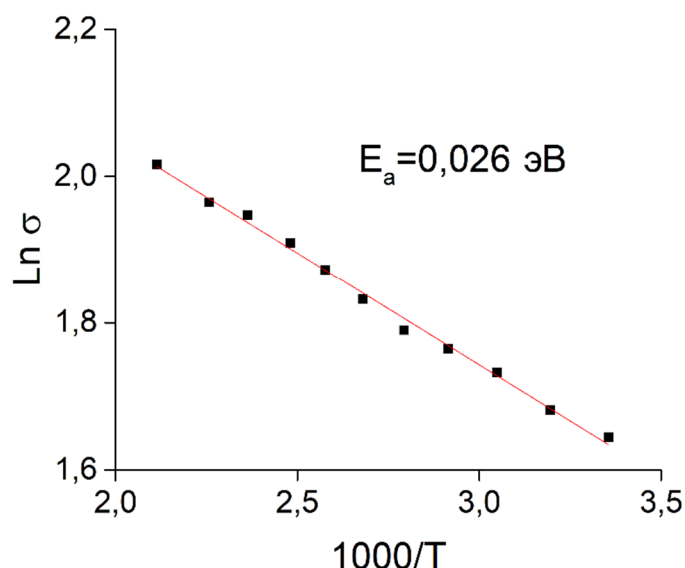


Рисунок 56 – График температурной зависимости электропроводности от обратной температуры для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,5$

**$x = 0,6$**

При увеличении концентрации  $x$  от 0,5 до 0,6 внешний вид годографа импеданса в области температур 300 – 400 К претерпевает изменение – годограф имеет вид кривой, сдвигающейся в сторону увеличения действительной части импеданса при увеличении частоты переменного тока. При увеличении внешней температуры аппроксимационные кривые сдвигаются в область снижающихся значений  $\text{Re}Z$ . При температурах свыше 405 К годограф приобретает вид, схожий с концентрациями  $x = 0,4$  и 0,5, с увеличением  $\text{Re}Z$  на 20 % (по сравнению с  $T = 390$  К). Появляется низкочастотная отрицательная емкость (псевдоиндуктивность), частотный диапазон наблюдения которой увеличивается, по мере повышения температуры (рисунок 59). Исходя из вида годографа импеданса, эквивалентная схема аналогична концентрациям  $x = 0,4$  и 0,5: три параллельно включенных звеньев, содержащих последовательно соединенные емкость – сопротивление, и два звена сопротивление – индуктивность. (рисунок 51 снизу). При этом, действительная часть импеданса превышает мнимую. При аппроксимации годографа импеданса с помощью программного комплекса Zview обнаружено, что эквивалентная схема аналогична как для температурного диапазона 300 - 400 К, так и 405-445 К.

Если для концентраций  $x = 0,1-0,5$  удельная электропроводность монотонно возрастает с повышением внешней температуры, то для  $x = 0,6$   $\sigma$  убывает в диапазоне  $T = 300 - 425$  К, что характерно для металлов ввиду увеличения тепловых колебаний решетки, препятствующих свободному перемещению носителей заряда и приводящее к повышению хаотического движения носителей заряда. При температурах свыше 425 К удельная электропроводность начинает возрастать, что характерно для полупроводников.

В температурном интервале 400-500 К наблюдалась аналогичная аномалия проводимости в  $\text{CuGeAsSe}_3$  (в области гомогенности которого лежат концентрации  $0,4 \leq x \leq 0,7$  имеющие ту же структуру). Проводимость уменьшалась с повышением температуры, затем резко возрастала. Причина этого окончательно не выяснена, однако, это может быть обусловлено фазовым переходом, имеющим место при данных температурах [41].

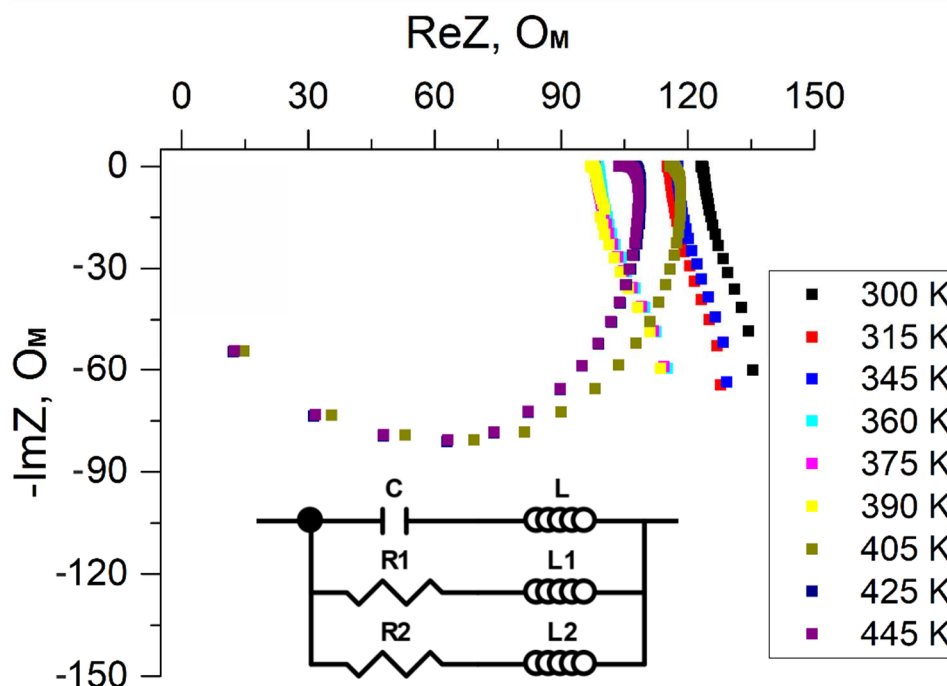


Рисунок 57 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,6$  в диапазоне температур 300 – 445 К

В рамках анализа годографов импеданса были оценены параметры аппроксимации, входящие в эквивалентную схему (электросопротивление, емкость и индуктивность). Аппроксимационные кривые в достаточной степени соотносятся с экспериментальными данными, относительная погрешность не превышает 4 %.

Параметры эквивалентной схемы приведены в таблице 9. Порядок емкости  $x=0,6$  ( $10^{-11}$  -  $10^{-10}$  Ф) соответствует переносу заряда в объеме зерен (рисунок 60а). При этом значительно возросшая величина емкости (в 2 раза) наблюдается в температурном диапазоне 360 - 390 К. Индуктивность, как оценочный параметр, ведет себя сложным образом. L и L2 по мере увеличения температуры приблизительно равны по модулю, но противоположны по знаку. При переходе через 400 К L и L2 меняют свой знак (рисунок 60в). Индуктивность L1 остается положительной во всем исследованном диапазоне температур. Ее величина остается неизменной (1,8 мкГн) при годографах, имеющих вид кривой, сдвигающейся в сторону увеличения действительной части импеданса при увеличении частоты переменного тока. При изменении вида годографа (свыше 400 К)

индуктивность  $L1$  возрастает на порядок (до 13 мкГн). Величина оцененного электросопротивления ( $R1$  и  $R2$ ) сопоставима с концентрацией (рисунок 48б и 60б).

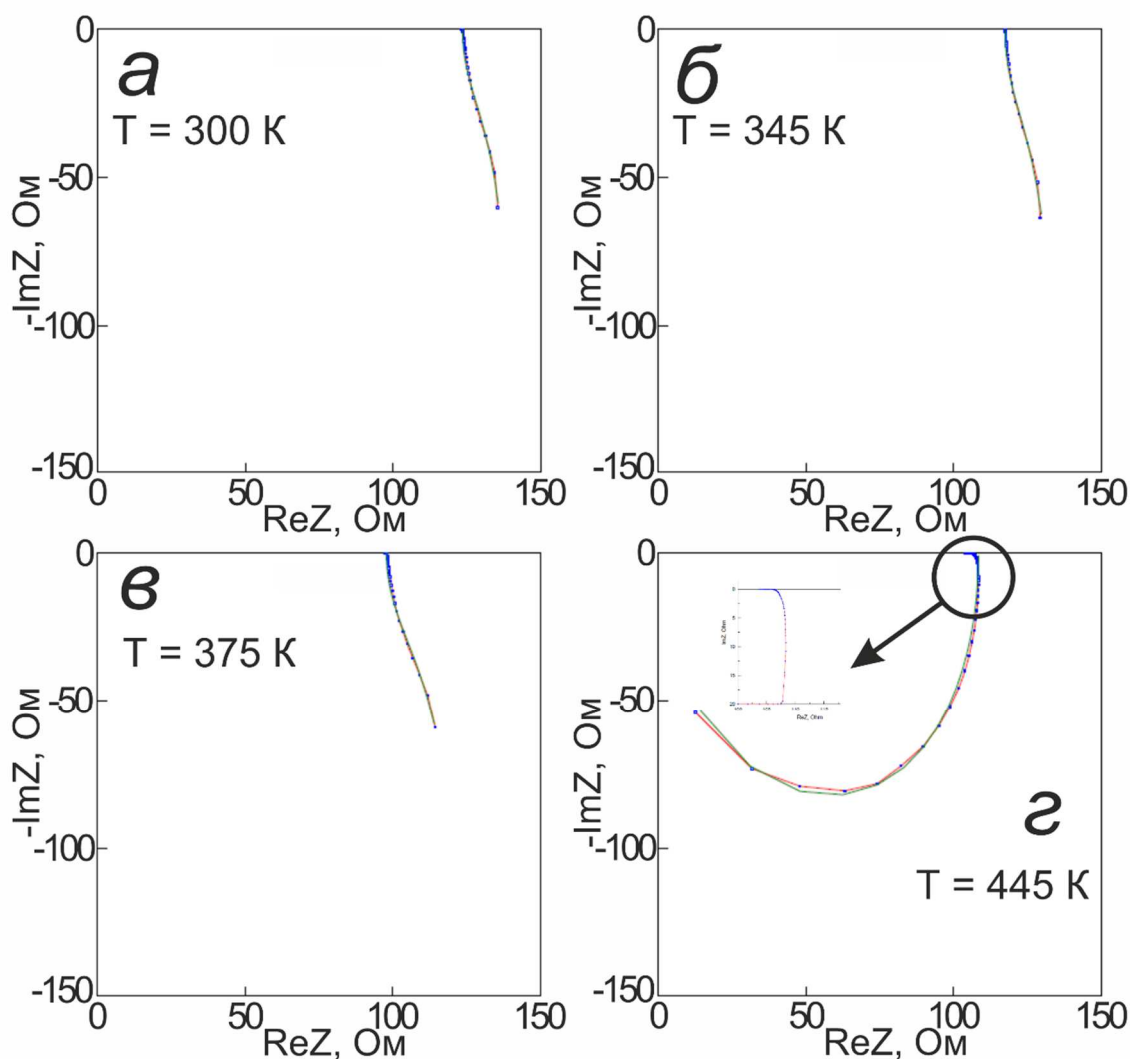


Рисунок 58 – Годограф импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,6$  при температурах: а) 300 К, б) 345 К, в) 375 К, г) 445 К

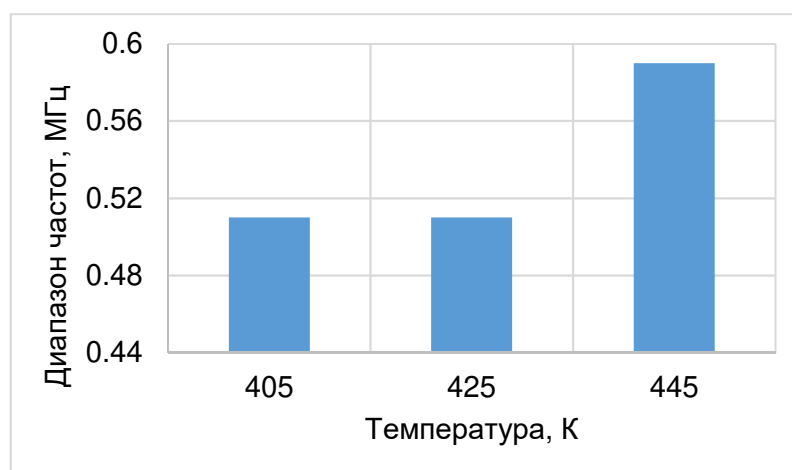


Рисунок 59 – Частотный диапазон наблюдения отрицательной емкости при температурах свыше 400 К для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,6$

Таблица 9 - Параметры годографа импеданса  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,6$

Температура, К	Оцененные параметры					
	C, пФ	L, мкГн	R1, Ом	L1, мкГн	R2, Ом	L2, мкГн
300	-65,06	50,03	139,7	1,69	1059	-46,84
315	-84,49	33,30	134,1	1,83	831,0	-35,68
345	-74,55	39,41	134,9	1,81	906,6	-37,70
360	-142,54	14,44	127,7	1,81	435,0	-16,28
375	-149,24	14,35	126,6	1,78	430,2	-16,70
390	-150,71	12,08	128,8	1,81	403,4	-14,72
405	-60,04	-1,67	423,6	12,23	164,6	1,23
425	-56,67	-1,81	421,2	13,82	147,1	1,56
445	-57,16	-1,79	389,1	12,68	150,4	1,53

Величина удельной электропроводности находится в промежутке между концентрациями  $x = 0,4$  и  $0,5$  и составляет  $1,7 - 1,9 \text{ См/м}$  в исследованном диапазоне температур. Частотно независимое плато электропроводности находится в диапазоне  $1 \text{ Гц} - 0,1 \text{ МГц}$ . При частотах свыше  $0,1 \text{ МГц}$  при всех исследованных температурах наблюдается значительное падение электропроводности (рост сопротивления). Аналогично концентрациям  $x = 0,4$  и  $0,5$  это объясняется перемещением всех свободных носителей заряда в узком слое поверхности и, как следствие, сильным противодействием ЭДС самоиндукции при высоких частотах внутри полупроводника. Величина энергии активации снижается в 5 раз по сравнению с  $x = 0,5$  и составляет  $0,002 \text{ эВ}$ .

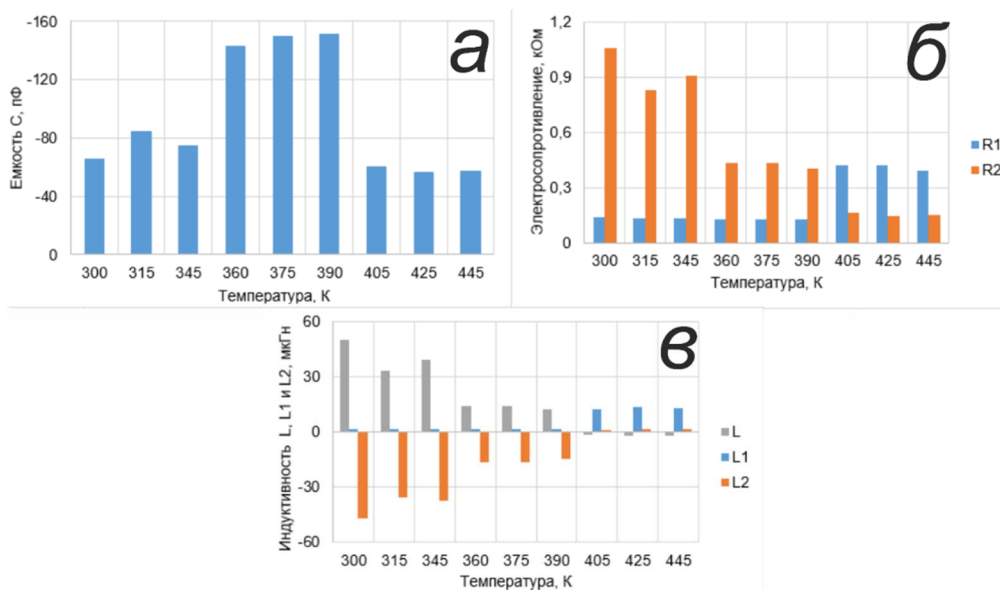


Рисунок 60 – Температурные зависимости расчетных параметров элементов эквивалентной схемы для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,6$ : а) емкости, б) электросопротивления R1 (синий) и R2 (оранжевый); в) индуктивности L (серый), L1 (синий) и L2 (оранжевый)

