

Thermoelectric and thermal properties of superionic $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$) compounds

M.Kh. Balapanov^{1,†}, R.Kh. Ishembetov¹, K.A. Kuterbekov², M.M. Kubenova²,
V.N. Danilenko³, K.S. Nazarov³, R.A. Yakshibaev¹

[†]BalapanovMK@mail.ru

¹Bashkir State University, 32 Zaki Validi street, Ufa 450076, Russia

²L.N. Gumilyov Eurasian National University, 2 Mirzoyan street., 010008 Astana, Kazakhstan

³Institute for Metals Superplasticity Problems of RAS, 39 S. Stepan Khalturin street, Ufa 450001, Russia

The results of studies of thermoelectric and thermal properties of $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$) alloys are presented. The $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ samples with low silver content were prepared by solid state reaction of pure elements in argon atmosphere at 773 K temperature. The $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ sample was sintered by solid phase reaction of Cu_2Se and Ag_2Se mixture in argon atmosphere at 673 K. An X-ray diffraction study at room temperature revealed the presence of three phases in the samples: the Cu_2Se orthorhombic phase, the $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ cubic phase and the AgCuSe orthorhombic phase. The heat of a superionic phase transition in $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ was measured equal to (3.5 ± 0.3) kJ/mol. For $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ sample the heat of the superionic phase transition was found to be (3.1 ± 0.3) kJ/mol. In addition to the intense peak of superionic phase transition occurring in the 373–423 K temperature range, weak thermal effects have also been observed, at 317 K for $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ and at 316 K and 437 K for $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$. In the investigated temperature range of 290–770 K, the electronic conductivity σ decreases, and Zeebeck coefficient α increases with silver content in the compounds. The thermal conductivity of $\text{Ag}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ compound decreases monotonically from 0.54 to 0.34 $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ in the range 420–650 K after the superionic phase transition. As a result, thermoelectric efficiency $ZT = \sigma\alpha^2T/\lambda$ increases monotonically, reaching a value $ZT = 1$ at 650 K.

Keywords: thermoelectric properties, Zeebeck coefficient, heat conductivity, copper selenide.

Термоэлектрические и тепловые свойства суперионных сплавов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$)

Балапанов М.Х.^{1,†}, Ишембетов Р.Х.¹, Кутербек К.А.², Кубенова М.М.²,
Даниленко В.Н.³, Назаров К.С.³, Якшибаев Р.А.¹

¹Башкирский государственный университет, ул. Заки Валиди 32, 450076, Уфа, Россия

²Евразийский национальный университет им. Л. Н. Гумилева, ул. Мирзояна 2, 010008, г. Астана, Казахстан

³Институт проблем сверхпластичности металлов РАН, ул. Халтурина 39, 450001, Уфа, Россия

В работе описаны результаты исследований термоэлектрических и тепловых свойств сплавов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$). Образцы $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ с малым содержанием серебра были получены методом твердотельного синтеза из элементов особой чистоты при 773 K в среде аргона. Образец $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ был получен твердофазной реакцией смеси Ag_2Se и Cu_2Se при 673 K в среде аргона. Рентгенофазовый анализ при комнатной температуре выявил наличие в образцах трех фаз: орторомбической фазы Cu_2Se , кубической фазы $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ и орторомбической фазы AgCuSe . Фазовые переходы в образцах были исследованы методом ДСК-калориметрии. Теплота фазового перехода в кубическую фазу составила для $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ (3.5 ± 0.3) кДж/моль. Для образца $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ теплота фазового перехода в кубическую фазу оказалась равной (3.1 ± 0.3) кДж/моль. Кроме интенсивного пика суперионного фазового перехода, занимающего область температур 373–423 K, отмечены слабые тепловые эффекты при 317 K для $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$, при 316 K и 437 K для $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$. В исследованном интервале температур 290–770 K электронная проводимость σ снижается, а коэффициент α электронной термо-эдс повышается с ростом содержания серебра в сплаве. Для состава $\text{Ag}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ теплопроводность λ после суперионного фазового перехода монотонно убывает от 0.54 до 0.34 $\text{Вт м}^{-1} \text{К}^{-1}$ в интервале 420–650 K. В результате термоэлектрическая эффективность $ZT = \sigma\alpha^2T/\lambda$ монотонно растет, достигая значения $ZT = 1$ при 650 K.

Ключевые слова: термоэлектрики, коэффициент Зеебека, теплопроводность, селенид меди.

