

Міністерство освіти і науки України
ДВНЗ «Ужгородський національний університет»



Серія
Фізика

Series
Physics

Випуск
Issue **47**

2020

Журнал засновано у 1997 році та видається за рішенням
Редакційно-видавничої ради Ужгородського національного
університету

Ужгород – 2020

Ministry of Education and Science of Ukraine
State University «Uzhhorod National University»



Серія
Фізика

Series
Physics

Випуск
Issue **47**

2020

The journal was founded in 1997 and is published by
the Publishing Council of Uzhhorod National University

Uzhhorod – 2020

DOI: 10.24144/2415-8038.2020.47

УДК 53 (08)

Засновником журналу «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика» є ДВНЗ «Ужгородський національний університет», фізичний факультет та Закарпатське фізичне товариство

Журнал включено в Перелік наукових фахових видань України.

Категорія: Б. Науки: фізико-математичні. Спеціальності: 104 – Фізика та астрономія, 105 – Прикладна фізика та наноматеріали (Наказ МОН від 11.07.2019 № 975)

Редакційна колегія:

Професор, д.ф.-м.н. В. Різак (головний редактор), професор, д.ф.-м.н. П. Пуга (заступник головного редактора), доцент, к.ф.-м.н. Н. Попович (відповідальний секретар), професор, д.ф.-м.н., член-кор. НАН України Ю. Височанський, професори, д.ф.-м.н. В. Лазур, І. Небола, О. Сливка, І. Студеняк, І. Шафраньош, доценти, к.ф.-м.н. П. Гуранич, М. Карбованець (Ужгородський національний університет), професор, д.ф.-м.н., академік НАН України О. Шпеник (ІЕФ НАН України, м. Ужгород), професори, д.ф.-м.н. Ю. Баніс (Вільнюський університет), М. Зубек (Політехнічний університет, Гданськ, Польща), П. Копчанський (Інститут експериментальної фізики Словацької АН, м. Кошіце), О. Фегер (Інститут фізики, Кошіцький університет ім. Шафарика, Словаччина), В. Матолін (Карлів університет у Празі, Чехія), М. Краньчен (Університет Норд, Вараджін, Хорватія), А. Олега (Університет країни Басків, м.Більбао, Іспанія), к.ф.-м.н. М. Вереш (Інститут фізики твердого тіла і оптики Вігнеровського фізичного дослідного центру Угорської академії наук, м. Будапешт), М. Гайфулін (Університет Лафборо, Велика Британія), Д. Орлов (Лундський університет, Швеція), Ю. Пігош (Токійський університет, Японія), В. Новосад (Аргонська національна лабораторія, США).

Відповідальний за випуск – к.ф.-м.н., доц. Попович Н.І.

Редакція – Буковецький В.І., Попович Н.І.

Тематика журналу «Науковий вісник Ужгородського університету. Серія Фізика» охоплює: *фізику конденсованих систем, ядерну фізику, атомну та молекулярну фізику, теорію поля та фізику елементарних частинок, астрофізику, фізичну електроніку, прикладну фізику, фізико-технологічні проблеми забезпечення інформаційної безпеки, міждисциплінарну фізику та суміжні галузі науки, техніки, історії фізики, хроніку, персоналії та бібліографію.*

Рекомендовано до друку Вченою Радою ДВНЗ «Ужгородський національний університет», протокол № 12 від 19 грудня 2019 р.

Адреса редакції:

Фізичний факультет УжНУ
вул. Волошина, 54, Ужгород, 88000
Тел. (факс): (03122) 3-20-24
e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com

Електронна версія: <http://fizyka-visnyk.uzhnu.edu.ua/>

Свідоцтво про державну реєстрацію друкованого засобу масової інформації Серія КВ № 7972, видане Державним комітетом телебачення і радіомовлення від 09.10.2003 року
ISSN: 2415-8038

DOI: 10.24144/2415-8038202047

УДК 53 (08)

The journal «Scientific Herald of Uzhhorod University. Series «Physics» is founded by Faculty of Physics, State University «Uzhhorod National University» and Transcarpathian Physical Society

The journal is included in the List of Scientific Professional Species of Ukraine.
Category: B. Branch of Sciences: Physics and Mathematics. Specialty: 104 – Physics and Astronomy,
105 – Applied Physics and Nanomaterials
(Order of the Ministry of Education and Science of Ukraine from July 11th, 2019 No. 975)

Editorial board:

Professor Vasyl Rizak (Editor-in-Chief), Professor P. Puha (Deputy Editor-in-Chief), Associate Professor N. Popovich (Executive Secretary), Professors Yu. Vysochanskyi , V. Lazur , I. Nebola , O. Slyvka , I. Studeniak , I. Shafranyosh , Associate Professor P. Guranich, M. Karbovanets (Uzhhorod National University), Academician of Ukrainian National Academy of Science, Professor O. Shpenyk, (Institute of Electron Physics of Ukrainian National Academy of Science, Uzhhorod), Professors J. Banys (Vilnius University), M. Zubek (Gdańsk University of Technology, Poland), P. Kopchans'kyi (Institute of Experimental Physics of Slovak Academy of Science, Košice), V. Matolin (Charles University, Prague, Czech Republic), A. Feher (Pavol Jozef Šafárik in Košice, Slovak Republic), A. Oleaga (University of the Basque Country (UPV/EHU), Bilbao, Spain), M. Kranjčec (University North, Varaždin, Croatia), Associate Professor M. Veres (Institute for Solid State Physics and Optics, Wigner Research Centre for Physics of the H.A.S., Budapest, Hungary), Dr. M. Gaifullin (Loughborough University, United Kingdom), Prof. D. Orlov (Lund University, Sweden), PhD Yu. Pihosh (The University of Tokyo, Japan), Senior Scientist V. Novosad (Argonne National Laboratory, USA).

Editorial notes by PhD N.I. Popovich

The journal «Scientific Herald of Uzhhorod University. Series «Physics» covers the topics:
condensed matter physics, nuclear physics, atomic and molecular physics, field theory and elementary-particle physics, astrophysics, physical electronics, applied physics, interdisciplinary physics and adjacent fields of physics, engineering, history of physics, chronicles, famous personalities and bibliography.

Recommended to publication by the Scientific Council of the SU «Uzhhorod National University», record No. 12 from December 19th 2019

The address of editorial board:

Faculty of Physics, Uzhhorod National University
Voloshyn Str. 54, Uzhhorod, 88000, Ukraine,
Phone. (fax): (03122) 3-20-24
e-mail: visnykuzhnufizyka@gmail.com

Electronic version: <http://fizyka-visnyk.uzhnu.edu.ua/>

Certificate of State Registration of Printed Mass Media, Series KV № 7972, issued by the State Committee of Radio and TV, November 9th, 2003
ISSN: 2415-8038