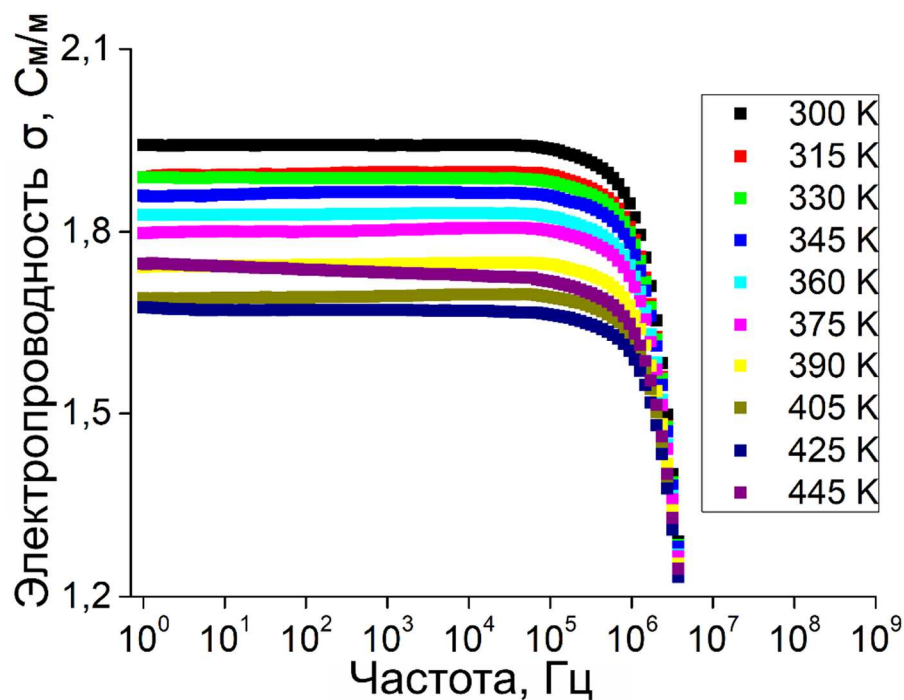


Рисунок 61 – Частотная зависимость удельной электропроводности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,6$  в диапазоне температур 300 – 445 К

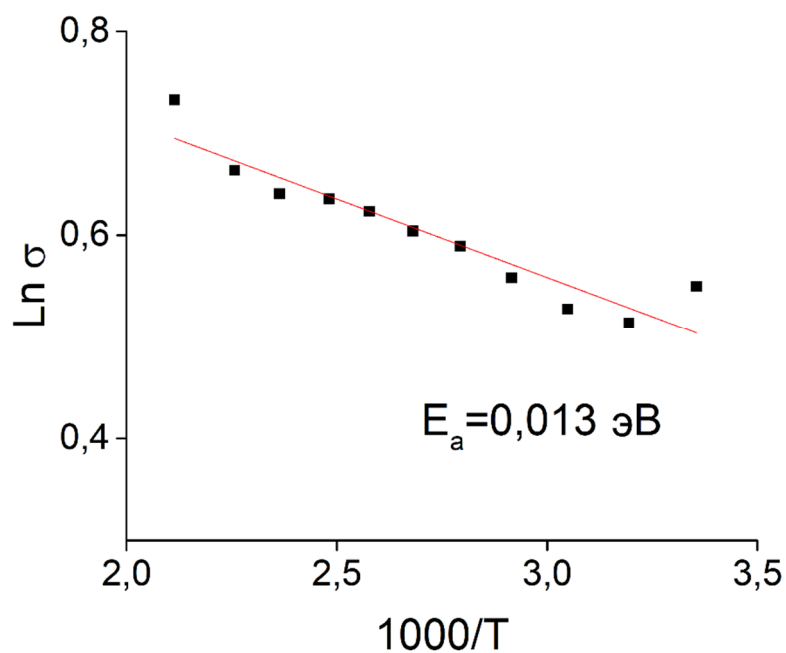


Рисунок 62 – График температурной зависимости электропроводности от обратной температуры для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,6$

$x = 0,7$

Для образца с концентрацией  $x = 0,7$  внешний вид годографа приобретает сходство с концентрацией  $x = 0,5$ . Мнимая часть импеданса также преобладает по сравнению с действительной. Однако, в температурном диапазоне 300 – 390 К в низкочастотной области

проявляется фаза (фаза 2), которой соответствует эквивалентная схема, содержащая идеальный конденсатор (рисунок 63 справа внизу). Аппроксимация высокочастотной части годографа (а также весь годограф в диапазоне температур 405 – 445 K) соответствует релаксационному диэлектрическому отклику интерпретируемого эквивалентной схемой, трех параллельно включенных звеньев, содержащих последовательно соединенные ЭПФ – индуктивность, сопротивление – индуктивность и сопротивление. Диапазон наблюдения отрицательной емкости (псевдоиндуктивности) незначителен. При увеличении внешней температуры годографы незначительно смещаются в область снижающихся значений  $ReZ$ .

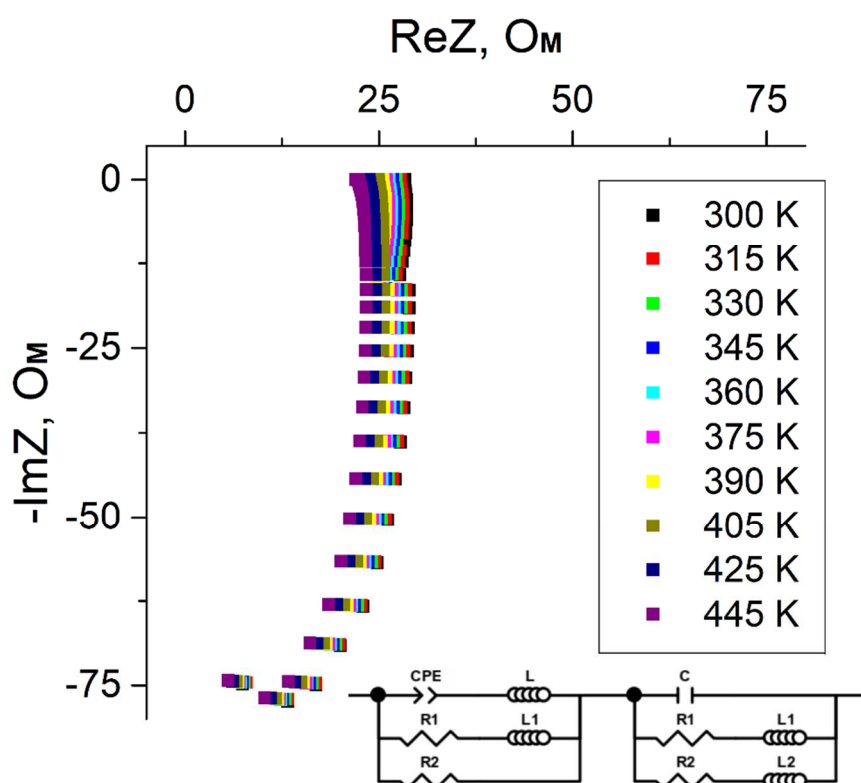


Рисунок 63 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$  при  $x = 0,7$  в диапазоне температур 300 – 445 K

Годографы импеданса для  $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$  при  $x = 0,7$  при фиксированных температурах, а также с наложением аппроксимационных кривых приведены на рисунке 64.

В рамках анализа годографов импеданса были оценены параметры аппроксимации, входящие в эквивалентную схему (электросопротивление, емкость и индуктивность). Аппроксимационные кривые в достаточной степени соотносятся с экспериментальными данными, относительная погрешность при аппроксимации высокочастотной фазы (фаза 2) не превышает 4 %, низкочастотной фазы (фаза 1) не превышает 8 %.

Параметры эквивалентной схемы приведены в таблице 10. Порядок емкости  $x=0,6$  ( $10^{-11}$  -  $10^{-10}$  Ф) соответствует переносу заряда в объеме зерен (рисунок 65д). Величина емкостей обеих фаз приблизительно равна. При этом емкость высокочастотной фазы (фаза 2) практически не изменяется и составляет  $\sim -275$  пФ. Обнаружена значительная индуктивность в низкочастотной фазе, составляющая  $\sim 1,5$  мГн. При температурах исчезновения второй фазы (405 – 445 К) изменяется температурная зависимость фазы 1. Если в диапазоне температур 300 – 400 К емкость низкочастотной фазы незначительно снижается, то свыше 400 К (после исчезновения фазы 2)  $C$  возрастает в 1,5 раза и достигает  $-344$  пФ при 445 К. Оцененные параметры обеих фаз  $R_1$ ,  $R_2$  и  $L_1$  приблизительно равны друг другу. Порядок этих величин соответствует концентрации  $x = 0,4$ .

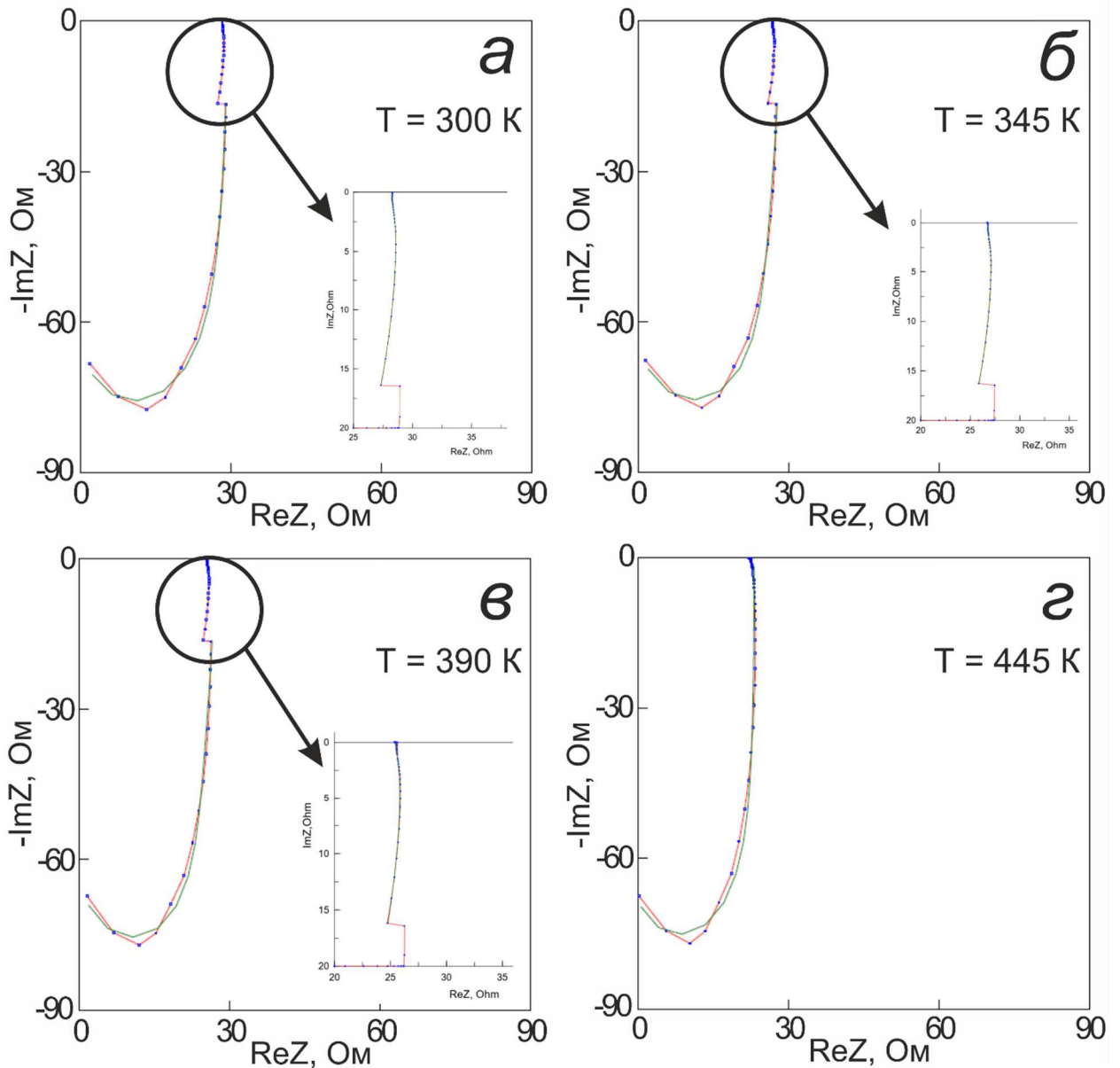


Рисунок 64 – Годограф импеданса с аппроксимацией для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,7$  при температурах: а) 300 К, б) 345 К, в) 390 К, г) 445 К

Температурная зависимость удельной электропроводности вновь приобретает полупроводниковый характер (аналогично концентрациям  $x = 0,4$  и  $0,5$ ) и монотонно возрастает с повышением внешней температуры от  $5,6$  до  $7,4$  См/м в диапазоне  $300-445$  К (рисунок 66). Переходе концентрации  $x = 0,6 \rightarrow 0,7$  проводимость незначительно увеличивается ( $\sim +0,2$  См/м). Частотно независимое плато электропроводности сужается до  $1$  Гц –  $32$  кГц. При частотах свыше  $32$  кГц при всех исследованных температурах наблюдается значительное падение электропроводности (рост сопротивления). Аналогично концентрациям  $x = 0,4, 0,5, 0,6$  это объясняется перемещением всех свободных носителей заряда в узком слое поверхности и, как следствие, сильным противодействием ЭДС самоиндукции при высоких частотах внутри полупроводника. По сравнению с  $x = 0,6$  величина энергии активации увеличивается в  $3$  раза и составляет  $0,005$  эВ (рисунок 67), что сравнимо с  $x = 0,3$ .

Таблица 10 - Параметры годографа импеданса  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,7$

Т, К	Оцененные параметры											
	С, пФ		L, мкГн		R1, Ом		L1, мкГн		R2, Ом		L2, мкГн	
	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2	Фаза 1	Фаза 2
300	-263	-279	-1,23	-	30,3	28,9	2,44	2,62	986	1298	-	1563
315	-255	-280	-1,24	-	29,8	28,5	2,45	2,65	949	1108	-	1301
330	-253	-268	-1,24	-	29,2	27,8	2,44	2,63	969	1139	-	1571
345	-257	-281	-1,25	-	28,7	27,4	2,44	2,62	981	1105	-	1509
360	-230	-274	-1,27	-	28,2	27,0	2,43	2,63	1069	1065	-	1427
375	-226	-272	-1,28	-	27,8	26,6	2,43	2,63	1087	1020	-	1361
390	-228	-253	-1,27	-	27,4	26,1	2,43	2,64	1085	1021	-	1385
405	-289	-	-1,19	-	26,5	-	2,47	-	868	-	-	-
425	-297	-	-1,19	-	25,3	-	2,47	-	886	-	-	-
445	-344	-	-1,16	-	24,1	-	2,47	-	856	-	-	-

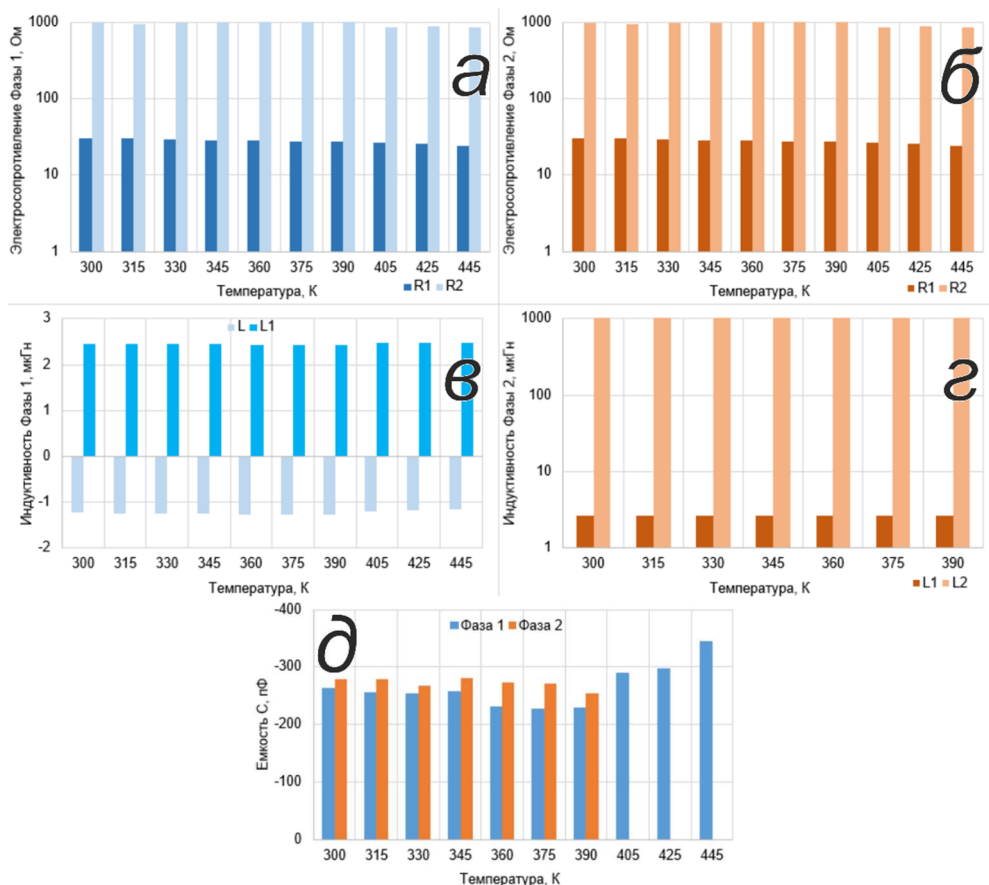


Рисунок 65 — Температурные зависимости расчетных параметров элементов эквивалентной схемы для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,7$ : а) электросопротивления фазы 1 R1 (синий) и R2 (голубой), б) электросопротивления фазы 2 R1 (коричневый) и R2 (оранжевый); в) индуктивности фазы 1 L (голубой) и L1 (бирюзовый); г) индуктивности фазы 2 L1 (коричневый) и L2 (оранжевый); ёмкости фазы 1 (синий) и фазы 2 (оранжевый)