1. Введение

В последнее время наблюдается повышенный интерес к селениду меди и к его сплавам, что связано с перспективностью приложений этих материалов в различных областях техники и технологий, таких как термоэлектричество [1–3], суперионные проводники [4, 5], ионообменные материалы [6], солнечные элементы [7], батареи [8], газовые сенсоры [9], оптические устройства [10, 11], медицинские приборы [12, 13] и т. п.

Селенид меди — смешанный электронно-ионный проводник, проявляющий высокую ионную проводимость (порядка единиц $\text{Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$) на фоне преобладающей электронной проводимости дырочного типа (порядка $10^3 \text{ Ом}^{-1}\text{см}^{-1}$). Электрофизические свойства, в том числе ширина запрещенной зоны и эффективная масса носителей, зависят от нестехиометрии состава [14–16]. При 410 К в Cu_2Se имеет место переход из низкосимметричной β -фазы в кубическую α -фазу, характеризующуюся высокой подвижностью катионов.

Относительно кристаллической структуры β -фазы селенида меди в литературе много разногласий, у разных авторов описаны тетрагональная, моноклинная, псевдо-орторомбическая, триклинная фазы [17], отмечена склонность атомов меди в низкотемпературной фазе к упорядочению с образованием сверхструктур [18].

С. А. Данилкин с соавторами [19] уточнили недавно, что в суперионной фазе Cu_{2-x}Se наилучшее описание экспериментальных данных по нейтронному рассеянию дает кристаллографическая модель с атомами меди в позициях $8c$ (0.25, 0.25, 0.25) и $32f$ (x, x, x) ($x = 0.33–0.39$) в решетке типа антифлюорита. Имеются сообщения о третьей фазе нестехиометрического селенида меди, обнаруженной при низких температурах [20].

Сплавы системы $\text{Ag}_2\text{Se} — \text{Cu}_2\text{Se}$ ниже 473 К представляют смесь низкотемпературных фаз Cu_2Se и AgCuSe , выше 473 К существует область твердой растворимости на основе высокотемпературной ГЦК фазы Cu_2Se . Со стороны Cu_2Se область твердой растворимости простирается до состава $\text{Cu}_{1.3}\text{Ag}_{0.7}\text{Se}$ [21–23].

Термоэлектрические свойства селенида меди, легированного серебром, изучались в работах американских авторов в 70–80 гг. прошлого века. Интерес к этим материалам был утерян в связи с высокой скоростью деградации термоэлементов на их основе, что связано с их высокой ионной проводимостью [24]. Интерес к селениду меди и подобным соединениям недавно возродился на новой волне разработки термоэлектриков, использующей структурную разупорядоченность суперионных материалов для снижения теплопроводности [1, 3].

Легирование сверхстехиометрическим серебром в больших концентрациях было недавно изучено С. Балликайя с соавторами [2]. Составы, которые они исследовали, соответствуют формулам $\text{Cu}_{1.98}\text{Ag}_{0.2}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.98}\text{Ag}_{0.2}\text{Te}$. Теплопроводность λ $\text{Cu}_{1.98}\text{Ag}_{0.2}\text{Se}$ до 600 К более чем в 2 раза ниже, чем в Cu_2Se , и, в основном, за счет этого в интервале 400–700 К $\text{Cu}_{1.98}\text{Ag}_{0.2}\text{Se}$ превышает Cu_2Se по термоэлектрической эффективности $ZT = \sigma\alpha^2T/\lambda$, достигая максимума $ZT = 0.52$ при 650 К. Повышение термоэлектрической добротности материа-

лов за счет снижения их теплопроводности — устойчивый тренд последних лет [1–3].

Данная работа посвящена изучению температурных зависимостей электронной проводимости, термо-эдс и теплопроводности в селениде меди, замещенном серебром в небольшой концентрации, в пределах области гомогенности.

2. Методика эксперимента

Сплавы $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$) были приготовлены методом твердотельного синтеза из элементов особой чистоты при 773 К в инертной среде аргона.

Образец $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ был получен методом твердофазной реакции смеси бинарных компонентов Ag_2Se и Cu_2Se при температуре 673 К в среде аргона.

Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) материалов производилась на приборе STA 449 *F1 Jupiter* фирмы NETZSCH. Скорость нагрева составляла 10 К/мин. Измерения проводились в инертной среде аргона.

Для измерений электрических свойств использовалась экспериментальная установка, позволяющая проводить одновременное исследование температурной зависимости электронной проводимости и коэффициента электронной термо-эдс на одном образце в инертной среде.