© SU «Uzhhorod National University», 2020

Зміст

<i>В.К. Кириленко, М.О. Дуркот, М.М. Поп, Р.П. Пісак, В.М. Рубіш</i> Дослідження халькогенідних матеріалів для пристроїв пам'яті з довільним доступом на базі фазових переходів	7
<i>І.О.Шендер, А.І. Погодін, С.М. Березнюк, М.Й. Філеп, О.П. Кохан, І.П.Студеняк</i> Вплив катіонного заміщення на електричну провідність суперіонної кераміки на основі мікрокристалічних порошків $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{Si}_5\text{I}$	21
<i>І.Й. Росола, О.І. Чобаль, Л.І. Макар, В.М. Рубіш, В.М. Різак</i> Спектральна залежність температурного приросту показника заломлення стеклової системи As-S	32
<i>М.Й. Філеп, А.І. Погодін, М.М. Лучинець, А.А. Козутич, Т.О. Малаховська, О.П. Кохан, М.Ю. Сабов, І.П.Студеняк</i> Термоелектричні параметри монокристалів зі структурою аргіродиту в системах $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{-Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{-Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$	44
<i>В. Бунда, С. Бунда, А. Фегер</i> Ріст, кристалічна структура та механізм фотопровідності монокристалів BiOCl	55
<i>Т.В. Ковалінська, І.А. Хомич, В.І. Сахно, Ю.В. Іванов, О.В. Мельниченко, В.В. Шлапацька</i> Радіаційні функціональні дослідження тонких полімерних плівок для кваліфікації на використання в критичному обладнанні ядерних об'єктів	63
<i>В.О. Боровик, І.І. Шафраньош, О.О. Боровик</i> Двоступенева автоіонізація атомів стронцію та барію при збудженні електронним ударом	74
<i>А.А. Малініна, І.І. Аксенюк, К.Б. Молнар</i> Оптичні характеристики газорозрядного випромінювача помаранчево-червоного спектрального діапазону	82
<i>В.С. Вукстич, Л.Г. Романова, Т.А. Снігурська, О.В. Снігурський</i> Дисоціативна іонізація молекули треоніну низькоенергетичними електронами	94
<i>Ш.Ш. Демеш, О.В. Васильєв, Е.Ю. Ремета</i> Опис процесу однократної іонізації складних молекул	103
<i>В.Ю. Шпенник, М.І. Шафраньош, Ш.Б. Молнар, О.О. Шпенник, Ю.Ю. Свида, М.І. Суховія, І.І. Шафраньош</i> Люмінесценція нуклеотидної основи гуаніну при різних способах збудження	112

Content

<i>V.K. Kyrylenko, M.O. Durkot, M.M. Pop, R.P. Pisak, V.M. Rubish</i> Research of chalcogenide materials for memory devices with random access based on phase transitions	7
<i>I.O. Shender, A.I. Pogodin, S.M. Bereznyuk, M.J. Filep, O.P. Kokhan, I.P. Studenyak</i> Influence of cation substitution on the electrical conductivity of superionic ceramics based on microcrystalline powders of $(\text{Cu}_{1-x}\text{Ag}_x)_7\text{SiS}_5\text{I}$	21
<i>I. Rosola, O. Chobal, L. Makar, V. Rubish, V. Rizak</i> Spectral dependence of temperature increment of refractive index of As–S glasses . . .	32
<i>M.J. Filep, A.I. Pogodin, M.M. Luchynets, A.A. Kohutysh, T.O. Malakhovska, O.P. Kokhan, M.Yu. Sabov, I.P. Studenyak</i> Thermoelectric parameters of single crystals with argyrodite structure in $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ and $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ systems	44
<i>V. Bunda, S. Bunda, A. Feher</i> Grown, crystal structure and mechanism of photoconductivity of BiOCl single crystals	55
<i>T.V. Kovalinska, I.A. Khomysh, V.I. Sakhno, Yu.V. Ivanov, A.V. Melnichenko, V.V. Shlapatskaya</i> Radiation functional studies of thin polymer films for the qualification on usage in critical equipment of nuclear objects	63
<i>V.O. Borovik, I.I. Shafranyosh, O.O. Borovik</i> Two-step autoionization of strontium and barium atoms excited by electron impact . . .	74
<i>A.O. Malinina, I.I. Aksenyuk, K.B. Molnar</i> Optical characteristics of a gas discharge radiator of orange-red spectral range	82
<i>V.S. Vukstich, L.G. Romanova, T.A. Snegurskaya, A.V. Snegursky</i> Dissociative ionization of threonine molecule by low-energy electrons	94
<i>Sh.Sh. Demes, O.V. Vasyliev, E.U. Remeta</i> Description of one-time ionization process of complex molecules	103
<i>V. Shpenyk, M. Shafranyosh, Sh. Molnar, O. Shpenyk, Yu. Svyda, M. Sukhoviia, I. Shafranyosh</i> Luminescence of guanine molecules caused by different methods	112

УДК 537.322 +548.5+546.55/.59 ++ 546.221 +546.141+ 546.15
 PACS 72.20.Pa, 81.10.Fq, 61.43.-j
 DOI 10.24144/2415-8038.2020.47.44-54

М.Й. Філеп, А.І. Погодін, М.М. Лучинець, А.А. Когутич, Т.О. Малаховська,
 О.П. Кохан, М.Ю. Сабов, І.П. Студеняк

Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна,
 e-mail: studenyak@dr.com

ТЕРМОЕЛЕКТРИЧНІ ПАРАМЕТРИ МОНОКРИСТАЛІВ ЗІ СТРУКТУРОЮ АРГІРОДИТУ В СИСТЕМАХ $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ ТА $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Монокристали твердих розчинів в системах $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ вирощені методом спрямованої кристалізації з розплаву. Термоелектричні параметри твердих розчинів $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ та $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ досліджувалися в інтервалі температур 293–383 К. Проаналізовано концентраційну поведінку коефіцієнта Зеєбека, а також вивчено вплив гетеровалентного заміщення на зміну його величини в монокристалах твердих розчинів $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ та $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$. Проведено порівняння величини коефіцієнта Зеєбека для бінарних халькогенідів купруму та досліджуваних купрумвмісних аргіродитів.

Ключові слова: аргіродити, тверді розчини, коефіцієнт Зеєбека, концентраційна залежність.

Вступ

Термоелектричні матеріали дають змогу прямого перетворення теплової енергії у електричну, що відкриває можливості для рекуперації надлишкового тепла у корисну електроенергію [1–3]. Технології на основі термоелектричних матеріалів набувають усе більшого поширення, оскільки здатні заощаджувати енергоносії та зменшити кількість викидів CO_2 . Однак, не дивлячись на їхні переваги, широке використання термоелектричних елементів обмежене низькою ефективністю процесу перетворення енергії.

Саме тому основою сучасних досліджень термоелектричних матеріалів є покращення властивостей існуючих матеріалів та пошук нових систем, для отримання максимально можливої ефективності елементів. Перспективними у плані застосування у ролі термоелектриків є фази сімейства аргіродиту $A^{m+}_{(12-n/m)}B^{n+}Q^{2-}_{6-y}X^-_y$. Тернарні представники утворюються на основі двох типів катіонів (однорядні (Cu^+ , Ag^+ , лужні

метали та багатозарядні (B^{3+} , V^{4+} , V^{5+}) та халькогену Q^{2-} [4, 5]. Заміна одного з атомів халькогену та галоген X^- приводить до формування тетраєдричних представників. Тетраєдрично координовані аніонами Q^{2-} та X^- багатозарядні катіони утворюють жорсткий аніонний каркас.

Однорядні катіони статистично заповнюють позиції, які розміщуються в середині тетраєдрів та характеризуються високою рухливістю. Значна неупорядкованість катіонної підгратки спричиняє високу «рідиноподібну» рухливість іонів [6–8], за рахунок чого фази структури аргіродиту відносяться до класичних суперіонних сполук [9–15].