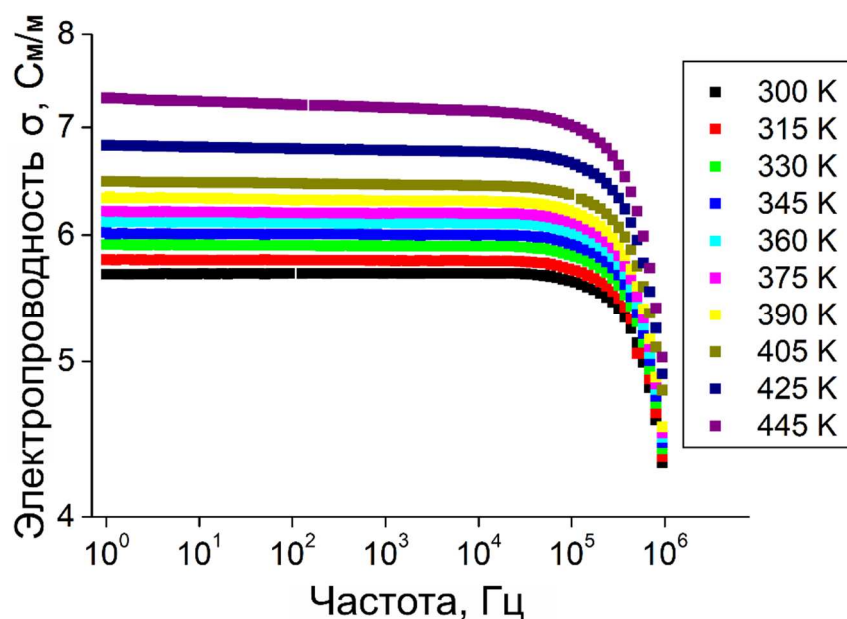


Рисунок 66 – Частотная зависимость удельной электропроводности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,7$  в диапазоне температур 300 – 445 К

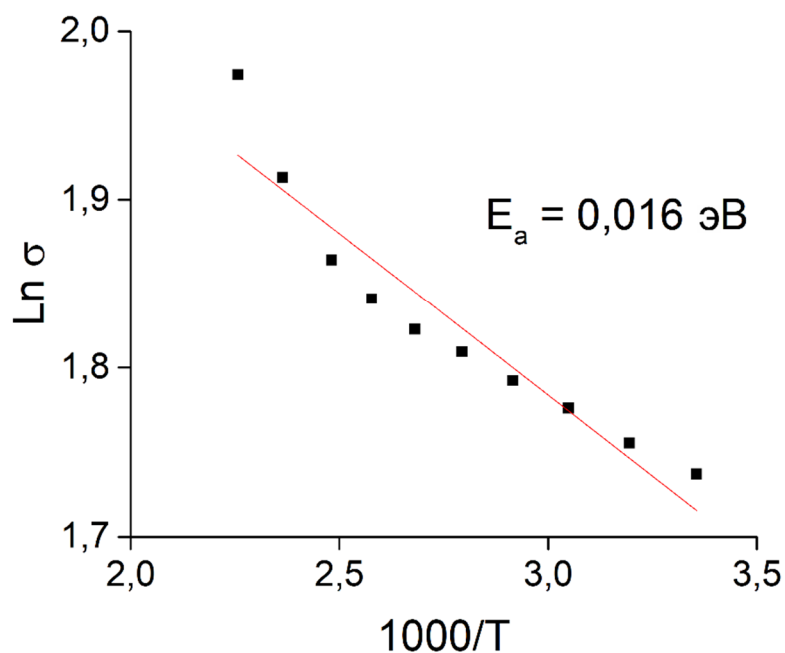


Рисунок 67 – График температурной зависимости электропроводности от обратной температуры для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,7$

#### $x = 0,8$

На рисунке 68 приведены годографы импеданса в координатах Найквиста для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,8$  в диапазоне температур 300 – 445 К. Спектр годографа аппроксимируется кривой, схожей с импедансом индуктивности. Аппроксимация годографов импеданса соответствует релаксационному диэлектрическому отклику, интерпретируемого эквивалентной схемой, трех параллельно включенных звеньев, содержащих последовательно соединенные ЭПФ – индуктивность, сопротивление – индуктивность и сопротивление. (рисунок 68 в центре). Аналогичная эквивалентная схема наблюдалась для высокочастотной фазы концентрации  $x = 0,7$ . При переходе концентрации  $x = 0,7 \rightarrow 0,8$  в разы уменьшается действительная часть импеданса при сохранении величины мнимой компоненты. При повышении температуры аппроксимационные кривые монотонно сдвигаются в область меньших величин  $\text{Re}Z$  с уменьшением их кривизны в области высоких частот. Мнимая часть импеданса значительно превосходит (~ 7 раз) действительную.

Годографы импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,8$  при фиксированных температурах, а также с наложением аппроксимационных кривых приведены на рисунке 69. Аппроксимационные кривые в достаточной степени соотносятся с экспериментальными данными, относительная погрешность при аппроксимации не превышает 6 %.

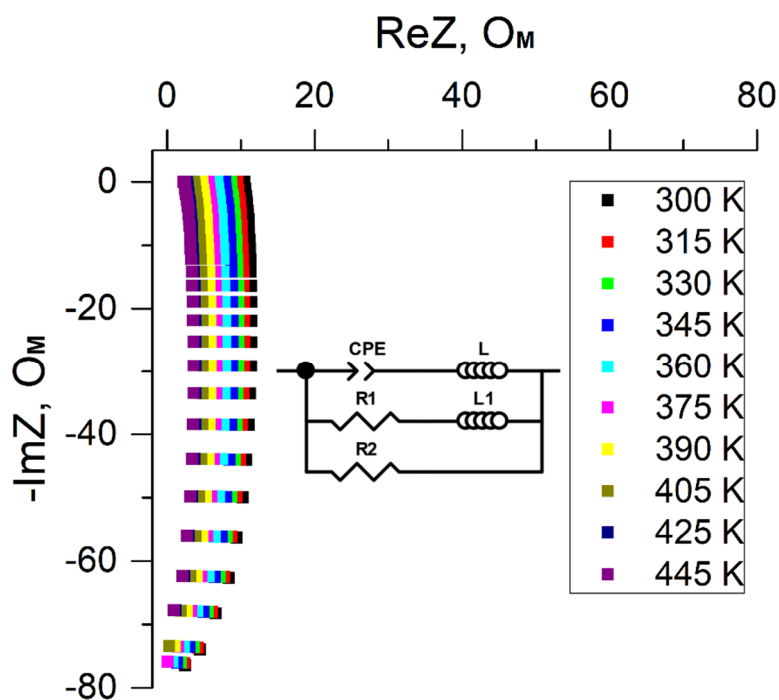


Рисунок 68 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$  при  $x = 0,8$  в диапазоне температур 300 – 445 К

В рамках анализа годографов импеданса были оценены параметры аппроксимации, входящие в эквивалентную схему (электросопротивление, емкость и индуктивность). Параметры эквивалентной схемы приведены в таблице 11. Порядок емкости  $x=0,8$  ( $10^{-10}$  Ф) соответствует переносу заряда в объеме зерен (рисунок 70в). Отрицательный знак емкости свидетельствует о ее индуктивном характере. По мере увеличения температуры, в диапазоне 300 – 445 К емкость незначительно возрастает от -496 пФ до -559 пФ. Оцененные величины индуктивности изменяются незначительно (рисунок 70). Порядок этих величин соответствует концентрации  $x = 0,7$ .

Температурная зависимость удельной электропроводности вновь приобретает полупроводниковый характер (аналогично концентрациям  $x = 0,4, 0,5$  и  $0,7$ ) и монотонно возрастает с повышением внешней температуры от 20 до 90 См/м в диапазоне 300-445 К (рисунок 71). По сравнению с концентрацией  $x = 0,7$  проводимость увеличивается значительно. По мере увеличения температуры, частотно независимое плато электропроводности сужается до 1 Гц – 32 кГц. При частотах свыше 32 кГц при всех исследованных температурах наблюдается значительное падение электропроводности (рост сопротивления). Аналогично концентрациям  $x = 0,4, 0,5, 0,6, 0,7$  это объясняется перемещением всех свободных носителей заряда в узком слое поверхности и, как следствие, сильным противодействием ЭДС самоиндукции при высоких частотах внутри полупроводника.

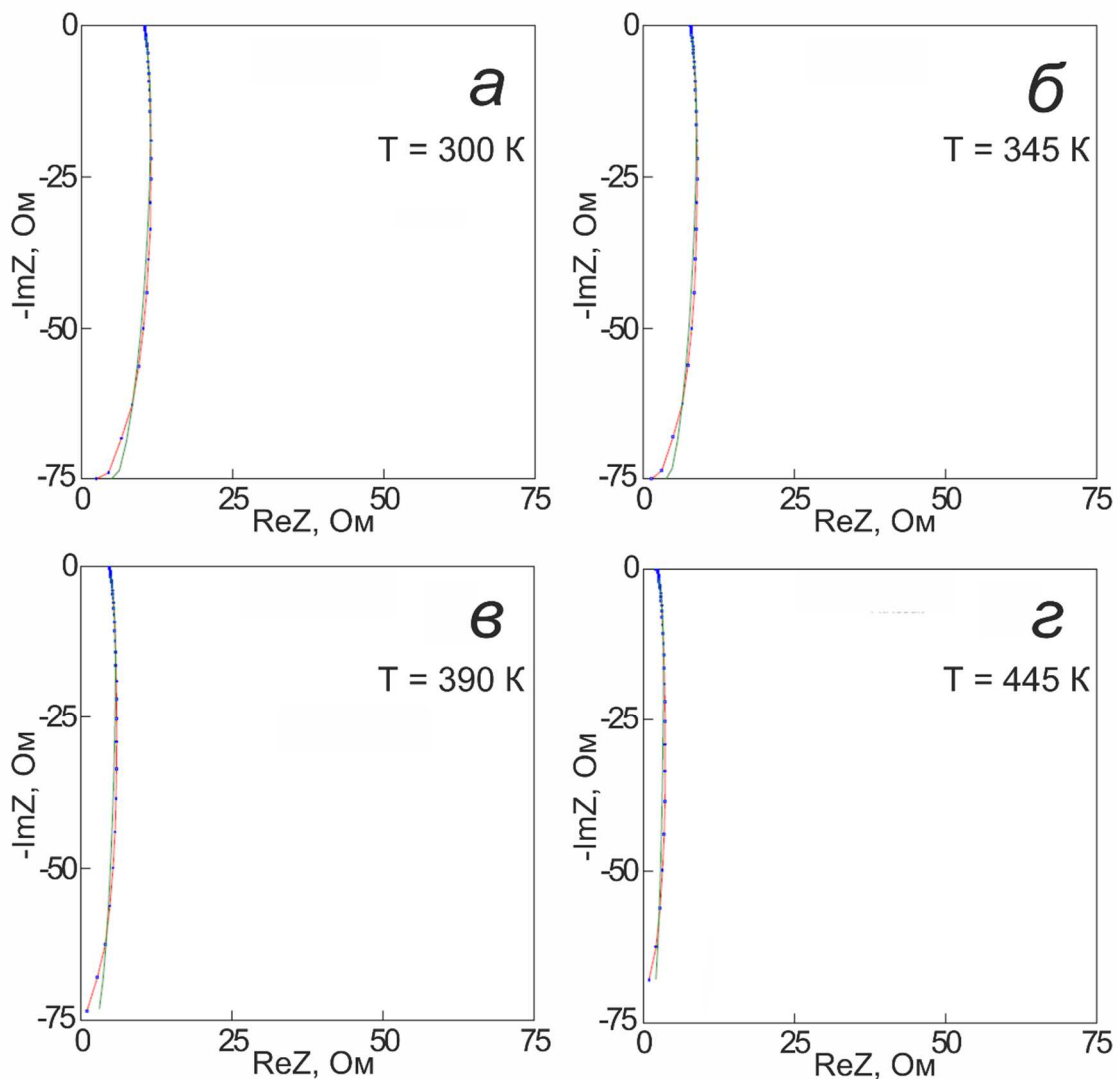


Рисунок 69 – Годограф импеданса с аппроксимацией для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,8$  при температурах: а) 300 К, б) 345 К, в) 390 К, г) 445 К

Таблица 11 - Параметры годографа импеданса  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,8$

Температура, К	Оцененные параметры				
	C, пФ	L, мкГн	R1, Ом	L1, мкГн	R2, Ом
300	-496,8	-1,230	10,7	2,470	820,6
315	-522,6	-1,182	9,7	2,483	777,1
330	-524,1	-1,177	8,8	2,483	763,1
345	-521,5	-1,182	8,0	2,481	787,8
360	-525,5	-1,179	6,9	2,484	800,9
375	-528,3	-1,176	5,7	2,487	825,6
390	-539,9	-1,168	4,8	2,495	790,5
405	-539,2	-1,165	3,7	2,508	820,0
425	-552,2	-1,158	2,7	2,519	824,7
445	-559,8	-1,152	2,4	2,527	810,8

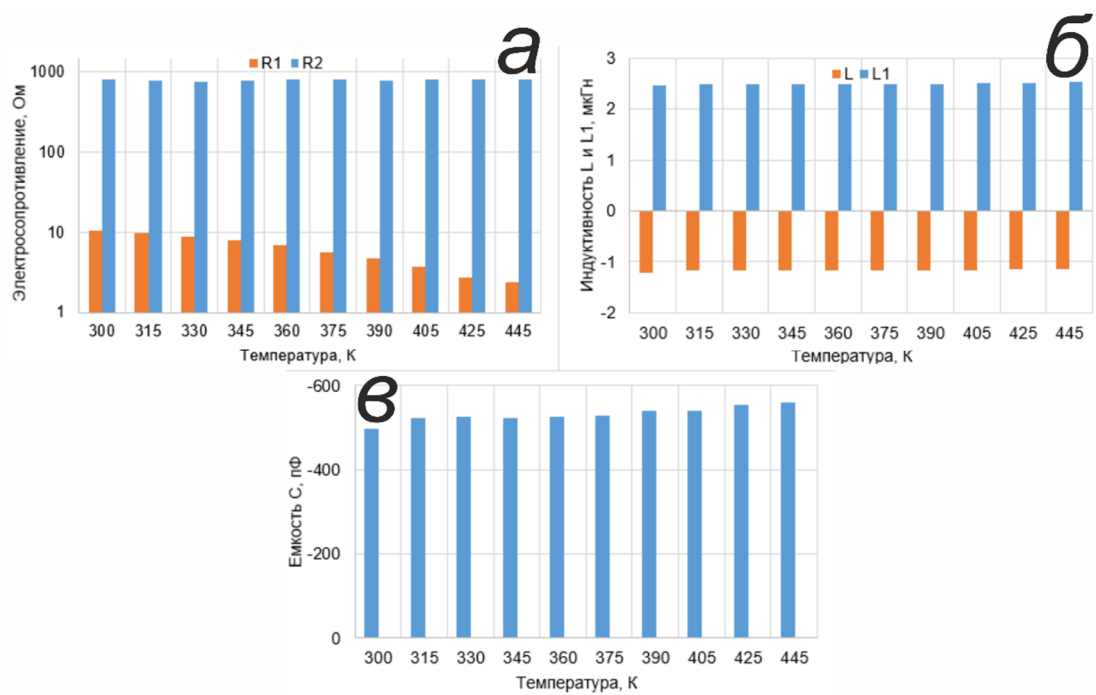


Рисунок 70 – Температурные зависимости расчетных параметров элементов эквивалентной схемы для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,8$ : а) электросопротивления R1 (оранжевый) и R2 (синий); б) индуктивности L (оранжевый) и L1 (синий); в) емкости

На графике температурной зависимости логарифма электропроводности от обратной температуры (рисунок 72) видно, что образец имеет примесную проводимость (аналогично концентрации  $x = 0,2$ ) с небольшой энергией активации  $E_a = 0,056$  эВ, что в три раза меньше собственной ( $0,172$  эВ),  $R_{\text{собств}} \approx R_{\text{прим}}$ , а процесс протекания электрического тока соответствует параллельному соединению сопротивлений, отвечающих за собственную и примесную проводимость.