Электронная проводимость измерялась на постоянном токе четырехзондовым методом при двух направлениях тока для исключения вклада термо-эдс. Коэффициент электронной термо-эдс измеряли по известной методике подавления ионной составляющей тока, описанной, например, в [25]. При измерениях термо-эдс. поддерживался постоянный градиент температуры вдоль образца, имеющий значение в интервале 10–20 К/см. Погрешность измерений не превышала 4–5%. Для измерений теплопроводности использовался метод сравнения, в котором в качестве эталона служила таблетка из плавленого кварца.

3. Результаты и их обсуждение

На рис 1 представлены данные рентгеновской дифрактометрии образцов $\text{Ag}_{0.02}\text{Cu}_{1.98}\text{Se}$ и $\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$ при комнатной температуре. На обеих дифрактограммах присутствуют линии низкотемпературной орторомбической фазы Cu_2Se и кубической фазы $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ (берцелианит, пространственная группа *Fm3m*). Также для обоих образцов видны некоторые слабые линии орторомбической фазы AgCuSe (эвкайрит, пространственная группа *Pmmn*).

На рис. 2. показаны результаты термогравиметрии (ТГ) и ДСК-калориметрии сплавов $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ и $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$. Видно, что на протяжении нагрева от 293 до 823 К сигнал ТГ остается практически постоянным, т. е. не происходит сколько-нибудь заметной потери веса образца. Это согласуется с данными [26], что селенид меди термически устойчив в достаточно большой области отклонения от стехиометрии.

При анализе кривой ДСК необходимо учитывать,

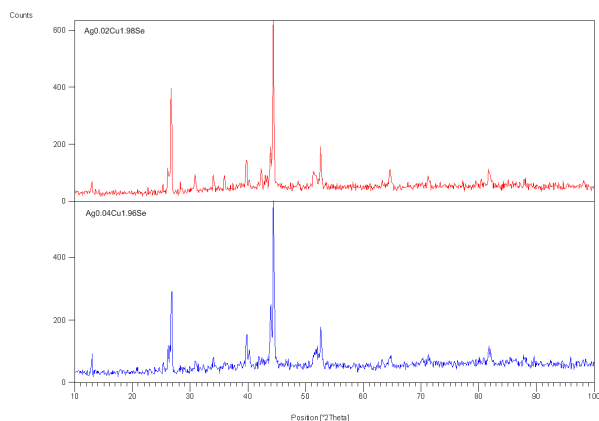


Рис. 1. Дифрактограммы образцов $\text{Ag}_{0.02}\text{Cu}_{1.98}\text{Se}$ (верхняя) и $\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$ (нижняя) при комнатной температуре.

Fig. 1. XRD patterns of the $\text{Ag}_{0.02}\text{Cu}_{1.98}\text{Se}$ (uppermost) and $\text{Ag}_{0.04}\text{Cu}_{1.96}\text{Se}$ (beneath) samples at room temperature.

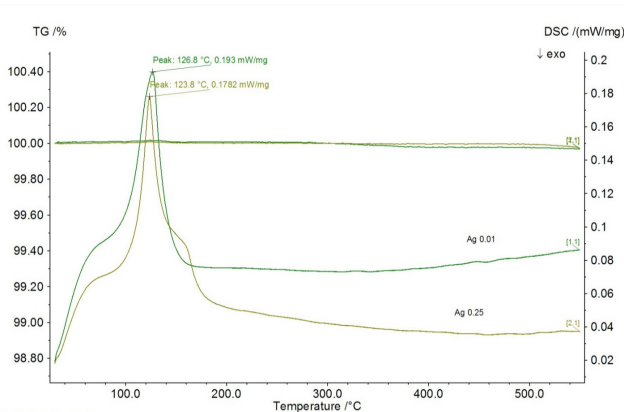


Рис. 2. Кривые ТГ+ДСК образцов $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ и $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$.

Fig. 2. TG and DSC curves for the $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ and $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ compounds.

что при комнатной температуре образец $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ состоит из трех фаз. Состав $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ уже при комнатной температуре имеет кубическую решетку $Fm\bar{3}m$ и потому наличие этой фазы в образце не дает тепловых эффектов в исследуемом температурном интервале. Фазы AgCuSe в сплаве $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ слишком мало, чтобы калориметр зафиксировал происходящие в ней тепловые эффекты.