Структурне розупорядкування A^{m+} катіонної підгратки та її «рідиноподібна» поведінка є визначальним фактором низької фонної теплопровідності даних фаз. Експериментальні дослідження вказують на аномально низькі значення загальної теплопровідності, які знаходяться у діапазоні 0.3–0.4 W/m/K (300–600K) для Cu_7PSe_6 [16, 17], 0.26

– 0.55 W/m/K (300 K, 335K) для Ag_9GaSe_6 [18, 19], 0.45 W/m/K (398K) Ag_8SnSe_6 [20], 0.3 W/m/K (300K) Cu_8GeSe_6 [21]. Поєднання низької теплопровідності та переважання електронної складової провідності [17] визначає належність сполук сімейства аргіродиту до перспективних термоелектричних матеріалів.

Першою фазою сімейства аргіродиту, для якої були представлені термоелектричні властивості, є Cu_7PSe_6 [6]. Це зумовило активні дослідження селеновмісних сполук структури аргіродиту: $\text{Cu}(\text{Ag})_8\text{GeSe}_6$ [21, 22], Ag_9GaSe_6 [18, 19], Cu_7PSe_6 [16, 17]. Крім того проводяться дослідження щодо вивчення заміщення $\text{S}^{-2} \leftrightarrow \text{Se}^{-2}$ [17], $\text{S}^{-2} \leftrightarrow \text{Te}^{-2}$ [23] в межах аніонного каркасу структури аргіродиту.

Метою даної роботи є дослідження температурних залежностей коефіцієнту Зеєбека для монокристалів твердих розчинів суперіонних провідників $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ та $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$, а також вивчення особливостей його концентраційної поведінки, викликаной гетеровалентним заміщенням в аніонній підґратці.

Методика експерименту

Синтез сполук Cu_7PS_6 , $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та твердих розчинів на їх основі проводився у вакуумованих кварцевих ампулах прямим однотемпературним методом з елементарних компонентів Cu (99.999%), P (99.9999%), S (99.99995%) та попередньо синтезованих бінарних CuBr та CuI , взятих у стехіометричних співвідношеннях. Бінарні CuBr та CuI було синтезовано у вакуумованих кварцевих ампулах двоштемпературним методом з елементарних компонентів Cu (99.999%), Br_2 (99.99%), I_2 (99.9999%), взятих у стехіометричних співвідношеннях, та додатково очищено методами вакуумної дистиляції (CuBr) та спрямованої кристалізації з розплаву (CuI). Вирощування монокристалів як Cu_7PS_6 , $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, так і твердих розчинів на їх основі $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x=0.05; 0.15; 0.2; 0.5; 0.75; 0.9$) [24] та $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ ($x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.5; 0.75; 0.9$) [25] проводилося методом спрямованої кристаліза-

ції з розплаву. Експериментальні дані для ідентифікації та рентгеноструктурних досліджень (встановлення механізмів утворення твердих розчинів) були одержані за допомогою дифрактометра ДРОН 4–07 (Ni-фільтр CuK_α – випромінювання, $10 \leq 2\theta \leq 80^\circ$, крок сканування 0.02° , експозиція 1с).

Слід зазначити, що сполуки Cu_7PS_6 , $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ кристалізуються у кубічній комірниці (P2₁3 для Cu_7PS_6 [26], F-43m для $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, число формульних одиниць Z=4). Тому в системах Cu_7PS_6 – $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ [24, 27, 28] та Cu_7PS_6 – $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ [25] було встановлено утворення граничних твердих розчинів як на основі Cu_7PS_6 , так і на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ (рис. 1). Утворення твердих розчинів відбувається внаслідок гетеровалентного заміщення у структурі аргіродиту з компенсацією заряду за схемою $\text{Cu}^+ + \text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{Br(I)}^- + \square$ [24, 25].

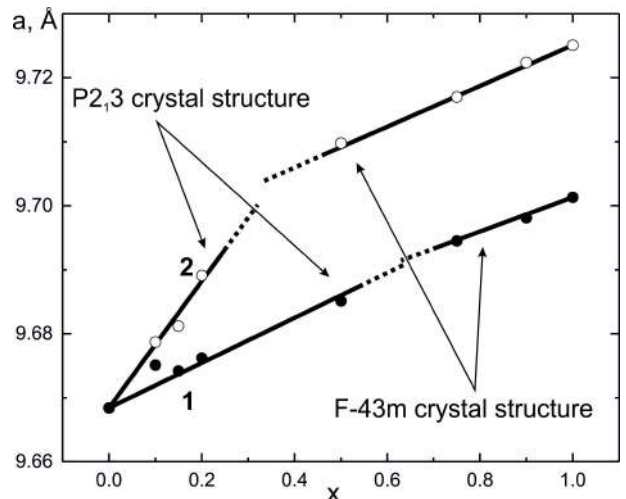


Рис. 1: Концентраційні залежності параметрів ґратки для суперіонних систем Cu_7PS_6 – $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (1) та Cu_7PS_6 – $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (2).

Дослідження температурних залежностей коефіцієнта Зеєбека проводилися в інтервалі 293–383 K при температурному градієнті, який не перевищував 5 K, з незалежним контролем температур (± 0.15 K) на паралельних сторонах зразка та швидкістю нагріву, яка складала 30 K/год. Вимірювання виконувалися на спеціально підготовлених монокристалічних зразках з попередньо нанесеними контактами (Au). Температурні залежності коефіцієнта Зеєбека для індивідуальних сполук Cu_7PS_6 , $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ та твердих розчинів на їх основі були одержані в ре-

жимі нагріву.

Результати та їх обговорення

Ефективність перетворення енергії, а відтак і ефективність термоелектричного матеріалу можна оцінити за параметром термоелектричної добротності $ZT = \alpha^2 \times \sigma \times T / \kappa$ [2, 3, 29, 30]. Величина ZT є прямо пропорційною до коефіцієнта Зеебека (α), електропровідності (σ) та абсолютної температури (T) і обернено пропорційною до загальної теплопровідності (κ), що є сумою електронної (κ_{el}) та фононної (κ_{lat}) складових. Оскільки величини α , σ та κ_{el} є взаємопов'язаними (α та σ пов'язані між собою обернено пропорційно, а σ та κ_{el} – прямо пропорційно [31]), то зміна одного з них часто негативно впливає на інші. Підвищення ZT може бути отримане при виконанні двох умов: високі значення термоелектричної потужності $\alpha^2 \sigma$ (електронна складова) та низькі значення теплопровідності κ (фононна складова). Дані умови реалізуються у сполуках, що відповідають концепції «фононна рідина – електронний кристал», що є продовженням теорії Слека [32]. Концепція «фононна рідина – електронний кристал» реалізується за рахунок одночасного співіснування жорсткого ковалентного каркасу (забезпечує високу електричну провідність) та розупорядкованих іонів, які поводять себе як рідина (забезпечують низьку теплопровідність) [33, 34]. Це дає можливість незалежної оптимізації обох складових: як електронної $\alpha^2 \sigma$, так і фононної κ_{lat} .