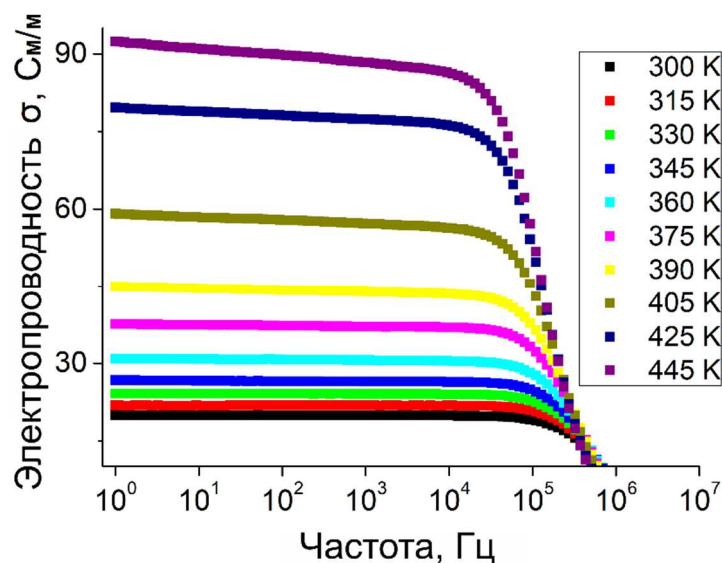


Рисунок 71 – Частотная зависимость удельной электропроводности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,8$  в диапазоне температур 300 – 445 К

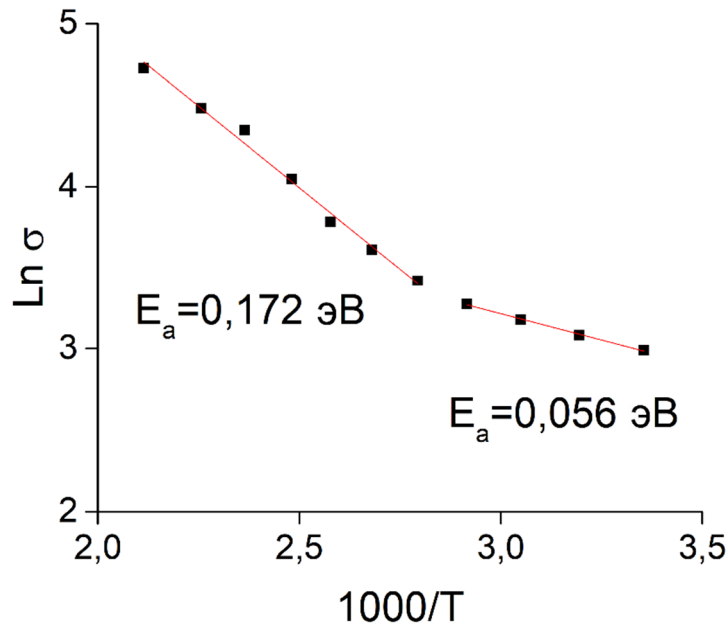


Рисунок 72 – График температурной зависимости электропроводности от обратной температуры для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,8$

**$x = 0,9$**

При переходе концентрации  $x = 0,8 \rightarrow 0,9$  в диапазоне температур 315 – 390 К действительная часть импеданса приближается к нулю, а мнимая сохраняется на уровне  $\sim -80$  Ом. При температуре 405 К происходит скачок  $\text{Re}Z$  до 20 Ом с изменением вида годографа импеданса. В низкочастотной области появляется явление отрицательной емкости, а в высоких частотах появляется характерный «загиб». Возможно, имеет место фазовый переход металл-полупроводник (с большей долей вероятности имеющий электронный характер), приводящий к на порядок сниженной электропроводности в диапазоне 405 – 445 К. Подобный характерный фазовый переход, влияющий на электропроводность, наблюдается в монокристалле  $\text{VO}_2$  при 67 °С связывается с разогревом образца. Фазовый переход влияет на энергетическое положение запрещенной зоны [77].

В диапазоне температур 315 – 390 К спектр годографа аппроксимируется кривой, схожей с импедансом индуктивности. Аппроксимация годографов импеданса соответствует релаксационному диэлектрическому отклику, интерпретируемого эквивалентной схемой, трех параллельно включенных звеньев, содержащих последовательно соединенные ЭПФ – индуктивность и два звена сопротивление – индуктивность. (рисунок 73 сверху). При температурах свыше 400 К исчезает индуктивность третьего звена, таким образом из эквивалентной схемы исключается L2.

Если при 315 – 390 К смещение годографа импеданса не монотонно, то при  $T > 400$  К по мере увеличения температуры годограф монотонно смещается в область меньших значений  $ReZ$ .

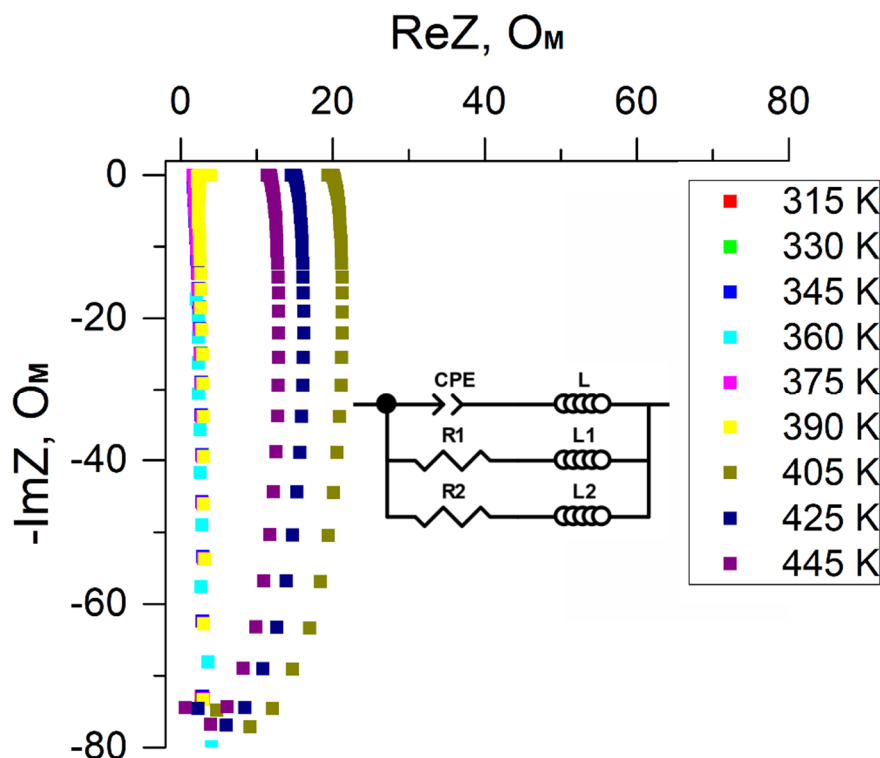


Рисунок 73 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$  при  $x = 0,9$  в диапазоне температур 300 – 445 К

Годографы импеданса для  $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$  при  $x = 0,9$  при фиксированных температурах, а также с наложением аппроксимационных кривых приведены на рисунке 74. Аппроксимационные кривые в достаточной степени соотносятся с экспериментальными данными, относительная погрешность при аппроксимации не превышает 9 %.

В рамках анализа годографов импеданса были оценены параметры аппроксимации, входящие в эквивалентную схему (электросопротивление, емкость и индуктивность). Параметры эквивалентной схемы приведены в таблице 12. Порядок емкости  $x=0,9$  ( $10^{-11}$ - $10^{-10}$  Ф) соответствует переносу заряда в объеме зерен (рисунок 75а). Отрицательный знак емкости свидетельствует о ее индуктивном характере. Свыше 375 К наблюдается резкий рост емкости, которая возрастает от -13 пФ до -261 пФ. Оцененные величины индуктивности изменяются L и L2 приблизительно равны по величине, но противоположны по знаку. Температура смены знака индуктивности находится в диапазоне 390 – 405 К (рисунок 75в). Этот факт коррелирует с на порядок возросшим электросопротивлением при температурах свыше 400 К (рисунок 75б).

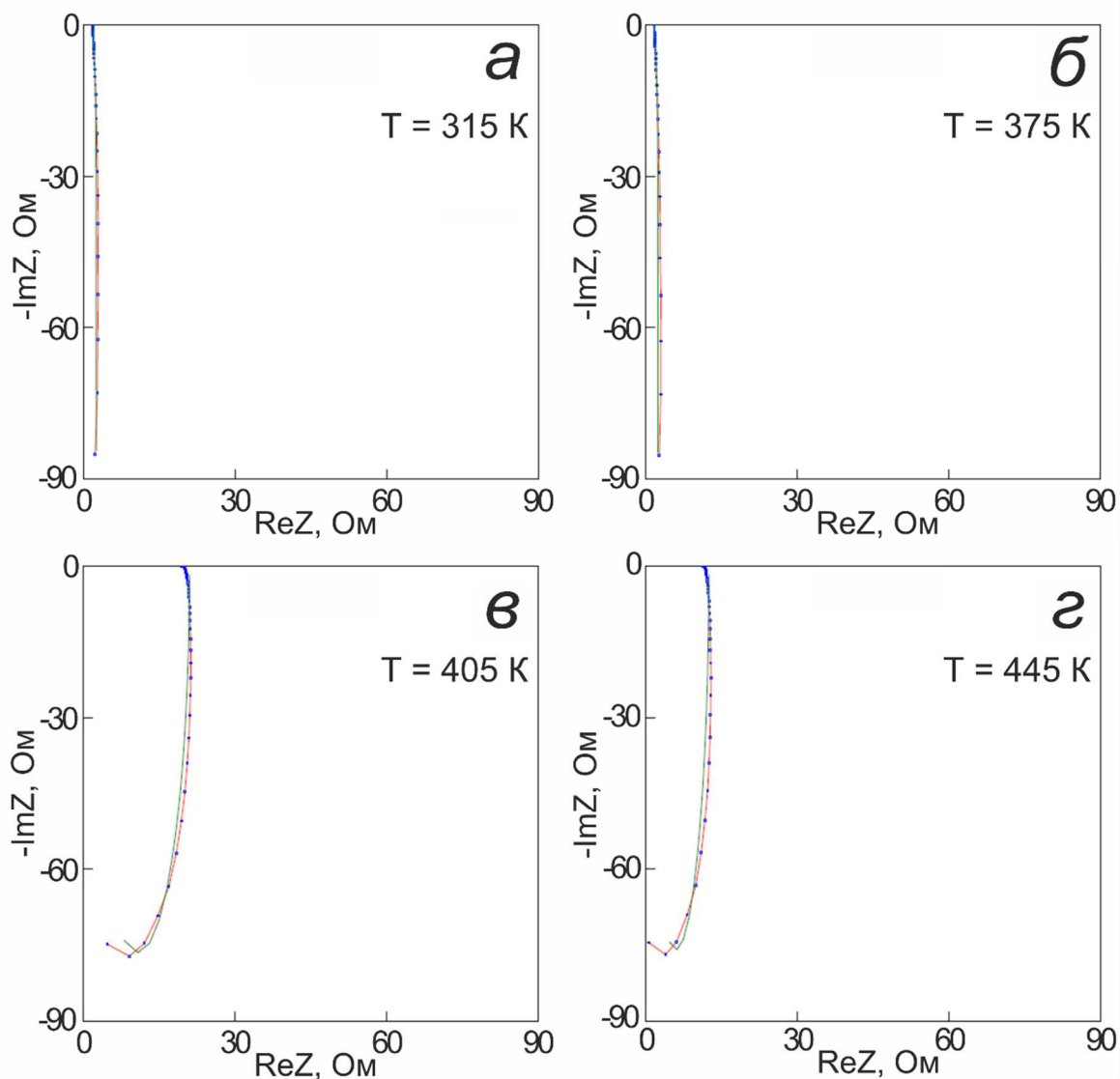


Рисунок 74 – Годограф импеданса с аппроксимацией для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,9$  при температурах: а) 315 К, б) 375 К, в) 405 К, г) 445 К

Таблица 12 - Параметры годографа импеданса  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,9$

Температура, К	Оцененные параметры					
	C, пФ	L, мкГн	R1, Ом	L1, мкГн	R2, Ом	L2, мкГн
315	-10,92	5,56	1,98	3,20	20,3	-8,78
330	-14,42	5,59	1,87	3,17	20,7	-8,70
345	-12,68	5,87	1,76	3,14	23,3	-9,11
360	-0,32	13,18	1,79	2,72	85,4	-22,87
375	-13,45	5,75	1,84	3,17	22,8	-8,90
390	-97,70	4,53	2,70	3,35	10,2	-6,98
405	-247,67	-1,32	20,55	2,51	760,6	-
425	-253,23	-1,32	15,33	2,48	921,6	-
445	-261,17	-1,32	11,91	2,48	989,6	-

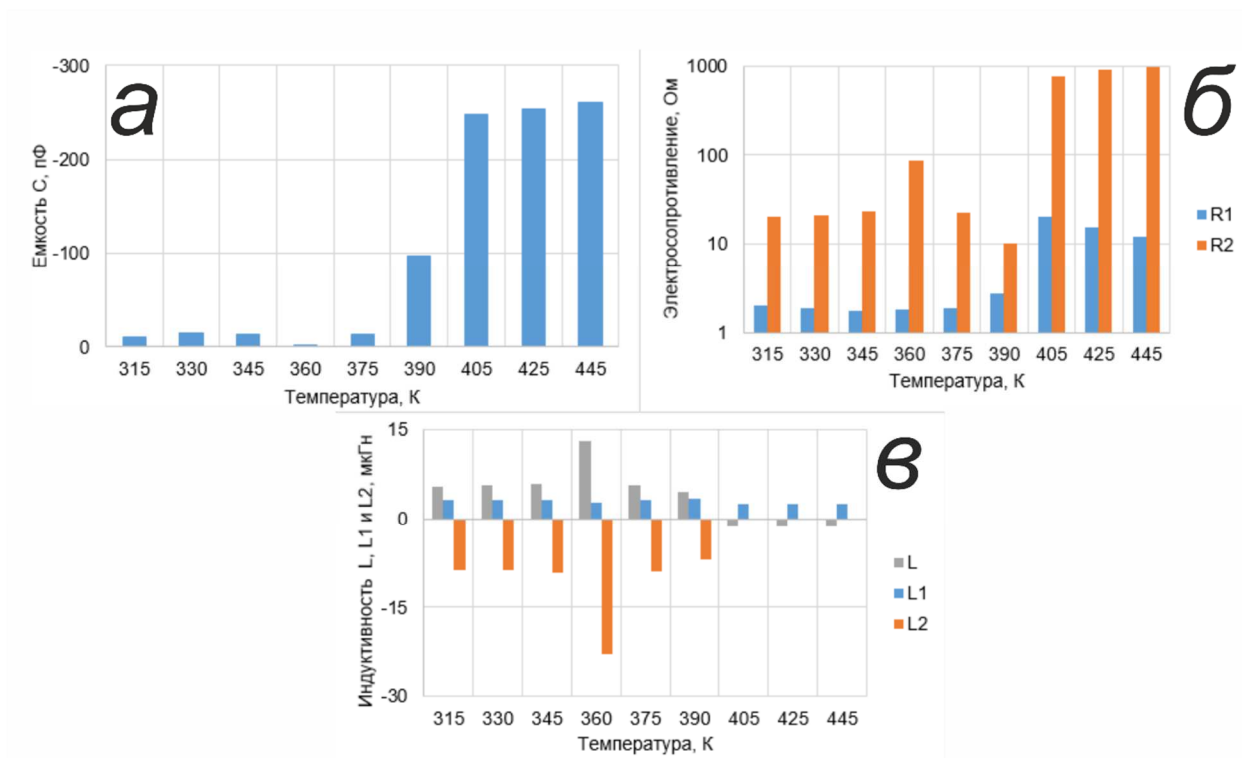


Рисунок 75 — Температурные зависимости расчетных параметров элементов эквивалентной схемы для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,9$ : а) емкости; б) электросопротивления R1 (синий) и R2 (оранжевый); в) индуктивности L (серый), L1 (синий) и L2 (оранжевый)

Частотная зависимость электропроводности ведет себя сложным образом. В диапазоне температур 315 – 390 К  $\sigma(T)$  изменяется немонотонно. При этом величина удельной электропроводности достаточно велика 60 – 70 См/м (рисунок 76а). Частотно-независимая область  $\sigma(T)$  находится в диапазоне 1 Гц – 32 кГц. При температуре 405 К наблюдается значительное падение электропроводности до 6 См/м. По мере дальнейшего увеличения Т, зависимость  $\sigma(T)$  приобретает полупроводниковый характер и монотонно возрастает до 10 См/м (рисунок 76б). Частотно-независимое плато расширяется до  $1 - 10^5$  Гц. Данный факт коррелирует с изменением вида годографа и, как следствие, значительное увеличение оцененных емкости и сопротивления, входящих в эквивалентную схему.