Сигнал ДСК для $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ имеет ярко выраженный широкий эндотермический максимум, вершина которого приходится примерно на 400 К. Касательные, проведенные к острой вершине пика, дают температуру начала фазового перехода около 373 К и температуру завершения фазового перехода около 423 К. Это согласуется с более ранними данными Муррея и Хейдинга [27] в которой приводятся температуры 373 К и 415 К для начала и окончания перехода в Cu_2Se по кривой дифференциального термического анализа (ДТА).

Для суперионных халькогенидов меди являются характерными размытые фазовые переходы, занимающие широкий интервал температур. Это можно сказать и о максимуме на приведенной калориметрической кривой на рис. 2. В стехиометрическом селениде меди фа-

зовый переход в высокотемпературную суперионную ГЦК-фазу имеет место при 410 К, этот переход и является причиной теплового эффекта, наблюдаемого на рис. 2. Для обоих составов ($\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$, $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$) ДСК-кривые демонстрируют тепловой эффект, вызванный структурными изменениями в стехиометрической фазе Cu_2Se , наличие которой выявил рентгеновский фазовый анализ в образце $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$. При комнатной температуре $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ также содержит фазу Cu_2Se наряду с наличием низкотемпературной орторомбической фазы AgCuSe [22].

AgCuSe испытывает фазовый переход в ГЦК-фазу, сходную с ГЦК-фазой Cu_2Se около 450–475 К [28]. Поскольку содержание фазы AgCuSe в образце состава $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ не может быть большим по сравнению с содержанием фазы Cu_2Se , фазовый переход в AgCuSe слабо проявляется на рис. 2, и только сглаженная «ступенька» справа от основного пика на ДСК-кривой выдает наличие еще одного фазового перехода. На графике первой производной ДСК-кривой для образца $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ фазовый переход в AgCuSe проявляется резким пиком с вершиной при 437 К.

Для бинарного селенида меди на дифрактограммах, приведенных в недавней работе [29], при внимательном рассмотрении рентгеновские линии низкотемпературной фазы также исчезают полностью выше 423 К, а не при 393 К, как указывают сами авторы. Незначительное замещение серебром до состава $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$, таким образом, не приводит к сколь-нибудь заметному изменению температуры фазового перехода в селениде меди.

Теплота фазового перехода в $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$, определенная по площади под пиком на рис. 2, составила $Q = (3.5 \pm 0.3)$ кДж/моль. По данным ДТА Муррея и Хейдинга [27] энтальпия суперионного перехода в Cu_2Se составляет 6.4 кДж/моль, а по калориметрическим исследованиям Кубашевского и Нолтинга [30] она равна 6.83 кДж/моль. Калориметрическое исследование суперионного перехода в Cu_{2-x}Se было проведено также Абрикосовым Н.Х. и др. в работе [31], с ростом нестехиометрии теплота α - β перехода уменьшалась у них от 7.76 кДж/моль при $x = 0$ до 5.1 кДж/моль при $x = 0.05$, а температура превращения снижалась соответственно от 413 К до 394 К. Большое расхождение наших данных по сравнению с литературными данными, видимо, объясняется значительным содержанием в образце кубической фазы $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$, поскольку трудно ожидать, что слабое замещение серебром может привести к столь сильному снижению теплоты перехода. Для образца $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ теплота фазового перехода, определенная по площади под пиком на рис. 2, составила $Q = (3.1 \pm 0.3)$ кДж/моль.

На рис. 3. представлена первая производная кривой ДСК образца $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$. На данном рисунке, кроме пика суперионного перехода в Cu_2Se (начало около 353 К, окончание около 433 К) присутствует хорошо заметный тепловой эффект с пиком при 317 К. График первой производной кривой ДСК для $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ показывает начало суперионного фазового перехода в Cu_2Se около 373 К и завершение около 423 К. Наблюдаются также хорошо заметный пик с центром при 316 К, как в $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$, и еще резкий пик с вершиной при 437 К.

На рис. 4 представлены результаты измерений электронной проводимости. В интервале температур 290–770 К образцы $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$) демонстрируют вырожденный металлический характер проводимости. При температуре около 390 К на температурных зависимостях всех образцов, кроме $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$, отмечается резкий минимум проводимости, причиной которого является фазовый переход в супер-ионную ГЦК фазу, что хорошо согласуется с литературными данными [3, 22, 23]. Для $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ вместо минимума наблюдается резкий спад проводимости. Температурой завершения фазового превращения по всем приведенным зависимостям на рис. 4 можно считать 410 К.