Розглянемо результати температурно-концентраційних досліджень одного з термоелектричних параметрів, від якого залежить величина термоелектричної добротності, а саме коефіцієнта Зеебека, для потенційних термоелектриків, якими є монокристали твердих розчинів в системах $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$. Встановлено, що для всіх монокристалів суперіонних систем $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (рис. 2) та $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (рис. 3) значення коефіцієнта Зеебека у всьому досліджуваному температурно-діапазоні є від'ємними, що свідчить про електронний тип провідності (n -тип).

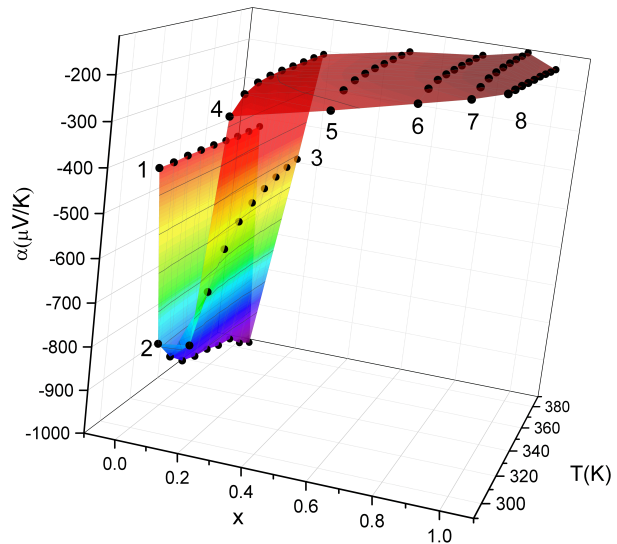


Рис. 2: Температурно-концентраційні залежності коефіцієнта Зеебека для монокристалів твердих розчинів $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ з різними значеннями x : 0 (1); 0.05 (2); 0.15 (3); 0.2 (4); 0.5 (5); 0.75 (6); 0.9 (7); 1 (8).

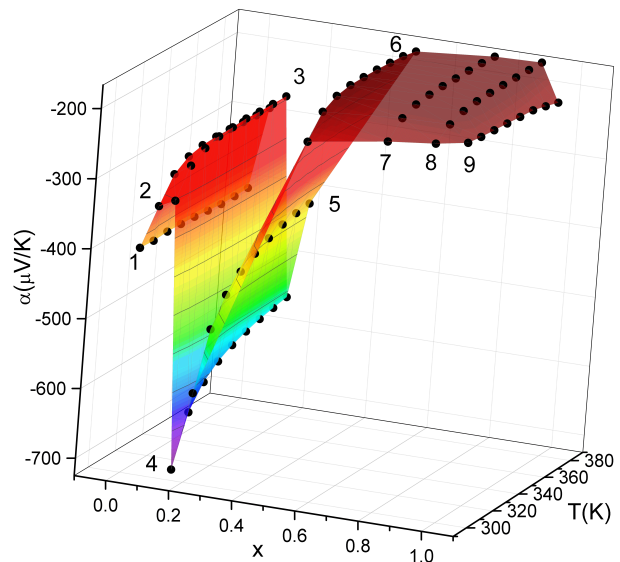


Рис. 3: Температурно-концентраційні залежності коефіцієнта Зеебека для монокристалів твердих розчинів $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ з різними значеннями x : 0 (1); 0.05 (2); 0.1 (3); 0.15 (4); 0.2 (5); 0.5 (6); 0.75 (7); 0.9 (8); 1 (9).

У системі $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ з підвищенням температури в інтервалі 293–383 К абсолютні значення коефіцієнта Зеебека монотонно збільшуються для індивідуальних сполук Cu_7PS_6 (на 1%), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (на 10%) та твердого розчину $x=0.05$ (на 24%). Для складів $x=0.05$; 0.15; 0.2; 0.5; 0.75 та 0.9 абсолютні значення коефіцієнта Зеебека зменшуються в середньому на 22% (рис. 2). У системі $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ з підвищенням темпера-

тури в інтервалі 293–383 К абсолютні значення коефіцієнта Зеебека монотонно збільшуються лише для індивідуальних сполук Cu_7PS_6 (на 1%), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (на 11%), а у випадку твердих розчинів вони зменшуються в середньому на 19% (рис. 3).

Розглянемо більш детально концентраційні зміни коефіцієнта Зеебека, які зображені на рис. 4.

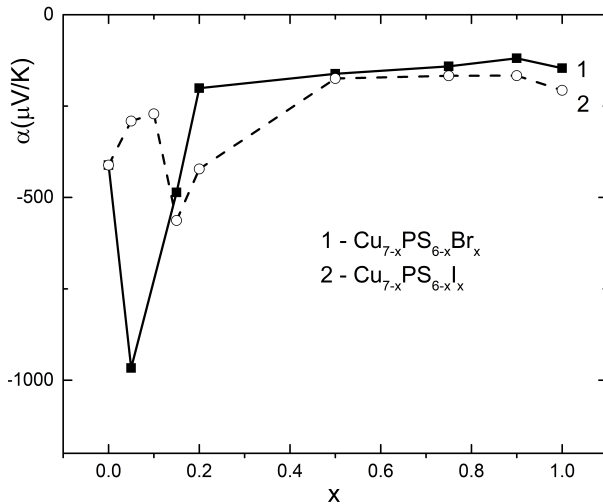


Рис. 4: Концентраційні залежності коефіцієнта Зеебека при температурі 373 К для монокристалів твердих розчинів $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ та $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$.

Для монокристалів $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ (рис. 4) при гетеровалентному заміщенні $\text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{Br}^-$ коефіцієнт Зеебека різко зменшується від значення $-411.7 \mu\text{V/K}$ для Cu_7PS_6 , зазнає мінімуму при $x=0.05$ ($-966.8 \mu\text{V/K}$), потім зростає і при $x \geq 0.2$ виходить на насичення і досягає максимуму при $x=0.9$ ($-119.1 \mu\text{V/K}$). Значення коефіцієнта Зеебека для монокристала $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ складає $-146.2 \mu\text{V/K}$. При гетеровалентному заміщенні $\text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{I}^-$ для монокристалів твердих розчинів $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ (рис.4) на початковому етапі спостерігається зростання значення коефіцієнта Зеебека, яке для $x=0.1$ набуває значення $-271.2 \mu\text{V/K}$, потім воно різко зменшується і досягає мінімуму при $x=0.15$ ($-563.2 \mu\text{V/K}$). Подальше збільшення вмісту йоду в твердих розчинах $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ приводить до збільшення коефіцієнта Зеебека та виходу його на насичення. Максимальне значення коефіцієнта Зеебека в системі $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ складає $-166.7 \mu\text{V/K}$ для $\text{Cu}_{6.1}\text{PS}_{5.1}\text{I}_{0.9}$, тоді як для монокристала

$\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ воно зменшується до $-146.2 \mu\text{V/K}$ (рис. 4).

Варто відзначити, що аномальна поведінка концентраційної залежності коефіцієнта Зеебека у досліджуваних системах в обох випадках спостерігається для твердих розчинів, що кристалізуються у кубічній комірці P2_13 . Для твердих розчинів, що кристалізуються у кубічній комірці F-43m , концентраційна залежність коефіцієнта Зеебека є монотонною (рис. 4).