На графике температурной зависимости логарифма электропроводности от обратной температуры (рисунок 77) видно, что образец имеет примесную проводимость (аналогично концентрации  $x = 0,2$  и  $0,8$ ) с небольшой энергией активации  $E_a = 0,008$  эВ, что значительно ниже собственной (0,207 эВ). Перегиб на графике  $\ln\sigma(1000/T)$  соответствует возможному фазовому переходу, обнаруженному в том числе по годографу импеданса и по оцененным характеристикам элементов эквивалентной схемы.

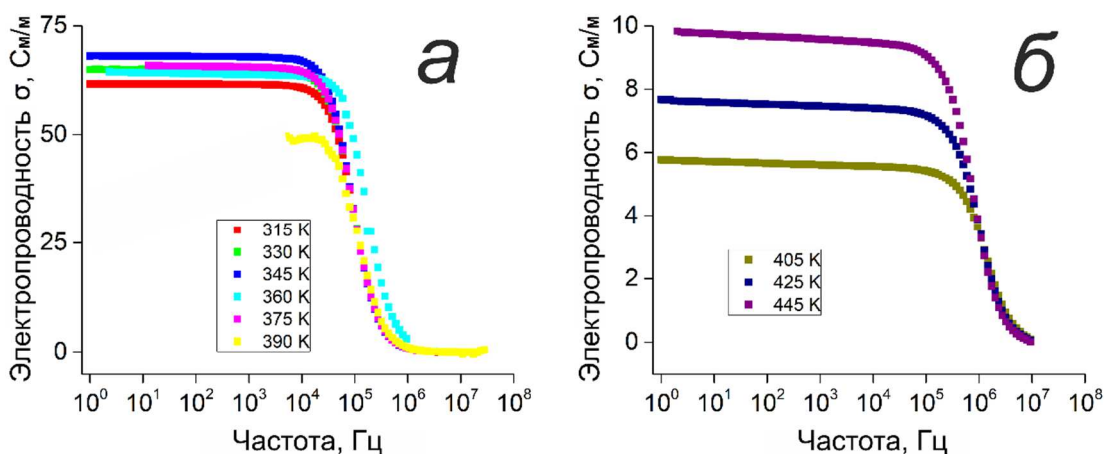


Рисунок 76 – Частотная зависимость удельной электропроводности  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,9$ : а) в диапазоне температур 300 – 390 К; б) 405 – 445 К

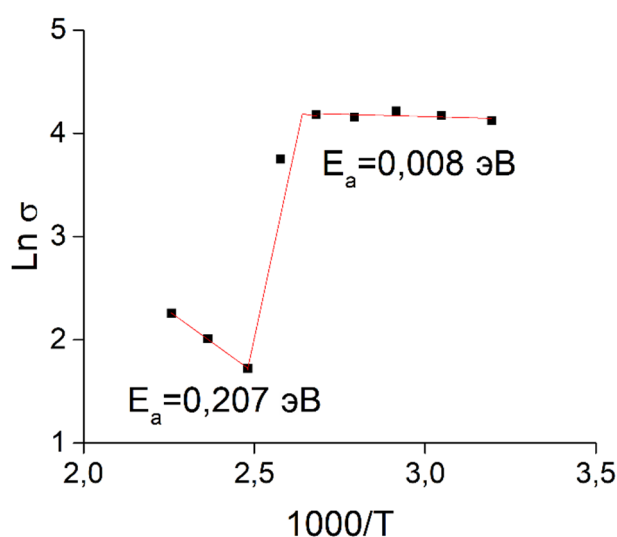


Рисунок 77 – График температурной зависимости электропроводности от обратной температуры для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,9$

### 3.1 Основные выводы главы

Методом импедансной спектроскопии в диапазоне температур 300 – 445 К исследованы электрофизические свойства  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $0,1 \leq x \leq 0,9$ . Годографы образцов с концентрациями  $x = 0,1, 0,2$  и  $0,3$  имеют вид полуокружностей, центры которых, в основном лежат, ниже оси абсцисс. Положение центров полуокружностей ниже оси абсцисс соответствует релаксационному диэлектрическому отклику, интерпретируемого эквивалентной схемой, состоящей из частотно-зависимого элемента постоянного угла сдвига фаз ЭПФ (емкости) и сопротивления. Наличие элемента постоянной фазы в эквивалентной схеме связывается с фрактальностью поверхности границ зерен образца и контакта электрод-электролит. Положение центров аппроксимирующих полуокружностей связано с эффектами на границах зерен материала. При увеличении концентрации  $x = 0,1 \rightarrow 0,2$  в частотном диапазоне 6,9-32 МГц годограф импеданса приобретает вид

прямой (с углом наклона  $45^\circ$ ), схожей с импедансом диффузии (CPE) с экспоненциальным показателем  $n = 0,5$ . При повышении температуры (до 445 К) угол наклона годографа импеданса в вышеуказанном диапазоне уменьшается, что соответствует экспоненциальному показателю  $n = 0,1$ . При этом на годографе импеданса как в концентрации  $x = 0,1$ , так и  $0,2$  наблюдается вторая фаза в области высоких частот.

Годограф образца с концентрацией  $x = 0,3$  имеет вид симметричных полуокружностей, центры которых находятся вблизи оси  $ReZ$ , следовательно угол фазового сдвига составляет  $\sim 90^\circ$ . Такой вид годографа реализуется в относительно однородных материалах. В высокочастотной области наблюдается (моделирующее) небольшое омическое сопротивление электролита, которое при повышении температуры незначительно увеличивается. По сравнению с концентрациями  $0,1 \leq x \leq 0,2$ , электрофизические свойства образца при  $x = 0,3$  слабо подвержены влиянию повышенных температур.

При увеличении концентрации  $x$  от  $0,3$  до  $0,4$  изменяется вид годограф импеданса. Реактивная составляющая импеданса переходит из отрицательной области значений в положительную, что свидетельствует об отставании по фазе тока от напряжения. Годограф импеданса приобретает схожий вид с индуктивным импедансом кремниевых диодов с емкостным характером мнимой составляющей.

Годограф импеданса для образца с концентрацией  $x = 0,5$  имеет вид, схожий с  $x = 0,4$ , однако температурное влияние на действительную компоненту импеданса менее выраженное.  $ReZ$  при низких частотах лежит в диапазоне  $30 - 50$  Ом (для сравнения,  $ReZ$  для концентрации  $x = 0,4$  в области низких частот находится в диапазоне  $70 - 150$  Ом).

При увеличении концентрации  $x$  от  $0,5$  до  $0,6$  внешний вид годографа импеданса в области температур  $300 - 400$  К претерпевает изменение – годограф имеет вид кривой, сдвигающейся в сторону увеличения действительной части импеданса при увеличении частоты переменного тока. При увеличении внешней температуры аппроксимационные кривые сдвигаются в область снижающихся значений  $ReZ$ . При температурах свыше  $405$  К годограф приобретает вид, схожий с концентрациями  $x = 0,4$  и  $0,5$ , с увеличением  $ReZ$  на  $20\%$ . Для концентрации  $x = 0,6$   $\sigma$  убывает в диапазоне  $T = 300 - 425$  К, что характерно для металлов ввиду увеличения тепловых колебаний решетки, препятствующих свободному перемещению носителей заряда и приводящее к повышению хаотического движения носителей заряда. При температурах свыше  $425$  К удельная электропроводность начинает возрастать, что характерно для полупроводников. В температурном интервале  $400 - 500$  К наблюдалась аналогичная аномалия проводимости в  $CuGeAsSe_3$  (в области гомогенности которого лежат концентрации  $0,4 \leq x \leq 0,7$  имеющие ту же структуру). Проводимость

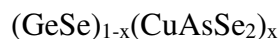
уменьшалась с повышением температуры, затем резко возрастала. Причина этого окончательно не выяснена. Это может быть обусловлено фазовым переходом, имеющим место при данных температурах.

При дальнейшем увеличении концентрации ( $x = 0,7$  и  $0,8$ ) наблюдается уменьшение действительной составляющей импеданса при сохранении величины мнимой. При этом, по мере увеличения температуры, спектр годографа все с большей точностью аппроксимируется кривой, схожей с импедансом индуктивности. Данная тенденция характерна и для концентрации  $x = 0,9$  в диапазоне температур  $315 - 390$  К, в котором действительная часть импеданса приближается к нулю, а мнимая сохраняется на уровне  $\sim -80$  Ом. При температуре  $405$  К происходит скачок  $ReZ$  с изменением вида годографа импеданса. В высоких частотах появляется характерный емкостной «загиб», схожий с концентрациями  $x = 0,4 - 0,7$ .

Для образцов с концентрациями  $x = 0,1, 0,2, 0,6$  (при высоких температурах),  $x = 0,7, 0,9$  (незначительно при высоких температурах),  $x = 0,4$  (во всем исследованном диапазоне температур) в низкочастотной области наблюдается рост действительной компоненты импеданса при повышении частоты. Подобный низкочастотный импеданс связывается с эффектом отрицательной емкости (псевдоиндуктивность), которая в электрических цепях переменного тока имеет индуктивный характер и при этом не связана с традиционным представлением об ЭДС электромагнитной индукции, а отражает соответствующий фазовый сдвиг между током и напряжением. Поведение низкочастотного импеданса характеризует нестационарный процесс (какое-либо возможное изменение на поверхности электрода, зависящее от времени). Для более подробного описания данной особенности вводят понятие пассивного слоя, сопротивление которого с течением времени увеличивается, а емкость уменьшается за счет утолщения. Таким образом годограф имеет вид схожий с зависящим от времени импедансом пассивных (окисленных) электродов. В ряде работ явление отрицательной емкости (как вид представления отрицательной реактивной проводимости) связывается барьерных структурах с p-n переходом, содержащих точечные дефекты и их комплексы. Также, отрицательная емкость наблюдается во многих полупроводниковых структурах, таких как поликристаллический кремний, многослойные гетероструктуры и халькогенидные пленки.

Для образцов при концентрациях  $0,4 \leq x \leq 0,9$  один аппроксимационный параметр, характерный для индуктивности, лежит в области отрицательных значений. Данная особенность может быть связана с особенностью обработки годографов импеданса с положительной реактивной составляющей, а также отрицательным экспоненциальным показателем ЭПФ.

## 4 ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДОВ СИСТЕМЫ



В настоящей главе представлены результаты исследования термоэдс, теплопроводности, а также оценки термоэлектрической добротности в диапазоне температур 300 – 390 К. На основе закона Видемана-Франца с учетом распределения Максвелла-Больцмана была оценена электронная составляющая теплопроводности. Выявлены механизмы, вносящие основной вклад в полную теплопроводность материалов. Произведен сравнительный анализ величины  $ZT$  с современными эффективными низкотемпературными термоэлектрическими материалами, не содержащими токсичные элементы вблизи комнатной температуры (300 – 400 К).

### 4.1. Термоэдс

Термоэдс, наряду с электропроводностью, позволяет изучить механизм переноса заряда в полупроводниках. Величина термоэдс определяется из условия равенства диффузионного и дрейфового потоков в образце, в котором существует градиент температуры. Положительный знак термоэдс указывает на дырочную проводимость всех изученных соединений. Диффузионный ток носителей заряда, вызванный перепадом температур и направленный от нагретой поверхности образца к холодной, приводит к возникновению внутреннего электрического поля. Внутреннее поле генерирует дрейфовый ток, направленный против диффузионного. При этом под действием электрического поля возникает поляризация исследованных образцов. Возрастание термоэдс и, следовательно, поляризации по мере повышения температуры способствует уменьшению внутреннего электрического поля, действующего на свободные носители заряда и снижению дрейфового тока. Возрастание термоэдс сохраняет баланс между диффузионным и дрейфовым током в образце.

Обнаружено, что для всех концентраций термоэдс монотонно изменяется при изменении температуры, причем значение коэффициента Зеебека достаточно велико (за исключением концентраций  $x = 0,8$  и  $0,9$ ) (рисунок 78б). Термоэдс концентраций  $x=0,8$  и  $0,9$  не зависит от температуры в диапазоне 300-390 К и равна  $\sim 6-29$  мкВ/К. Отсутствие температурной зависимости может объясняться постоянной плотностью состояний вблизи уровня Ферми. В данном случае термоэдс отсутствует и остается разность потенциалов величиной несколько десятков мкВ/К, обусловленная вырождением [78]. С учетом того, что  $x = 0,8$  и  $0,9$  соответствует высокая электропроводность, а также низкую термоэдс, можно сделать вывод о металлическом характере проводимости в образцах [79].

Так как проводимость всех исследованных концентраций имеет активационную природу, то температурная зависимость термоэдс должна иметь вид:

$$S = -\frac{1}{e} \frac{E_{\sigma}}{kT} + A, \quad (23)$$

где  $E_{\sigma}$  – энергия активации проводимости,  $A$  – кинетический член, не зависящий от температуры.

Таким образом термоэдс должна уменьшаться с ростом температуры. Однако, данный факт наблюдается только для концентрации  $x = 0,2$ , величина термоэдс которой уменьшается с 0,5 до 0,4 мВ/К с ростом внешней температуры до 390 К. Термоэдс может уменьшаться из-за биполярного эффекта, возникающего из-за увеличения вклада неосновных носителей (электронов). В работе [39] снижение термоэдс по мере увеличения температуры объясняется влиянием многофазности образца и возросшей концентрацией носителей заряда.

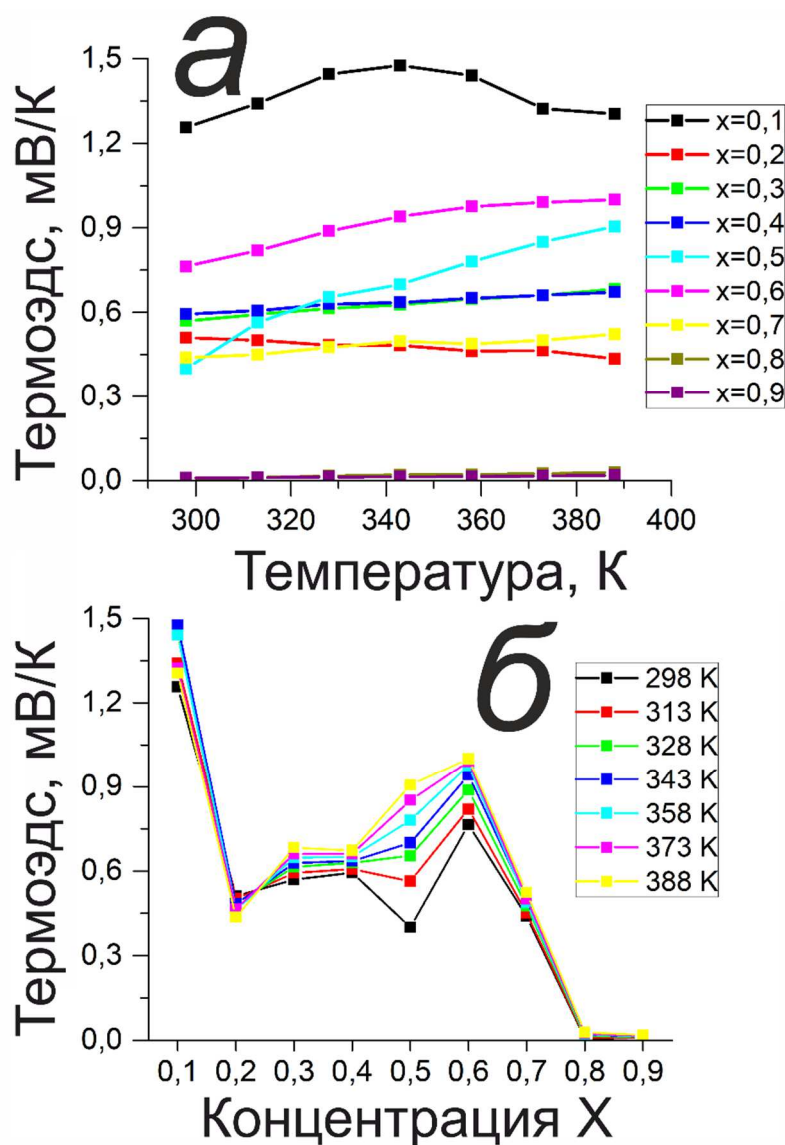


Рисунок 78 – Зависимость термоэдс материалов системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $0,1 \leq x \leq 0,9$  от температуры (а) и концентрации (б)

Для образцов с концентрациями  $0,2 \leq x \leq 0,9$  термоэдс возрастает по мере увеличения температуры.