Из данных на рис. 4 видно, что, в целом, замещение меди серебром ведет к заметному снижению проводимости. Причиной, по нашему мнению, может быть как увеличение рассеяния на примесных ионах серебра, так и возникновение “ловушек” для дырок, являющихся основными носителями тока в селениде меди.

На рис. 5 представлены результаты измерений коэффициента α_e электронной термо-э.д.с. образцов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$). В интервале температур 410–770 К все образцы демонстрируют практически линейный рост коэффициента термо-э.д.с. с повышением температуры. При температуре 310–320 К на рис. 5 отмечаются небольшие скачки, коррелирующие с пиком первой производной кривой ДСК на рис. 3. Для сплава $\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{1.75}\text{Se}$ наблюдается смена знака термо-э.д.с. вблизи точки фазового перехода, сопровождающегося скачком коэффициента электронной термо-э.д.с. в области 390–410 К. Для практического применения термоэлектрических материалов важны их термоэлектрическая мощность $P = \sigma\alpha^2$ и термоэлектрическая эффективность. Из данных на рис. 4, 5 следует, что из исследованных сплавов наибольшей термоэлектрической мощностью выше 410 К обладают сплавы с $x = 0.03$ и $x = 0.04$.

Для определения термоэлектрической эффективности $ZT = \sigma\alpha^2 T / \lambda$ материала необходимы сведения о его теплопроводности λ . На рис. 6 представлена температурная зависимость теплопроводности состава $\text{Ag}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$. Кривая имеет максимум при $T \approx 425$ К, что близко к температуре завершения супер-ионного фазового перехода. Уменьшение теплопроводности объясняется как снижением электронной проводимости (см. рис. 4), так и ростом разупорядоченности катионной подрешетки (фактор “phonon-glass”) при фазовом переходе, приводящим к снижению решеточного вклада в общую теплопроводность.

На рис. 7 представлена температурная зависимость безразмерной термоэлектрической эффективности ZT образца $\text{Ag}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$. Как видно на рис. 7, термоэлектрическая эффективность $\text{Ag}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ после фазового перехода растет почти линейно, достигая значения $ZT = 1$ при температуре 650 К.

4. Заключение

Замещение меди серебром в малых концентрациях позволяет достаточно эффективно регулировать термоэлектрические показатели селенида меди, что дает

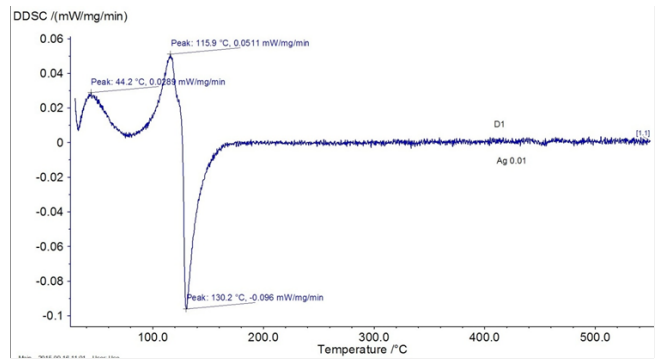


Рис. 3. График первой производной кривой ДСК $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$.

Fig. 3. The derivative of the DSC curve for the $\text{Ag}_{0.01}\text{Cu}_{1.99}\text{Se}$ compound.

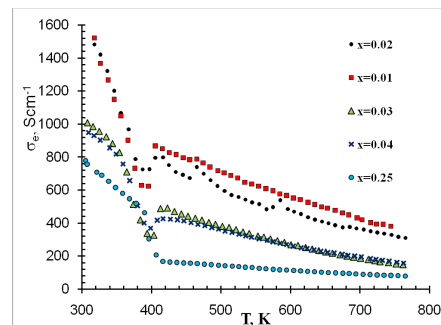


Рис. 4. Температурные зависимости электронной проводимости сплавов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$).

Fig. 4. The temperature dependences of the electronic conductivities for the $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$) compounds.

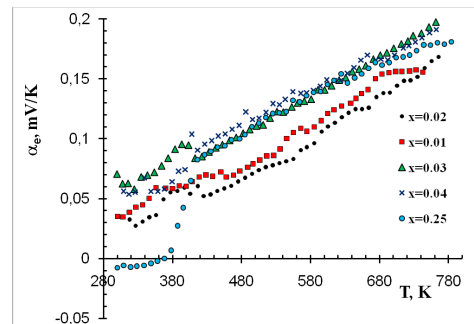


Рис. 5. Температурные зависимости коэффициента электронной термо-э.д.с. сплавов $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$).