На рис. 5 наведено результати порівняльного аналізу значень коефіцієнта Зеебека для досліджуваних матеріалів та класичних бінарних халькогенідів купруму: Cu_2Se [35] та Cu_2S [36], які відносяться до високотемпературних термоелектриків ($ZT \sim 1.7$ при 973 К для Cu_2Se [35]; $ZT \sim 0.3$ при 673 К для Cu_2S [36]) та купрумвмісних халькогенідів структури аргіродиту: Cu_7PSe_6 [6], Cu_8GeSe_6 [21] та $\text{Cu}_8\text{GeSe}_4\text{Te}_2$ [23].

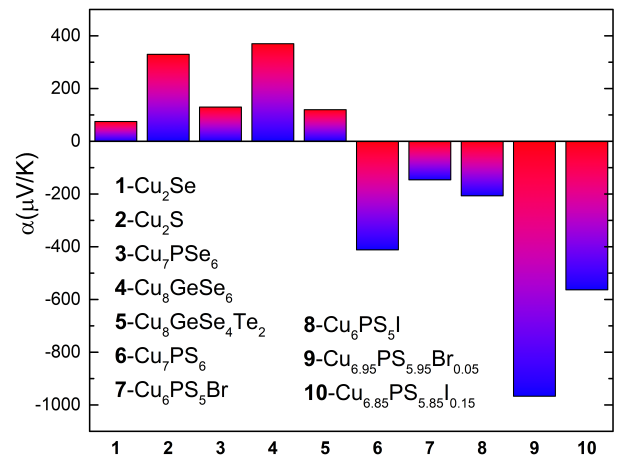


Рис. 5: Значення коефіцієнта Зеебека для бінарних і тернарних халькогенідів купруму та досліджуваних монокристалів систем $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ і $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ при температурі 373 К.

Як видно з рис. 5, бінарні халькогеніди купруму та купрумвмісні аргіродити характеризуються додатними значеннями коефіцієнта Зеебека. Порівняння абсолютних значень коефіцієнта Зеебека для досліджуваних монокристалів систем $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ вказує на те, що вони є співрозмірними або вищими за значеннями, ніж відомі для купрумвмісних халькогенідів структури аргіродиту та бінарних халькогенідів Cu_2S та Cu_2Se .

Висновки

Сполуки Cu_7PS_6 , $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ та $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ були синтезовані з елементарних компонентів Cu, P, S та попередньо синтезованих бінарних сполук CuBr(I) з використанням прямого однотемпературного методу, тоді як монокристали твердих розчинів $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ та $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ були вирощені методом спрямованої кристалізації з розплаву. Дослідження температурних залежностей коефіцієнта Зеебека проводилися в інтервалі 293–383 К. При гетеровалентному заміщенні $\text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{Br}^-$ та $\text{S}^{2-} \leftrightarrow \text{I}^-$ в монокри-

сталах твердих розчинів $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ та $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ виявлено збільшення абсолютних значень коефіцієнта Зеебека, що спостерігається при $x=0.05$ для $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ та $x=0.15$ для $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$. Аномальна поведінка коефіцієнта Зеебека в досліджуваних твердих розчинах пояснюється процесами композиційного розупорядкування в аніонній підґратці. Показано, що досліджувані монокристали твердих розчинів характеризуються високими значеннями коефіцієнта Зеебека, співрозмірними або вищими за значеннями від кращих купрумвмісних суперіонних провідників.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Shi X. Thermoelectric materials step up. / X. Shi, L. Chen // [Nature Mater.](#) –2016.–Vol.15.–P.691–692.
- [2] Bell L.E. Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems. / L.E. Bell // [Science.](#)–2008.–Vol.321.–P. 1457–1461.
- [3] Zeier W.G. Thinking like a chemist: Intuition in thermoelectric materials./ W.G. Zeier, A. Zevalkink, Z.M. Gibbs, G. Hautier, M.G. Kanatzidis, G.J. Snyder // [Angew. Chem. Int. Ed. Engl.](#) – 2016.–Vol.55.–P.6826–6841.
- [4] Nilges T. A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors. / T. Nilges, A. Pfitzner // [Z. Krist. Cryst. Mater.](#)–2005.–Vol. 220.–P.281–294.
- [5] Kuhs W.F. The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures. / W.F. Kuhs, R. Nitsche, K. Scheunemann // [Mat. Res. Bull.](#)–1979.–Vol.14.–P. 241–248.
- [6] Weldert K.S. Thermoelectric Transport in Cu_7PSe_6 with High Copper Ionic Mobility. / K.S. Weldert, W.G. Zeier, T.W. Day, M. Panthöfer, G.J. Snyder, W. Tremel // [J. Am. Chem. Soc.](#)– 2014.–Vol.136.–P.12035–12040.
- [7] White S. Liquid-like cationic sub-lattice in copper selenide clusters. /S. White., P. Banerjee, P. Jain // [Nat. Commun.](#)–2017.–Vol.8–№.14514.
- [8] He Y. High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide. / Y. He, T. Day, T. Zhang, H. Liu, X. Shi, L. Chen, G.J. Snyder // [Adv. Mater.](#)–2014.–Vol.26 (23).–P.3974–3978.
- [9] Kraft M.A. Inducing High Ionic Conductivity in the Lithium Superionic Argyrodites $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ for All-Solid-State Batteries. / M.A. Kraft, S. Ohno, T. Zinkevich, R. Koerver, S.P. Culver, T. Fuchs, A. Senyshyn, S. Indris, B.J. Morgan, W.G. Zeier // [J. Am. Chem. Soc.](#)– 2018.–Vol.140 (47).–P.16330–16339.
- [10] Zhang Z. Design and synthesis of room temperature stable Li-argyrodite superionic conductors via cation doping./ Z. Zhang, Y. Sun, X. Duan, L. Peng, H. Jia, Y. Zhang, B. Shan, J. Xie // [J. Mater. Chem. A.](#)–2019. –Vol.7.–P.2717–2722.