Наибольшая величина термоэдс наблюдается для концентрации  $x = 0,1$  соответствующей смеси фаз (см. табл. 2). В температурном диапазоне 300 – 340 К  $S(T)$  монотонно возрастает от 1,26 до 1,48 мВ/К. Свыше 340 К термоэдс уменьшается с ростом  $T$ , что согласуется с большинством моделей переноса заряда в полупроводниках.

Отставание по фазе тока от напряжения концентраций  $0,4 \leq x \leq 0,9$  не влияет на величину термоэдс, а также не привносит особенностей в зависимости  $S(T)$  и  $S(x)$ . Для концентраций  $x = 0,5$  и  $0,6$  обнаружено существенное возрастание термоэдс (более чем на 25% для  $x = 0,6$  и более чем в 2 раза для  $x = 0,5$ ) с увеличением температуры, что может проявляться в ионных материалах с поляронным типом проводимости. Кроме того, для этих концентраций наблюдается наиболее заметное влияние температуры на величину термоэдс.

Слабое возрастание термоэдс (менее 20 %) при увеличении температуры наблюдается при концентрациях  $x = 0,3, 0,4$  и  $0,7$ .

#### 4.2. Теплопроводность

На основании параметров, из которых рассчитывается величина термоэлектрической добротности  $ZT$  следует, что теплопроводность материала является характеристикой, которая определяет эффективность преобразования тепловой энергии в электрическую. Фононная теплопроводность является параметром, не зависящим от электропроводности (в отличие от электронной теплопроводности), на который возможно влиять технологией синтеза материалов [80]. Создание неоднородностей, формирование новых фазовых границ или резонансных систем позволяет увеличить рассеяние фононов в материале [81-83].

Измерения теплопроводности в диапазоне температур 300 – 390 К показали, что температурные зависимости не подчиняются закону  $T^{-1}$ , таким образом фононная теплопроводность не является доминирующим механизмом переноса тепла в материалах данной системы. Наибольшая теплопроводность соответствует концентрации  $x = 0,1$  и при комнатной температуре составляет 5 Вт/м×К [83]. По мере повышения внешней температуры теплопроводность снижается до 3,8 Вт/м×К при 390 К. Ввиду того, что данной концентрации соответствует смесь фаз GeSe (63 %),  $Cu_2GeSe_3$  (31 %) и  $CuAsSe_2$  (6 %), то можно ожидать, что преобладающий селенид германия дает основной вклад в теплопроводность. Известно, что теплопроводность GeSe определяется фононным механизмом рассеяния и при комнатной температуре составляет около 2 Вт/м×К [19].

При увеличении содержания  $CuAsSe_2$  вид температурной зависимости теплопроводности изменяется, что свидетельствует об изменении механизма

теплопереноса концентраций  $0,2 \leq x \leq 0,9$ . При этом величина удельной электропроводности в разы меньше, чем для  $x = 0,1$  и находится в диапазоне

Рост теплопроводности по мере повышения температуры обуславливается увеличением вклада в общую теплопроводность образцов биполярной диффузии носителей заряда, которая связана с появлением собственной проводимости. Возможно, проявляется перенос тепла фотонами, существование которого в  $\text{CuAsSe}_2$  было обнаружено в работе [84]. Обнаружена аномалия теплопроводности (значительное снижение) при 358 К, природа которой окончательно не выяснена. В работе [85] сообщается, что в многокомпонентных халькогенидах возможно достижение крайне низкой теплопроводности при деформации кристаллической решетки, вызванной смещением ионов со своих позиций при повышении температуры, в результате чего кристалл переходит к упорядоченному и более энергетически выгодному расположению ионов.

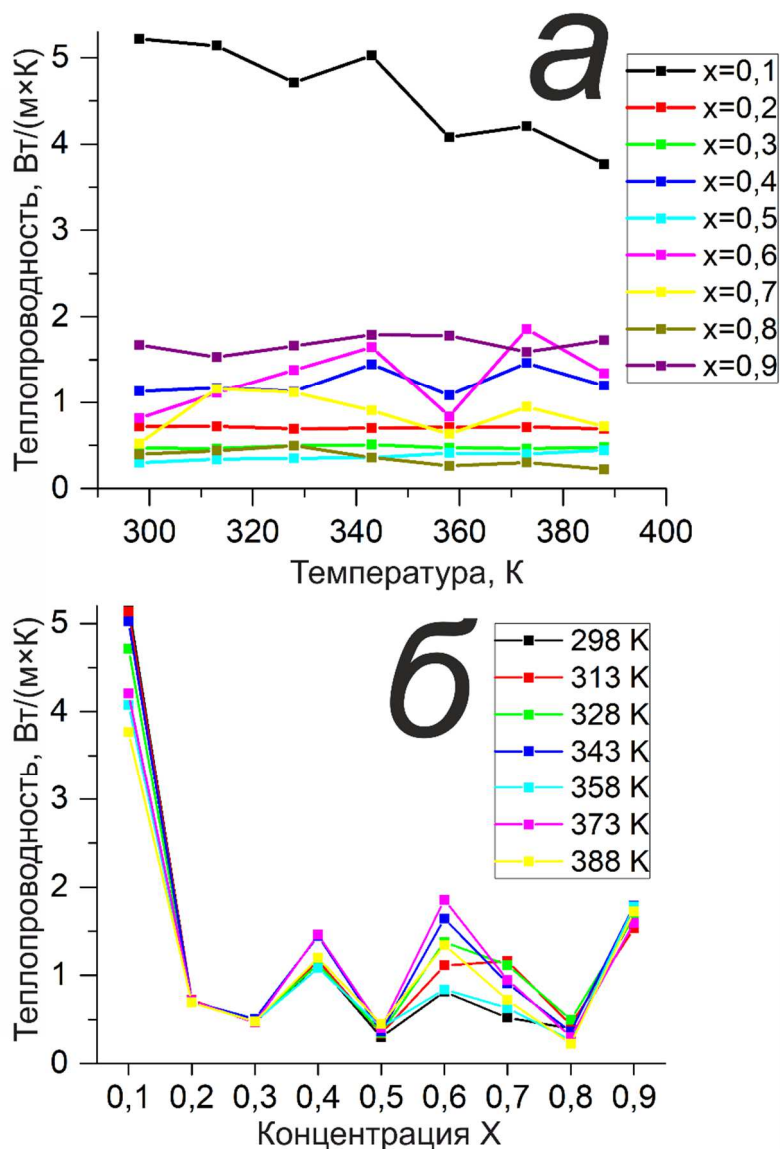


Рисунок 79 – Зависимость полной теплопроводности материалов системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $0,1 \leq x \leq 0,9$  от температуры (а) и концентрации (б)

Электронная теплопроводность в полупроводниках, по сравнению с металлами, включает перенос экситонами и электронно-дырочными парами [86]. На основе закона Видемана-Франца с учетом распределения Максвелла-Больцмана была оценена электронная составляющая теплопроводности. Число Лоренца для монокристаллических образцов системы Ge-Se использовалось из данных в работе [87].

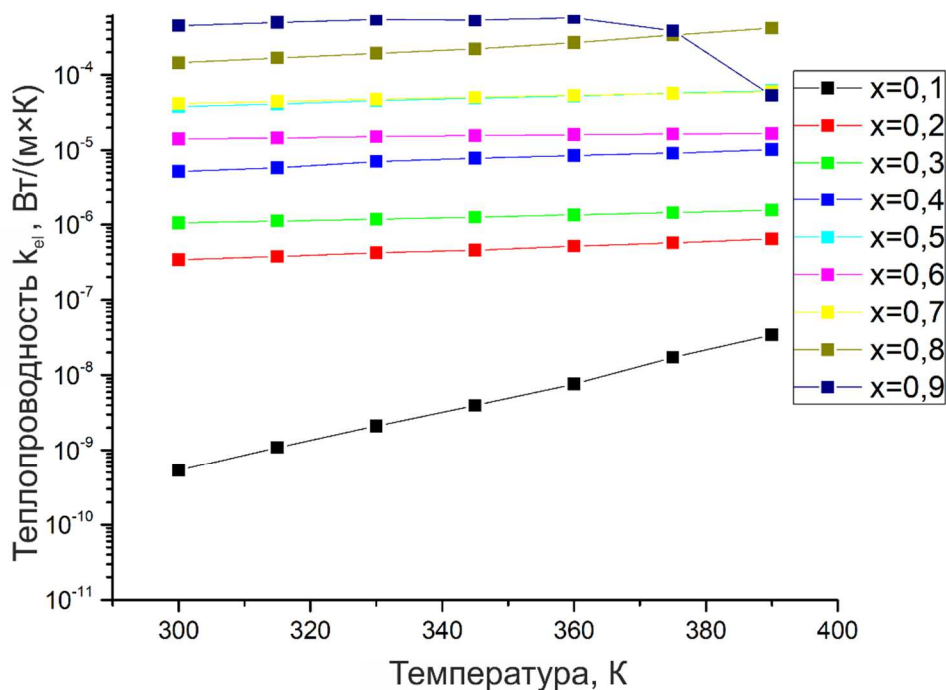


Рисунок 80 – Температурная зависимость электронной теплопроводности материалов системы  $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$  при  $0,1 \leq x \leq 0,9$

Очевидно, что наибольшую величину электронной теплопроводности ( $k_e$ ) имеют концентрации  $x = 0,8$  и  $0,9$  с наибольшей электропроводностью. При этом доля  $k_e$  для всей исследуемой серии концентраций составляет менее 1% от полной теплопроводности. Таким образом основной вклад в полную теплопроводность материалов вносят колебания кристаллической решетки и биполярная диффузия носителей заряда.

### 4.3. Термоэлектрическая добротность

Для расчета термоэлектрической добротности ( $ZT$ ) были использованы экспериментальные данные о температурных зависимостях термоэдс и теплопроводности, полученные в рамках настоящего диссертационного исследования. Величина удельной электропроводности бралась из результатов измерений четырехзондовым методом на постоянном токе [41, 88]. На рисунке 81 показана концентрационная зависимость

термоэлектрической добротности материалов системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  для  $0,1 \leq x \leq 0,9$  при 300 К и 358 К, температуре, при которой теплопроводность тетрагональной фазы имеет минимальное значение. Максимальная термоэлектрическая добротность  $ZT = 0,01$  соответствует концентрации  $x = 0,6$  в тетрагональной кристаллической структуре. Именно в этой концентрации наблюдается изменение вида годографа импеданса при повышении температуры, смена знака экспоненциального показателя ЭПФ, соответствующего отставанию тока по фазе от напряжения (рисунок 81), а также аномалией (значительным снижением) теплопроводности при 358 К.

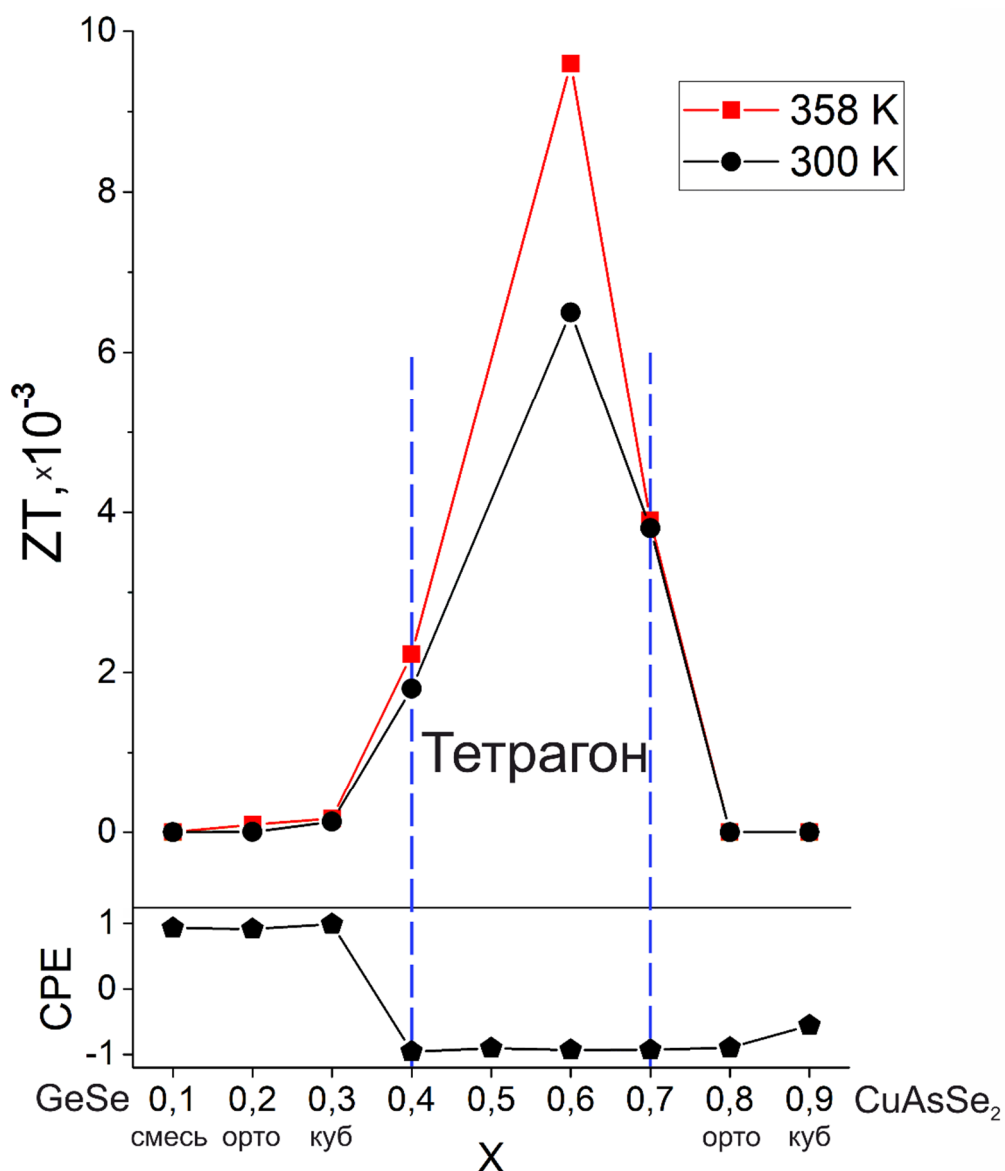


Рисунок 81 – Концентрационная зависимость термоэлектрической добротности (сверху) и экспоненциальный фактор элемента постоянной фазы (снизу) в материалов системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  для  $0,1 \leq x \leq 0,9$  при 300 К

Полученная величина термоэлектрической добротности  $ZT = 0,01$  для концентрации  $x = 0,6$  находится на уровне современных эффективных термоэлектрических материалов, не содержащих теллур и его летучие соединения (рисунок 82) [87], вблизи комнатной температуры (300 – 400 K).

Таблица 13 – Термоэлектрическая добротность  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  для  $x = 0,6$  по сравнению с современными эффективными низкотемпературными материалами работы [87]

Материал	Температура, K	$ZT, \times 10^{-3}$
$(\text{GeSe})_{0,4}(\text{CuAsSe}_2)_{0,6}$ *	300	6,2
	358	10
$\text{Cu}_{1,7}\text{S}$	300	7
$\text{Cu}_{1,8}\text{S}$	315	5
	380	6
$\text{Cu}_{2,1}\text{Zn}_{0,9}\text{SnS}_4$	350	7
	450	10

\*Данные из настоящего диссертационного исследования

#### 4.4.Основные выводы главы

Результаты измерения термоэлектрических свойств  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  для  $0,1 \leq x \leq 0,9$  показали, что при всех концентрациях термоэдс монотонно изменяется при изменении температуры, причем значение коэффициента Зеебека достаточно велико (за исключением концентраций  $x = 0,8$  и  $0,9$ ). Для образцов с концентрациями  $x = 0,8$  и  $0,9$  проводимость имеет металлический характер, при этом температурная зависимость термоэдс отсутствует.

Термоэдс образца с концентрацией  $x = 0,2$  уменьшается из-за биполярного эффекта, возникающего из-за увеличения вклада неосновных носителей (электронов). Данный факт возможен ввиду того, что термоэдс (как и электропроводность [41]) чувствительна к металлическим примесям меди и германия, которые, возможно, не прореагировали при синтезе многокомпонентных соединений и не обнаружены рентгенографическим методом. В работе [39] снижение термоэдс по мере увеличения температуры объясняется влиянием многофазности образца и возросшей концентрацией носителей заряда.

Для образцов при концентрациях  $0,2 \leq x \leq 0,9$  термоэдс возрастает по мере увеличения температуры, при этом наибольшая величина соответствует концентрации  $x = 0,1$ . Свыше 340 K термоэдс уменьшается с ростом T, что согласуется с большинством моделей переноса заряда в полупроводниках.

Для образцов с концентрациями  $x = 0,5$  и  $0,6$  обнаружено существенное возрастание термоэдс (более чем на 25% для  $x = 0,6$  и более чем в 2 раза для  $x = 0,5$ ) с увеличением температуры, что может проявляться в материалах с ионной проводимостью. Кроме того,

для этих концентраций наблюдается наиболее заметное влияние температуры на величину термоэдс. Слабое возрастание термоэдс (менее 20 %) обнаружено для образцов при концентрациях  $x = 0,3, 0,4$  и  $0,7$ .

Измерения теплопроводности в диапазоне температур 300 – 390 К показали, что температурные зависимости не подчиняются закону  $T^{-1}$ , таким образом фононная теплопроводность не является доминирующим механизмом переноса тепла в материалах данной системы. Рост теплопроводности по мере повышения температуры может обуславливаться увеличением вклада в общую теплопроводность материала биполярной диффузии носителей заряда, которая связана с появлением собственной проводимости.

Обнаружено немонотонное изменение теплопроводности по мере повышения температуры, имеющее аномалию (значительное снижение) при 358 К. В работе [85] сообщается, что в многокомпонентных халькогенидах возможно достижение крайне низкой теплопроводности при деформации кристаллической решетки, вызванной смещением ионов со своих позиций при повышении температуры, в результате чего кристалл переходит к упорядоченному и более энергетически выгодному расположению ионов. Вклад электронной теплопроводности для всей исследуемой серии концентраций составляет менее 1% от полной. Таким образом основной вклад в полную теплопроводность материалов вносят колебания кристаллической решетки и биполярная диффузия носителей заряда.

Обнаружено, что уменьшение электропроводности по мере повышения температуры, с последующим резким возрастанием, сопровождающееся отставанием тока по фазе от напряжения, а также значительное снижение теплопроводности при 358 К концентрации  $x = 0,6$ , лежащей в области гомогенности  $\text{CuGeAsSe}_3$  и имеющей тетрагональную кристаллическую структуру, способствует достижению максимальной термоэлектрической добротности  $ZT = 0,01$  среди исследованных материалов системы Cu-Ge-As-Se. Полученная величина  $ZT$  находится на уровне современных эффективных термоэлектрических материалов, не содержащих токсичные элементы [87], вблизи комнатной температуры (300 – 400 К).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявлены особенности импеданса многокомпонентных халькогенидов с общей формулой  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$   $0,1 \leq x \leq 0,9$ . Обнаружен характерный низкочастотный импеданс с эффектом отрицательной емкости, отражающий соответствующий фазовый сдвиг между током и напряжением. Для образца с концентрацией  $x = 0,6$  (тетрагональная фаза) обнаружено резкое изменение проводимости, что может быть обусловлено известным из предшествующих исследований фазовым переходом.
2. Значительное влияние температуры на величину термоэдс, а также ее существенное возрастание по мере повышения температуры, наблюдается для тетрагональной фазы (при  $0,4 \leq x \leq 0,7$ ), имеющей положительную величину реактивной составляющей импеданса. Такое поведение термоэдс с увеличением температуры характерно для материалов с ионным переносом.
3. Показано, что теплопроводность немонотонно изменяется по мере повышения температуры, а также значительно снижается при 358 К. Основной вклад в полную теплопроводность изученных материалов вносят колебания кристаллической решетки и биполярная диффузия носителей заряда, при этом доля электронной теплопроводности составляет менее 1 %.
4. Показано, что в материалах с общей формулой  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  максимальная термоэлектрическая добротность  $ZT = 0,01$  достигается при концентрации  $x = 0,6$ , лежащей в области гомогенности  $\text{CuGeAsSe}_3$  и имеющей тетрагональную кристаллическую структуру, и обеспечивается сочетанием значительного снижения теплопроводности при 358 К, отставания тока по фазе от напряжения и уменьшения электропроводности по мере повышения температуры, с последующим резким возрастанием.

В рамках дальнейшей разработки темы предполагается синтезировать новые халькогенидные материалы (в том числе не содержащие токсичные элементы), способствующие достижению высокой термоэлектрической добротности, с учетом обнаруженной взаимосвязи между неоднородностью структуры, электрическими и термоэлектрическими свойствами. Ожидается участие в реализации проектов, направленных на практическое применение материалов исследованной системы.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1] Waser, R. Nanoionics-based resistive switching memories / R. Waser, M. Aono // *Nature Mater.* – 2007. – Vol. 6. – P. 833-840. doi: 10.1038/nmat2023.
- [2] Храповицкая, Ю.В. Перспективные структуры с эффектом памяти, созданные на основе неорганических материалов / Ю.В. Храповицкая, Н.Е. Маслова, М.Л. Занавескин // *Наука и образование.* – 2013. – № 12. – С. 329-366.
- [3] Valov, I. Electrochemical metallization memories – fundamentals, applications, prospects. / I. Valov, R. Waser, J.R. Jameson, M.N. Kozicki // *Nanotechnology.* – 2011. – Vol. 22. – P. 254003–254025. doi: 10.1088/0957-4484/22/25/254003.
- [4] Souchier, E. The role of the local chemical environment of Ag on the resistive switching mechanism of conductive bridging random access memories. / E. Souchier, F. D’Acapito, P. Noe, P. Blaiseab, M. Bernard, V. Jousseau. // *Phys.Chem.Chem.Phys.* – 2015. – Vol. 17. – P. 23931-23937. doi: 10.1039/C5CP03601A.
- [5] Fortulan, R. Recent Progress in multiphase thermoelectric materials / R. Fortulan, SA. Yamini // *Materials.* – 2021. – Vol. 14, № 20. – P. 6059. doi: 10.3390/ma14206059.
- [6] Priscilla, A. D. Tin and germanium monochalcogenide IV-VI semiconductor nanocrystals for use in solar cells / A. D. Priscilla, J. J. Buckley, R. L. Brutchey // *Nanoscale.* – 2011. – Vol. 6. – P. 2399–2411. doi: 10.1039/c1nr10084j.
- [7] Guanjun, X. Recent advances in IV-VI semiconductor nanocrystals: Synthesis, mechanism, and applications / X. Guanjun, Y. Wang, J. Ning, Y. Wei, B. Liu, W. Yu William, G. Zou, B. Zou // *RSC Adv.* – 2013. – Vol. 22. – P. 8104–8130. doi 10.1039/C3RA23209C.
- [8] Dennis, B. Radiofrequency sputter deposition of germanium-selenide thin films for resistive switching / B. Dennis, C. Schindler, U. Bottger, R. Waser // *Thin Solid Films.* – 2008. – Vol. 6. – P. 1223–1226. doi: 10.1016/j.tsf.2007.05.074.
- [9] Parikshit, S. Effect of antimony addition on the optical behavior of germanium selenide thin films / S. Parikshit, V. S. Rangra, P. Sharma, S. C. Katyal // *J. Phys. D: Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 41, № 22. – P. 225307.
- [10] Carsten, K. Materials, technologies, and circuit concepts for nanocrossbar-based bipolar RRAM / K. Carsten, R. Rosezin, E. Linn, R. Bruchhaus, R. Waser // *Appl. Phys. A.* – 2011. – Vol. 102. – P. 791–809. doi: 10.1007/s00339-011-6287-2.
- [11] О влиянии ионной проводимости на упругие характеристики четырехкомпонентных халькогенидов меди и серебра / Ю.Ф. Горин, Н.В. Мельникова, Е.Р. Баранова, О.Л. Кобелева // *Письма в журнал технической физики.* – 1997. – Т.23, Вып.14. – С. 35-39.

- [12] Electric conductivity and dielectric permittivity of mixed electronic-ionic ceramic in conductivity compounds  $(BS)_{1-x}(DAsS_2)_x$ , (B=Ge,Pb; D=Ag,Cu) / E.R. Baranova, V.L. Kobelev, O.L. Kobeleva, N.V. Melnikova [et al.] // *Solid State Ionics*. – 1999. – V.124, № 3-4. – P.255-261.
- [13] Мельникова, Н.В. Ионные и электронно-ионные многокомпонентные материалы с проводимостью по ионам серебра и меди / Н.В. Мельникова, О.Л. Хейфец, А.Н. Бабушкин // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2007. – №5. – С.56-63.
- [14] Влияние давлений на электрические свойства многокомпонентных халькогенидов меди и серебра / Н.В. Мельникова, Л.А. Сайпулаева, П.П. Хохлачев, А.Ю. Моллаев и др. // *Физика твердого тела*. – 2015. – Т.57, № 10. – С. 1972-1976.
- [15] Магнитные и электрические свойства кристаллических материалов на основе халькогенидов индия и меди в широкой области температур и давлений / Н.В. Мельникова, Ю.А. Кандрина, А.В. Тебеньков, Е.А. Степанова и др. // *Физика твердого тела*. – 2017. – Т. 59, № 1. – С. 88-91.
- [16] Zhao, L.-D Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in SnSe crystals / L.-D. Zhao, SH. Lo, Y. Zhang // *Nature*. – 2014. – Vol. 508. – P. 373–377. doi: 10.1038/nature13184.
- [17] Taniguchi, M. Core excitations and conduction-band structures in orthorhombic GeS, GeSe, SnS and SnSe single crystals / M. Taniguchi, R.L. Johnson, J. Ghijsen, M. Cardona // *Phys rev B*. – 1990. – Vol. 42, № 6. – P. 3436-3643.
- [18] Asanabe, S. Electrical properties of germanium selenide / S. Asanabe, A. Okazaki // *Journal of the physical society of Japan*. – 1960. – Vol. 15, № 6. – P. 989-997.
- [19] Okhotin, A. S. Thermal conductivity of GeS and GeSe / A. S. Okhotin, A. N. Krestovnikov, A. A. Aivazov, A. S. Pushkarskii // *Phys. Stat. sol.* – 1969. – Vol. 31, № 485. – P. 485-487.
- [20] Hinsche, N. F. Thermoelectric transport in  $Bi_2Te_3/Sb_2Te_3$  superlattices/ N. F. Hinsche, B. Yu. Yarovsky, M. Gradhand, M. Czerner // *Phys. Rev. B*. – 2012. – Vol. 86. – P. 085323. doi: 10.1103/PhysRevB.86.085323.
- [21] Ding, G. High-efficient thermoelectric materials: The case of orthorhombic IV-VI compounds / G. Ding, G. Gao, K. Yao // *Sci. Rep.* – 2015. – Vol. 5. – P. 9567. doi: 10.1038/srep09567.
- [22] Li, Y. Investigation of the Anisotropic Thermoelectric Properties of Oriented Polycrystalline SnSe / Y. Li, X. Shi, D. Ren, J. Chen, L. Chen // *Energies*. – 2015. – Vol. 8. – P. 6275-6285. doi: 10.3390/en8076275.
- [23] Иоффе, А.Ф. Полупроводниковые термоэлементы / А.Ф. Иоффе; Академия наук СССР. – М. Л.: Издательство АН СССР. – 1960. 188 с.

- [24] Zhang, X. Thermoelectric properties of GeSe / X. Zhang, J. Shen, S. Lin, J. Li // *Journal of Materiomics*. – 2016. – Vol. 71. doi: 10.1016/j.jmat.2016.09.001.
- [25] Hao, Sh. Computational Prediction of High Thermoelectric Performance in Hole Doped Layered GeSe / Sh. Hao, F. Shi, V. Dravid, M. Kanatzidis, Ch. Wolverton // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28, № 9. – P. 3218-3226. doi: 10.1021/acs.chemmater.6b01164.
- [26] Cahill, D. G. Lower limit to the thermal conductivity of disordered crystals / D. G. Cahill, S.K. Watson, R. O. Pohl // *Phys Rev B*. – 1992. – Vol. 46. – P. 6131-6140. doi: 10.1103/physrevb.46.6131.
- [27] Shan, B. Thermoelectric properties of  $\text{Cu}_4\text{Ge}_3\text{Se}_5$  with an intrinsic disordered zinc blende structure / B. Shan, S. Lin, Z. Bu, J. Tang, Z. Chen, X. Zhang, W. Li, Y. Pei // *J. Mater. Chem. A*. – 2020. – Vol. 8, № 6. – P. 3431-3437. doi: 10.1039/C9TA14068A.
- [28] Dovletov, K.O. Phase Diagrams of the Systems  $\text{Cu}_2\text{S-GeS}$  and  $\text{Cu}_2\text{Se-Ge(Sn)Se}$  / K.O. Dovletov, K. Tashliev, K.A. Rozyeva, A. Ashirov, A.V. Anikin // *Inorg. Mater.* – 1977. – Vol. 13. – P. 889-891.
- [29] DeAngelis, F. Thermal transport in disordered materials / F. DeAngelis, M.G. Muraleedharan, J. Moon, H.R. Seyf, A.J. Minnich, A.J.H. Mcgaughey, A. Henry // *Nanoscale and Microscale Thermophysical Engineering*. – 2018. – Vol. 23. – P. 81-116. doi: 10.1080/15567265.2018.1519004.
- [30] Yamaguchi, S. Thermoelectric properties and figure of merit of a Te-doped InSb bulk single crystal / S. Yamaguchi, T. Matsumoto, J. Yamazaki, N. Kaiwa, A. Yamamoto // *Appl. Phys. Lett.* – 2005. – Vol. 87. – P. 201902. doi: 10.1063/1.2130390.
- [31] Kim, C.-E. Thermoelectric properties of Zn-doped GaSb / C.-E. Kim, K. Kurosaki, H. Muta, Y. Ohishi, S. Yamanaka // *J. Appl. Phys.* – 2012. – Vol. 111. – P. 043704. doi: 10.1063/1.3678012.
- [32] Sidharth, D. Enhanced thermoelectric performance of band structure engineered  $\text{GeSe}_{1-x}\text{Te}_x$  samples / D. Sidharth, AS. Alagar Nedunchezian, R. Akilan // *Sustainable Energy Fuel*. – 2021. – Vol. 6. – P. 1734-1746. doi: 10.1039/D0SE01788D.
- [33] Yanzhong, P. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics / P. Yanzhong, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G. Jeffrey Snyder // *Nature*. – 2011. – Vol. 473. – P. 66–69. doi: 10.1038/nature09996.
- [34] Sklyarchuk, V. Thermophysical properties of liquid ternary chalcogenides / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk // *High Temperatures - High Pressures*. – 2002. – Vol. 34. – P. 29 – 34. doi: 10.1068/htwu4.
- [35] Sklyarchuk, V. Nonmetal-metal transition in liquid Cu-based alloys / V. Sklyarchuk, Yu. Plevachuk // *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. – 2001. – Vol. 215, № 1. – P. 103-109.