- [11] Laqibi M. New silver superionic conductors Ag_7XY_5Z ($X = Si, Ge, Sn; Y = S, Se; Z = Cl, Br, I$)-synthesis and electrical studies. / M. Laqibi, B. Cros, S. Peytavin, M. Ribes // [Solid State Ionics.](#)—1987.—Vol.23(1–2).—P.21–26.
- [12] Albert S. Disorder in Ag_7GeSe_5I , a superionic conductor: temperature-dependent anharmonic structural study. / S. Albert, S. Pillet, C. Lecomte, A. Pradel, M. Ribes // [Acta Cryst.B.](#)—2008.—Vol.64.—P.1–11.
- [13] Beeken R.B. Electrical conductivity of Ag_7PSe_6 and Cu_7PSe_6 . / R.B. Beeken, C.R. Driessen, B.M. Hinaus, D.E. Pawlisch // [Solid State Ionics.](#)—2008.—Vol.179.—P.1058–1060.
- [14] Beeken R.B. The effect of Ag substitution in the mixed conductor Cu_7PSe_6 . / R.B. Beeken, C.R. Driessen, L.A. Wilson // [J. Phys. Chem. Solids.](#)—2009.—Vol.70.—P.1181–1184.
- [15] Beeken R.B. The effect of sulfide substitution in the mixed conductor Cu_7PSe_6 . / R.B. Beeken, B.M. Hinaus // [J. Phys. Chem. Solids.](#)—2011.—Vol.72.—P.1081–1084.
- [16] Chen R. Significantly optimized thermoelectric properties in high-symmetry cubic Cu_7PSe_6 compounds via entropy engineering. / R. Chen, P. Qiu, B. Jiang, P. Hu, Y. Zhang, J. Yang, D. Ren, X. Shia, L. Chen // [J. Mater. Chem. A.](#)—2018.—Vol.6.—P. 6493–6502.
- [17] Reissig F. Effect of anion substitution on the structural and transport properties of argyrodites $Cu_7PSe_{6-x}S_x$. / F. Reissig, B. Heep, M. Panthöfer, M. Wood, S. Anand, G.J. Snyder, W. Tremel // [Dalton Trans.](#)—2019.—Vol.48.—P.15822–15829.
- [18] Qi X. Thermal stability of Ag_9GaSe_6 and its potential as a functionally graded thermoelectric material. / X. Qi, J. Chen, K. Guo, S. He, J. Yang, Z. Li, J. Xing, J. Hu, H. Luo, W. Zhang, J. Luo // [Chem. Eng. J.](#)—2019.— Vol.374.—P.494–501.
- [19] Jiang B. An argyrodite-type Ag_9GaSe_6 liquid-like material with ultralow thermal conductivity and high thermoelectric performance. / B. Jiang, P. Qiu, H. Chen, Q. Zhang, K. Zhao, D. Ren, X. Shi, L. Chen // [Chem. Commun.](#)—2017.—Vol.53.—P.11658–11661.
- [20] Li W. Low Sound Velocity Contributing to the High Thermoelectric Performance of Ag_8SnSe_6 . / W. Li, S. Lin, B. Ge, J. Yang, W. Zhang, Y. Pei // [Adv. Sci.](#)—2016.—Vol.3 (11).—No1600196.
- [21] Jiang B. Cu_8GeSe_6 – based thermoelectric materials with an argyrodite structure. / B. Jiang, P. Qiu, E. Eikeland, H. Chen, Q. Song, D. Ren, T. Zhang, J. Yang, B. Brummerstedt Iversen, X. Shi, L. Chen // [J. Mater. Chem. C.](#)—2017.—Vol.5.—P.943–952.
- [22] Shen X. High-Temperature Structural and Thermoelectric Study of Argyrodite Ag_8GeSe_6 . / X. Shen, C.-C. Yang, Y. Liu, G. Wang, H. Tan, Y.-H. Tung, G. Wang, X. Lu, J. He, X. Zhou // [ACS Appl. Mater. Interfaces.](#)—2019.—Vol.11(2).—P.2168–2176.
- [23] Schwarzmüller S. Argyrodite -Type $Cu_8GeSe_{6-x}Te_x$ ($0 \leq x \leq 2$): Temperature -Dependent Crystal Structure and Thermoelectric Properties. / S. Schwarzmüller, D. Souchay, D. Günther, A. Gocke, I. Dovgaliuk, S.A. Miller, G.J. Snyder, O. Oeckler // [Z. Anorg. Allg. Chem.](#)—2018.—Vol.644(24).—P.1915–1922.
- [24] Pogodin A.I. The copper argyrodites $Cu_{7-n}PS_{6-n}Br_n$: Crystal growth, structures and ionic conductivity / A.I. Pogodin, M.J. Filep, T.O. Malakhovska, M.Yu. Sabov, V.I. Sidey, O.P. Kokhan, I.P. Studenyak // [Solid State Ionics.](#)—2019.—V.341, —No115023.

- [25] Studenyak I.P. Structure and Raman spectra of $(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I})_{1-x}(\text{Cu}_7\text{PS}_6)_x$ mixed crystals. / I.P. Studenyak, M.M. Luchynets, V.Yu. Izai, A.I. Pogodin, O.P. Kokhan, Yu.M. Azhniuk, D.R.T. Zahn // [Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron.–2017.–Vol.20\(3\).–P.369–374.](#)
- [26] Studenyak I.P. Structural and electrical properties of argyrodite–type Cu_7PS_6 crystal. / I.P. Studenyak, V.Yu Izai, A.I. Pogodin, O.P. Kokhan, V.I. Sidey, M.Yu. Sabov, A. Kežionis, T. Šalkus, J. Banys // [Lith. J. Phys.–2017.–Vol.57\(4\).–P. 243–251.](#)
- [27] Studenyak I.P. Phase transition and optical absorption edge in $(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{1-x}(\text{Cu}_7\text{PS}_6)_x$ mixed crystals. / I.P. Studenyak, M. Kranjčec, V.Yu. Izai, V.I. Studenyak, A.I. Pogodin, O.P. Kokhan // [J. Alloy Compd.–2018.– Vol.735.–P.417–421.](#)
- [28] Studenyak I.P. Structural and optical properties of $(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{1-x}(\text{Cu}_7\text{PS}_6)_x$ mixed crystals. / I.P. Studenyak, M.M. Luchynets, V.Yu. Izai, A.I. Pogodin, O.P. Kokhan, Yu.M. Azhniuk, D.R.T. Zahn // [J. Alloy Compd.–2019.–V.782.–P.586–591.](#)
- [29] Yang J. On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective / J. Yang, L. Xi, W. Qiu, L. Wu, X. Shi, L. Chen, J. Yang, W. Zhang, C. Uher, D.J. Singh // [npj Comput. Mater.–2016.–V.2\(1\).– №15015.](#)
- [30] He J. Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward / J. He, T.M. Tritt // [Science.–2017.–Vol.357\(6358\).– № eaak9997.](#)
- [31] Yadav A. An analytic study of the Wiedemann–Franz law and the thermoelectric figure of merit. / A. Yadav, P.C. Deshmukh, K. Roberts, N.M. Jisrawi, S.R. Vallur // [J. Phys. Commun.–2019.–Vol.3.–№105001.](#)
- [32] Masood K.B. Odyssey of thermoelectric materials: foundation of the complex structure. / K.B. Masood, P. Kumar, R.A. Singh, J. Singh // [J. Phys. Commun.–2018.–Vol.2\(6\).– №062001.](#)
- [33] Takabatake T. Phonon–glass electron–crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory. / T. Takabatake, K. Suekuni, T. Nakayama, E. Kaneshita // [Rev. Mod. Phys.–2014.– Vol.86.–P.669–716.](#)
- [34] Beekman M. Better thermoelectrics through glass–like crystals. / M. Beekman, D. Morelli, G. Nolas // [Nature Mater.–2015.–Vol.14.–P.1182–1185.](#)
- [35] Zhao L. Superior intrinsic thermoelectric performance with zT of 1.8 in single–crystal and melt–quenched highly dense Cu_{2-x}Se bulks. / L. Zhao, X. Wang, J. Wang, Z. Cheng, S. Dou, J. Wang, L. // [Sci. Rep.–2015.–Vol.5.–№ 7671.](#)
- [36] Yao Y. Thermoelectric performance enhancement of Cu_2S by Se doping leading to a simultaneous power factor increase and thermal conductivity reduction. / Y. Yao, B.-P. Zhang, J. Pei, Y.-C. Liu, J.-F. Li // [J. Mater. Chem. C.–2017.–Vol.5.–№ 7845.](#)

Стаття надійшла до редакції 15.04.2020

М.И. Филеп, А.И. Погодин, М.М. Лучинец, А.А. Когутич, Т.А. Малаховская, А.П. Кохан, М.Ю. Сабов, И.П. Студеняк

Ужгородский национальный университет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Украина, e-mail: studenyak@dr.com

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ МОНОКРИСТАЛЛОВ СО СТРУКТУРОЙ АРГИРОДИТА В СИСТЕМАХ $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ И $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$

Монокристаллы твердых растворов в системах $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ и $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ выращены методом направленной кристаллизации из расплава. Термоэлектрические параметры твердых растворов $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ и $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ исследованы в интервале температур 293–383 К. Проанализировано концентрационную зависимость коэффициента Зеебека, а также изучено влияние гетеровалентного замещения на изменение его величины в монокристаллах твердых растворов $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ и $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$. Проведено сравнение величины коэффициента Зеебека для бинарных халькогенидов меди и исследуемых медьсодержащих аргиродитов.