- [36] Villars, P. Structure types. Part 6: Space Groups (166) R-3m – (160) R3M CuAsSe<sub>2</sub> / P. Villars, K. Cenzual, J. Daams; Landolt-Bornstein. – NY. – 2008. – 504 p.
- [37] Гаджиев, Г.Г. Теплопроводность сложных полупроводниковых соединений  $A^IVB^VC^{VI}_2$  в твердом и жидком состоянии / Г. Г. Гаджиев, Я. Б. Магомедов, Ш. М. Исмаилов // ТВТ. – 1970. – Т. 8, № 1. – С. 213–215.
- [38] Федоров, В.И. Исследование теплопроводности жидких полупроводников / В. И. Федоров, Л.С. Стыльбанс // Теплофизика высоких температур. – 1967. – Т. 5, № 2. – С. 232–238.
- [39] Sidharth, D Thermoelectric performance of multiphase GeSe-CuSe composites prepared by hydrogen decrepitation method / D Sidharth, AS. Alagar Nedunchezian, R. Rajkumar // Int J Energy Res. – 2022. – P. 1-10. doi: 10.1002/er.8413.
- [40] Goldsmid, H.J. Estimation of the thermal band gap of a semiconductor from Seebeck measurements / H.J. Goldsmid, J.W. Sharp // J Electron Mater. – 1999. – Vol. 28. – P. 869-872. doi: 10.1007/s11664-999-0211-y.
- [41] Мельникова Н.В. Электронная и ионная проводимость CuGeAsS<sub>3</sub> и CuGeAsSe<sub>3</sub>: Дисс. на соиск. уч. ст. канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Н.В. Мельникова. Екатеринбург, 1993. – 229 с.
- [42] Kheifets, O.L. Electric properties of Cu-Ag-Ge-As-Se ionic conductors at high pressures / O. L. Kheifets, A. L. Filippov, N. V. Melnikova, A. N. Babushkin // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2012. – Vol. 76, № 3. – P. 385-388.
- [43] Мельникова, Н.В. Кристаллическая структура соединений  $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$  / Н.В. Мельникова, Л.Я. Кобелев, В.Б. Злоказов // Письма в ЖТФ. – 1995. – Т. 21, Вып. 1. – С. 9-13.
- [44] Секушин, Н. А. Свойства диффузионных импедансов Варбурга и Геришера в области низких частот // Изв. Коми научного центра УрО РАН. – 2010. – Т. 4, № 4. – С. 22-26.
- [45] Boukamp, B. A. M. Interpretation of the Gerischer impedance in solid state ionics / B. A. Boukamp, H. J. Bouwmeester // Solid State Ionics. – 2003. – Vol. 157. – P. 29–33.
- [46] Boukamp, B. A. SOFC-anodes, proof for a finite-length type Gerischer impedance? / B. A. Boukamp, M. Verbraeken, D. H. A. Blank, P. Holtappels // Solid State Ionics. – 2006. – Vol. 177. – P. 2539–2541.
- [47] Irvin, J. T. S. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy / J. T. S. Irvin, D. C. Sinclair, A. R. West // Advanced Materials. – 1990. – Vol. 2, № 3. – P. 132–138.

- [48] Fonesca, F.C. Grain-sized influence on the phase transition of  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_9\text{WO}_{69}$ : a X-ray diffraction and impedance spectroscopy study / F. C. Fonseca, M. C. Steil, R. N. Vannier // *Solid State Ionics*. – 2001. – Vol. 140. – P. 161–171.
- [49] Barsoukov, E. Impedance spectroscopy. Theory, experiment, and applications. Second edition / John Wiley & Sons, Inc. – New Jersey. – 2004. – 606 p.
- [50] Berman, R. Thermal conduction in solids / Clarendon Press. – Oxford. – 1976. – 286 p.
- [51] Levi, B. G. Simple compound manifests record-high thermoelectric performance / B.G. Levi // *Phys. Today*. – 2014. – Vol. 67. – P.14–16.
- [52] Термоэлектричество в полупроводниках // Ozlib.ru: портал студенческих и научных материалов. URL: [https://ozlib.com/854952/fizika/termoelectrichestvo\\_poluprovodnikah](https://ozlib.com/854952/fizika/termoelectrichestvo_poluprovodnikah) (дата обращения: 01.09.2022).
- [53] Pei, Y. Convergence of electronic bands for high performance bulk thermoelectrics / Y. Pei, X. Shi, A. LaLonde, H. Wang, L. Chen, G. J. Snyder // *Nature*. – 2011. – Vol. 473. – P. 66–69. doi: 10.1038/nature09996.
- [54] Bell, L.E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems L.E. Bell // *Science*. – 2008. – Vol. 321, Iss. 5895. – P. 1457-1461. doi: 10.1126/science.1158899.
- [55] Garg, J. Minimum thermal conductivity in superlattices: A firstprinciples formalism / J. Garg, G. Chen // *Phys. Rev. B*. – 2013. – Vol. 87. – P. 140302. doi: 10.1103/PhysRevB.87.140302.
- [56] Hinsche, N. F. Thermoelectric transport in  $\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{Sb}_2\text{Te}_3$  superlattices. / N.F. Hinsche, B. Yu. Yavorsky, M. Gradhand, M. Czerner // *Phys. Rev. B*. – 2012. – V. 86. – P. 085323. doi: 10.1103/PhysRevB.86.085323.
- [57] Zaikova, V.E. Electrical properties of polycrystalline materials from the system Cu-As-Ge-Se under high pressure condition / V.E. Zaikova, N.V. Melnikova, A.V. Tebenkov, A.A. Mirzorakhimov, O.P. Shchetnikov, A.N. Babushkin, G.V. Sukhanova. // *J. Phys. Conf. Ser.* – 2017. – Vol. 917, № 8. – P. 082009. doi: 10.1088/1742-6596/917/8/082009.
- [58] Мельникова, Н. В. Барическая зависимость термоэдс аморфных халькогенидов меди / Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин, О.В. Савина // *ФТВД*. – 2009. – Т. 19, № 1. – С. 63-68.
- [59] Хейфец, О.Л. Электрические свойства ионных проводников системы Cu–Ag–Ge–As–Se при высоких давлениях / О. Л. Хейфец, А. Л. Филиппов, Н. В. Мельникова, А. Н. Бабушкин // *Известия РАН. Серия Физическая*. – 2012. – Т. 76, № 3. – С. 437–440.
- [60] Champness, C.H. Anomalous Inductive Effect in Selenium Schottky Diodes / C.H. Champness, W.R. Clark // *Appl. Phys. Lett.* – 1990. – Vol. 56. – P. 1104–1106.

- [61] Ershov, M. Negative Capacitance Effect in Semiconductor Devices / M. Ershov, H.C. Liu, L. Li, M. Buchanan, Z.R. Wasilewski, A.K. Jonscher // *IEEE Trans. Electron Devices*. – 1998. – Vol. 45, № 10. – P. 2196–2206.
- [62] Yin, Q. Mathematical Models for Time-Dependent Impedance of Passive Electrodes / Q. Yin, G. H. Kelsall, D. J. Vaughan, N. P. Brandon // *Journal of The Electrochemical Society*. – 2001. – Vol. 148, № 3. – P. A200-A208.
- [63] Поклонский, Н.А. Взаимодействие излучений с твердым телом / Н.А. Поклонский, Н.И. Горбанчук, С.В. Шпаковский. // *Материалы V Международной конференции*. Минск, - 2003. С. 288.
- [64] Поклонский, Н.А. Физикохимия элементов и систем с низкоразмерным структурированием / Н.А. Поклонский, Н.И. Горбанчук, С.В. Шпаковский, С.Б. Ластовский // *Низкоразмерные системы – 2: получение, диагностика, применение новых материалов и структур*. Сб. науч. работ. Минск, - 2003. – С. 104.
- [65] Гибадатов, И. Ю. Индуктивный импеданс в гетероструктурах металл-халькогенидный стеклообразный полупроводник-кристаллический полупроводник / И.Ю. Гибадатов, А.С. Глебов // *Письма ЖТФ*. – 1990. – Т. 16, Вып. 1. – С. 22-25.
- [66] Dyre, J.C. Universality of ac condition in disordered solids / J.C. Dyre, T.B. Schoder // *Rev. Mod. Phys.* – 2000. – Vol. 72, № 3. – P. 873–892. doi: 10.1103/RevModPhys.72.873.
- [67] Saha, S. Low-temperature scaling behavior of  $\text{BaFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_3$  / S. Saha, T.P. Sinha // *Phys. Rev. B*. – 2002. – Vol. 65. – P. 134103-1–34103-7. doi: 10.1103/PhysRevB.65.134103.
- [68] Богатин, А.С. Влияние сквозной проводимости на определение характеристик процессов релаксационной поляризации / А.С. Богатин, И.В. Лисица, С.А. Богатина // *Письма в ЖТФ*. – 2002. – Т. 28, Вып. 18. – С. 61–66.
- [69] Поклонский, Н. А. Индуктивный импеданс кремниевых диодов, облученных высокоэнергетическими ионами ксенона / Н. А. Поклонский // *Взаимодействие излучений с твердым телом: материалы 8-й Междунар. конф.* Минск, – 2009. – С. 196.
- [70] Brandstätter, H. Myth and reality about the origin of inductive loops in impedance spectra of lithium-ion electrodes — a critical experimental approach / H. Brandstätter, I. Hanzu, M. Wilkening // *Electrochim. Acta*. – 2016. – Vol. 207. – P. 218–223.
- [71] Roy, S.K. Interpretation of low-frequency inductive loops in PEM fuel cells / S.K. Roy, M.E. Orazem, B. Tribollet // *J. Electrochem. Soc.* – 2007. – Vol. 154, № 12. – P. B1378.
- [72] Bisquert, J. Negative capacitance caused by electron injection through interfacial states in organic light-emitting diodes / J. Bisquert, G. Garcia-Belmonte, Á. Pitarch, H.J. Bolink // *Chem. Phys. Lett.* – 2006. – Vol. 422. – P. 184–191.

- [73] Taibl, S. Impedance spectra of Fe-doped SrTiO<sub>3</sub> thin films upon bias voltage: inductive loops as a trace of ion motion / S. Taibl, G. Fafilek, J. Fleig // *Nanoscale*. – 2016. – Vol. 8, №29. – P. 13954–13966.
- [74] Пенин, Н.А. Отрицательная емкость в полупроводниковых структурах / Н.А. Пенин // *Физика и техника полупроводников*. – 1998. – Т. 30, № 4. – С. 626–634.
- [75] Nguen, N.M. Si IC-compatible inductors and LC passive filter / N.M. Nguen, R.G. Meyer // *IEEE j. Solid State Circuits*. – 1990. – V. 25, № 4. – P. 1028–1031. doi: 10.1109/4.58301.
- [76] Widjaja, A. Method for Fabrication Thin Film Structures with Negative Inductance / A. Widjaja, A. Sarangan. Case №: UD-488. US-Patent Pending; Publication № 20090261936. Inventor: Agus-Widjaja, et. al.
- [77] Ильинский, А.В. Электрические и оптические явления в диоксиде ванадия вблизи фазового перехода полупроводник -металл / А.В. Ильинский, В.А. Климов, С.Д. Ханин, Е.Б. Шадрин // *Известия РГПУ им. А. И. Герцена*. – 2006. – № 15. – С. 100-120.
- [78] Lewis, A.J. Conductivity and thermoelectric power of amorphous germanium and amorphous silicon / A.J. Lewis // *Physical review B*. – 1976. – Vol. 13, № 6. – P. 2565-2575. doi: 10.1103/PhysRevB.13.2565.
- [79] Гриднев, С.А. Перспективные термоэлектрические материалы / С.А. Гриднев, Ю.Е. Калинин, В.А. Макагонов, А.С. Шуваев // *Альтернативная энергетика и экология*. – 2013. – Т. 1, Вып. 2. – С. 117-125.
- [80] Панин, Ю.В. Термоэлектрический материал на основе халькогенидов висмута п-типа проводимости с наноразмерной оксидной фазой / Ю.В. Панин, Ю.Е. Калинин // *Вестник Воронежского государственного технического университета*. – 2018. – Т. 14, № 6. – С. 163-169.
- [81] Шевельков, А.В. Химические аспекты создания термоэлектрических материалов / А.В. Шевельков // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77, № 1. – С. 3-21.
- [82] Rowe, M.D. CRC Handbook of Thermoelectrics / M. D. Rowe— 1st Edition. — FL: CRC Press, 1995. — 720 p.
- [83] Thermoelectrics Basic Principles and New Materials Developments / Nolas, S. G, Sharp [et al.]. — NY: Springer Science & Business Media, 2001. — 293 p.
- [84] Rosi F.D. Semiconductor materials for thermoelectric power generation up to 700 °C / F.D Rosi, J.P. Dismukes, E.F. Hockings // *Electrical Engineering*. – 1960. – Vol. 79, № 6. – P. 450-459.
- [85] Ragimov, S.S. Transport properties of (AgSbTe<sub>2</sub>)<sub>0,7</sub>(PbTe)<sub>0,3</sub> / S.S. Ragimov, M.A. Musaev, N.N. Hashimova // *Low Temp. Phys.* – 2022. –Vol. 48. – P. 787-790. doi: 10.1063/10.0014020.

- [86] Измайлов С.В. Курс электродинамики. Учебник для физико-математических факультетов педагогических институтов. - Москва, Государственное учебно-педагогическое издательство министерства просвещения РСФСР, 1962. - 439 с.
- [87] Tailoring phononic, electronic, and thermoelectric properties of orthorhombic GeSe through hydrostatic pressure / K. Yuan, Zh. Sun, X. Zhang // *Scientific Reports*. – 2019. – Vol. 9, № 1. – P. 9490. doi:10.1038/s41598-019-45949-8
- [88] Щетников, О.П. Теплопроводность и термоэдс соединений системы Cu-Ge-As-Se / О.П. Щетников, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин, В. М. Кисеев // *Журнал технической физики*. – 2020. – Т. 91, Вып. 1. – С. 46-57. doi: 10.21883/JTF.2021.01.50271.156-20.
- [89] Щетников, О.П. Влияние температуры на электрофизические свойства материалов системы Cu-Ge-As-Se / О.П. Щетников, Н.В. Мельникова, А.А. Мирзорахимов // *Физическое образование в ВУЗах*. – 2018. – Т. 24. – С. 122-125.
- [90] Effect of temperature on the formation of dynamic magnetic domains in ferrite-garnet films / O.P. Shchetnikov, L.Y. Agafonov, D.S. Mekhonoshin, L.A. Pamyatnikh // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics series*. – 2014. – Vol. 78, № 9. – P. 950-953. doi: 10.3103/S1062873814090263.
- [91] Колосов, В.Ю. Образование аморфных островков в тонких вакуумных конденсатах сурьмы / В.Ю. Колосов, О.П. Щетников, А.А. Юшков // *Сборник трудов X Международной конференции «Аморфные и монокристаллические полупроводники»*. Санкт-Петербург, - 2016. – С. 105.
- [92] ПЭМ аморфных наностроек Sb, Sb@Se в вакуумно осаждаемых градиентных пленках / В.Ю. Колосов, А.А. Юшков, О.П. Щетников, С.М. Кандышев // *Сборник тезисов конференции «GlasSP2017»*. Санкт-Петербург, - 2017. – С. 158.
- [93] Щетников, О.П. Влияние повышенных температур на термоэлектрическую добротность перспективных полупроводниковых материалов / О.П. Щетников // *Материалы двенадцатой межрегиональной отраслевой научно-технической конференции «Люльевские чтения»*. Челябинск, – 2020. – С. 184-185.
- [94] Shchetnikov, O.P., Melnikova N.V., Sukhanova G.V. High-pressure influence on thermoelectricity of multicomponent polycrystalline materials Cu-Ge-As-Se system / O.P. Shchetnikov, N.V. Melnikova, G.V. Sukhanova // *Book of abstract. Elbrus*, – 2019. – P. 231.
- [95] Влияние температуры на электрофизические свойства  $Cu_4As_2S_5$  / О.П. Щетников, Н.В. Мельникова, А.А. Мирзорахимов, Ю.А. Деева // *Двадцать пятая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКФС-25*. Севастополь, – 2019. – С. 147-148.

- [96] Щетников, О.П. Влияние температуры на коэффициент Зеебека полупроводниковых материалов  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  / О.П. Щетников, Н.В. Мельникова, А.А. Мирзорахимов // Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы». Санкт-Петербург, – 2018. – С. 350.
- [97] Щетников, О.П. Влияние температуры на величину термо-ЭДС в полупроводниках  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  / О.П. Щетников, Н.В. Мельникова, А.А. Мирзорахимов // 19 международный симпозиум «Порядок, беспорядок и свойства оксидов». Ростов-на-Дону, – 2016. – С. 269-271.
- [98] Щетников, О.П. Тепло- и электроперенос в системе Cu-Ge-As-Se / О.П. Щетников, Н.В. Мельникова, А.Н. Бабушкин // Труды первого международного междисциплинарного научного конгресса «Фазовые переходы и новые материалы». Ростов-на-Дону, - 2020. – С. 315-318.