Ключевые слова: аргиродиты, твердые растворы, коэффициент Зеебека, концентрационная зависимость

M.J. Filep, A.I. Pogodin, M.M. Luchynets, A.A. Kohutysh, T.O. Malakhovska, O.P. Kokhan, M.Yu. Sabov, I.P. Studenyak

Uzhhorod National University, 88000, Uzhhorod, 54, Voloshyna Str., Ukraine, e-mail: studenyak@dr.com

THERMOELECTRIC PARAMETERS OF SINGLE CRYSTALS WITH ARGYRODITE STRUCTURE IN $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ AND $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ SYSTEMS

Purpose. The purpose of this research was to growth single crystals in $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ and $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ systems, investigate the temperature dependences and compositional behaviour of Seebeck coefficient of $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ and $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ mixed crystals, analyze the influence of heterovalent substitution on Seebeck coefficient values.

Methods. Crystal growth was carried out using pre-synthesized Cu_7PS_6 , $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ and $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ compounds. Single crystals of initial compounds and solid solutions $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ ($x=0.05; 0.15; 0.2; 0.5; 0.75; 0.9$), $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ ($x=0.05; 0.1; 0.15; 0.2; 0.5; 0.75; 0.9$) were growth by direct crystallization from melt. Obtained crystals were investigated by XRD technique. The temperature dependences of Seebeck coefficient were measured in the temperature range of 293–383 K at a heating rate of 30 K/h and temperature gradient which not exceed 5 K. Temperature dependences of Seebeck coefficient for individual compounds Cu_7PS_6 , $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br(I)}$ and solid solutions based on them were obtained in the heating mode.

Results. Based on the measurements of thermoelectric parameters, established that for all single crystals in $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ and $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ systems the values of the Seebeck coefficient in the studied temperature range are negative, which indicate the electronic type of conductivity (n-type). In the $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ system, with an increase of temperature in the range of 293–383 K, the absolute values of Seebeck coefficient increase monotonically for individual compounds Cu_7PS_6 (by 1%), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ (by 10%) and solid solution with $x = 0.05$ (by 24%). For compositions $x = 0.05; 0.15; 0.2; 0.5; 0.75$ and 0.9 , the absolute values of Seebeck coefficient decrease by an average of 22%.

In the $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ system, with an increase of temperature in the range of 293–383 K, the absolute values of Seebeck coefficient increase monotonically only for individual compounds Cu_7PS_6 (1%), $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ (11%), and in the case of all solid solutions the absolute values of Seebeck coefficient decrease on average by 19%. Compositional dependences of Seebeck coefficient are characterized by anomalous behaviour. Thus, in the $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ system the maximal absolute values of Seebeck coefficient are reached at $x=0.05$ ($-966.8 \mu\text{V/K}$ at 373K) and for $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ system – at $x=0.15$ ($-563.2 \mu\text{V/K}$ at 373K). The anomalous behaviour of the compositional dependences of Seebeck coefficient in the investigated systems in both cases are observed for solid solutions which are crystallized in P2_13 space group..

Conclusions. Single crystals in $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$ and $\text{Cu}_7\text{PS}_6\text{--Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ systems were grown by the method of direct crystallization from the melt. The thermoelectric parameters of $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ and $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ solid solutions were studied in the temperature range of 293–383 K. The compositional behaviour of the Seebeck coefficient was analyzed and the influence of heterovalent substitution on the change of Seebeck coefficient in $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{Br}_x$ and $\text{Cu}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{I}_x$ solid solutions were studied. The value of Seebeck coefficient for binary copper chalcogenides and investigated copper-containing argyrodites was compared.

Keywords: argyrodites, mixed crystals, Seebeck coefficient, compositional dependence

REFERENCES

- [1] Shi X., Chen, L. (2019), Thermoelectric materials step up, *Nature Mater.*, 2016., Vol.15., P.691–692.
- [2] Bell L.E. (2008), Cooling, heating, generating power, and recovering waste heat with thermoelectric systems, *Science.*, Vol.321., P. 1457–1461.
- [3] Zeier W.G., Zevalkink A., Gibbs Z.M., Hautier G., Kanatzidis M.G., Snyder G.J. (2016), Thinking like a chemist: Intuition in thermoelectric materials, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, Vol.55., P.6826–6841.
- [4] Nilges T., Pfitzner A. (2005), A structural differentiation of quaternary copper argyrodites: Structure – property relations of high temperature ion conductors, *Z. Krist.-Cryst. Mater.*, Vol.220., P.281–294.
- [5] Kuhs W.F., Nitsche R., Scheunemann K. (1979), The argyrodites – a new family of the tetrahedrally close-packed structures, *Mat. Res. Bull.*, Vol.14., P. 241–248.
- [6] Weldert K.S., Zeier W.G., Day T.W., Panthöfer M., Snyder G.J., Tremel W. (2017), Thermoelectric Transport in Cu_7PSe_6 with High Copper Ionic Mobility, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.136., P.12035–12040.
- [7] White S., Banerjee P., Jain P. (2017), Liquid-like cationic sub-lattice in copper selenide clusters, *Nat. Commun.*, Vol.8, №.14514.
- [8] He Y., Day T., Zhang T., Liu H., Shi X., Chen L., Snyder G.J. (2014), High Thermoelectric Performance in Non-Toxic Earth-Abundant Copper Sulfide, *Adv. Mater.*, Vol.26(23), P.3974–3978.
- [9] Kraft M.A., Ohno S., Zinkevich T., Koerver R., Culver S.P., Fuchs T., Senyshyn A., Indris S., Morgan B.J., Zeier W.G. (2018), Inducing High Ionic Conductivity in the Lithium Superionic Argyrodites $\text{Li}_{6+x}\text{P}_{1-x}\text{Ge}_x\text{S}_5\text{I}$ for All-Solid-State Batteries, *J. Am. Chem. Soc.*, Vol.140(47), P.16330–16339.
- [10] Zhang Z., Sun Y., Duan X., Peng L., Jia H., Zhang Y., Shan B., Xie J. (2019), Design and synthesis of room temperature stable Li-argyrodite superionic conductors via cation doping, *J. Mater. Chem. A.*, Vol.7., P.2717–2722.

- [11] Laqibi M., Cros B., Peytavin S., Ribes M. (1987), New silver superionic conductors Ag_7XY_5Z ($X = Si, Ge, Sn$; $Y = S, Se$; $Z = Cl, Br, I$)-synthesis and electrical studies, [Solid State Ionics., Vol.23\(1–2\), P.21–26.](#)
- [12] Albert S., Pillet S., Lecomte C., Pradel A., Ribes M. (2008), Disorder in Ag_7GeSe_5I , a superionic conductor: temperature-dependent anharmonic structural study, [Acta Cryst.B., Vol.64., P.1–11.](#)
- [13] Beeken R.B., Driessen C.R., Hinaus B.M., Pawlisch D.E. (2008), Electrical conductivity of Ag_7PSe_6 and Cu_7PSe_6 , [Solid State Ionics., Vol.179., P.1058–1060.](#)
- [14] Beeken R.B., Driessen C.R., Wilson L.A. (2009), The effect of Ag substitution in the mixed conductor Cu_7PSe_6 , [J. Phys. Chem. Solids., Vol.70., P.1181–1184.](#)
- [15] Beeken R.B., Hinaus B.M. (2011), The effect of sulfide substitution in the mixed conductor Cu_7PSe_6 , [J. Phys. Chem. Solids., Vol.72., P.1081–1084.](#)
- [16] Chen R., Qiu P., Jiang B., Hu P., Zhang Y., Yang J., Ren D., Shia X., Chen L. (2018), Significantly optimized thermoelectric properties in high-symmetry cubic Cu_7PSe_6 compounds via entropy engineering, [J. Mater. Chem. A., V.6., P. 6493–6502.](#)
- [17] Reissig F., Heep B., Panthöfer M., Wood M., Anand S., Snyder G.J., Tremel W. (2019), Effect of anion substitution on the structural and transport properties of argyrodites $Cu_7PSe_{6-x}S_x$, [Dalton Trans., Vol.48., P.15822–15829.](#)
- [18] Qi X., Chen J., Guo K., He S., Yang J., Li Z., Xing J., Hu J., Luo H., Zhang W., Luo J. (2019), Thermal stability of Ag_9GaSe_6 and its potential as a functionally graded thermoelectric material, [Chem. Eng. J., Vol.374., P.494–501.](#)
- [19] Jiang B., Qiu P., Chen H., Zhang Q., Zhao K., Ren D., Shi X., Chen L. (2017), An argyrodite-type Ag_9GaSe_6 liquid-like material with ultralow thermal conductivity and high thermoelectric performance, [Chem. Commun., Vol.53., P.11658–11661.](#)
- [20] Li W., Lin S., Ge B., Yang J., Zhang W., Pei Y. (2016), Low Sound Velocity Contributing to the High Thermoelectric Performance of Ag_8SnSe_6 , [Adv. Sci., Vol.3\(11\), №1600196.](#)
- [21] Jiang B., Qiu P., Eikeland E., Chen H., Song Q., Ren D., Zhang T., Yang J., Brummerstedt Iversen B., Shi X., Chen L. (2017), Cu_8GeSe_6 -based thermoelectric materials with an argyrodite structure, [J.Mater.Chem.C., Vol.5., P.943–952.](#)
- [22] Shen X., Yang C.-C., Liu Y., Wang G., Tan H., Tung Y.-H., Wang G., Lu X., He J., Zhou X. (2019), High-Temperature Structural and Thermoelectric Study of Argyrodite Ag_8GeSe_6 , [ACS Appl. Mater. Interfaces., Vol.11\(2\), P.2168–2176.](#)
- [23] Schwarzmüller S., Souchay D., Günther D., Gocke A., Dovgaliuk I., Miller S.A., Snyder G.J., Oeckler O. (2018), Argyrodite -Type $Cu_8GeSe_{6-x}Te_x$ ($0 \leq x \leq 2$): Temperature Dependent Crystal Structure and Thermoelectric Properties, [Z. Anorg. Allg. Chem., Vol.644\(24\), P.1915–1922.](#)
- [24] Pogodin A.I., Filep M.J., Malakhovska T.O., Sabov M.Yu., Sidey V.I., Kokhan O.P., Studenyak I.P. (2019), The copper argyrodites $Cu_{7-n}PS_{6-n}Br_n$: Crystal growth, structures and ionic conductivity, [Solid State Ionics., V.341, №115023.](#)
- [25] Studenyak I.P., Luchynets M.M., Izaï V.Yu., Pogodin A.I., Kokhan O.P., Azhniuk Yu.M., Zahn D.R.T. (2017), Structure and Raman spectra of $(Cu_6PS_5I)_{1-x}(Cu_7PS_6)_x$ mixed crystals, [Semicond. Phys. Quantum Electron. Optoelectron., Vol.20\(3\), P.369–374.](#)

- [26] Studenyak I.P., Izai V.Yu., Pogodin A.I., Kokhan O.P., Sidey V.I., Sabov M.Yu., Kežionis A., Šalkus T., Banys J. (2017), Structural and electrical properties of argyrodite-type Cu_7PS_6 crystal, [Lith. J. Phys., Vol.57\(4\), P. 243–251](#).
- [27] Studenyak I.P., Kranjčec M., Izai V.Yu., Studenyak V.I., Pogodin A.I., Kokhan O.P. (2018), Phase transition and optical absorption edge in $(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{1-x}(\text{Cu}_7\text{PS}_6)_x$ mixed crystals, [J. Alloy Compd., Vol.735., P.417–421](#).
- [28] Studenyak I.P., Luchynets M.M., Izai V.Yu., Pogodin A.I., Kokhan O.P., Azhniuk Yu.M., Zahn D.R.T. (2019), « Structural and optical properties of $(\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br})_{1-x}(\text{Cu}_7\text{PS}_6)_x$ mixed crystals », [J. Alloy Compd., V.782., P.586–591](#).
- [29] Yang J., Xi L., Qiu W., Wu L., Shi X., Chen L., Yang J., Zhang W., Uher C., Singh D.J. (2016), On the tuning of electrical and thermal transport in thermoelectrics: an integrated theory–experiment perspective, [npj Comput. Mater., V.2\(1\), №15015](#).
- [30] He J., Tritt T.M. (2017) , Advances in thermoelectric materials research: Looking back and moving forward, [Science., Vol.357\(6358\), №eaak9997](#).
- [31] Yadav A., Deshmukh P.C., Roberts K., Jisrawi N.M., Vallur S.R. (2019), An analytic study of the Wiedemann–Franz law and the thermoelectric figure of merit, [J. Phys. Commun., Vol.3., №105001](#).
- [32] Masood K.B., Kumar P., Singh R.A., Singh J. (2018), Odyssey of thermoelectric materials: foundation of the complex structure, [J. Phys. Commun., Vol.2\(6\), №062001](#).
- [33] Takabatake T., Suekuni K., Nakayama T., Kaneshita E. (2014), Phonon-glass electron–crystal thermoelectric clathrates: Experiments and theory, [Rev. Mod. Phys., Vol.86., P.669–716](#).
- [34] Beekman M., Morelli D., Nolas G. (2015), Better thermoelectrics through glass–like crystals, [Nature Mater., Vol.14., P.1182–1185](#).
- [35] Zhao L., Wang X., Wang J., Cheng Z., Dou S., Wang J., Liu L. (2015), Superior intrinsic thermoelectric performance with zT of 1.8 in single–crystal and melt–quenched highly dense Cu_{2-x}Se bulks, [Sci. Rep., Vol.5., № 7671](#).
- [36] Yao Y., Zhang B.-P., Pei J., Liu Y.-C., Li J.-F. (2017), Thermoelectric performance enhancement of Cu_2S by Se doping leading to a simultaneous power factor increase and thermal conductivity reduction, [J. Mater. Chem. C., Vol.5. № 7845](#).