Fig. 5. The temperature dependences of the electronic Zeebeck coefficients for the $\text{Ag}_x\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ ($x = 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.25$) compounds.

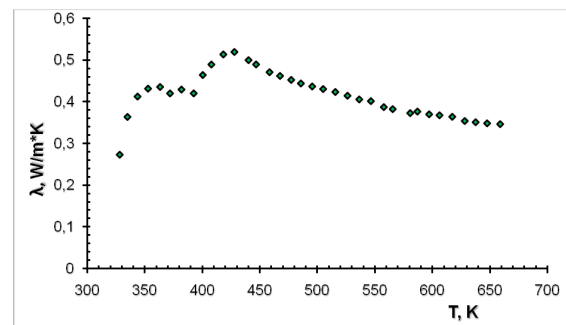


Рис. 6. Температурная зависимость теплопроводности $\text{Ag}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$.

Fig. 6. The temperature dependence of the heat conductivity coefficient for the $\text{Ag}_{0.03}\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ compound.

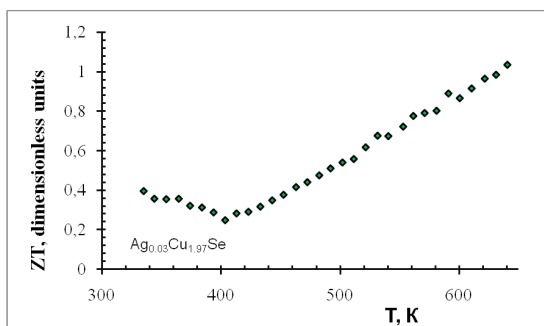


Рис. 7. Температурная зависимость безразмерной термоэлектрической эффективности ZT образца $Ag_{0.03}Cu_{1.97}Se$.

Fig. 7. The temperature dependence of the dimensionless thermoelectric figure of merit for the $Ag_{0.03}Cu_{1.97}Se$ compound.

основания надеяться при оптимальном подборе режима легирования и защитных покрытий для снижения деградации из-за высокой ионной проводимости получить на основе селенида меди эффективный термоэлектрик для использования в среднетемпературном диапазоне.

Литература/References

1. H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, and G. J. Snyder. *Nat. Mater.* **11**, 422–425 (2012). doi: 10.1038/nmat3273
2. S. Ballikaya, H. Chi, J.R. Salvador and C. Uher. *J. Mater. Chem. A*, **1**, 12478–12484 (2013) doi: 10.1039/c3ta12508d
3. T.W. Day, K.A. Borup, T. Zhang, F. Drymiotis, D.R. Brown, X. Shi, L. Chen, B.B. Iversen, G.J. Snyder. *Materials for Renewable and Sustainable Energy*, **3**, 26–5 (2014) doi: 10.1007/s40243-014-0026-5
4. Yushina L.D. *Solid state chemotronics*. Ekaterinburg: Ural Department of Russian Academy of Sciences (2003) 204 p. (In Russian) Юшина Л.Д. *Твердотельная хемотроника*. Екатеринбург: УРО РАН. 2003. 204 с.
5. M.Kh. Balapanov, I.B. Zinnurov, G.R. Akmanova. *Physics of the Solid State*, **48**, 1868–1871 (2006). doi:10.1134/S1063783406100076
6. A. Casu, A. Genovese, L. Manna, P. Longo, J. Buha, G.A. Botton, S. Lazar, M.U. Kahaly, U. Schwingenschloegl, M. Prato, H. Li, S. Ghosh, F. Palazon, F. De Donato, S.L. Mozo, E. Zuddas, and A. Falqui. *ACS Nano*, **10**, 2406–2414 (2016). DOI: 10.1021/acsnano.5b07219
7. M. C. Nguyen, J. H. Choi, X. Zhao, C. Z. Wang, Z. Zhang, K. M. Ho. *Physical Review Letters*, **111**, 165502 (2013) doi: 10.1103/PhysRevLett.111.165502
8. Y. Tashiro, K. Taniguchi, H. Miyasaka. *Electrochimica Acta*, **210**, 655–661 (2016). DOI: 10.1016/j.electacta.2016.05.202
9. W. Zhang, J. Xu, Z. Yang, S. Ding, C. Zeng, L. Chen, Q. Wang. *Adv. Funct. Mater.* **19**, 1759–1766 (2009). doi: 10.1002/adfm.200801430
10. A. Wolf, T. Kodanek and D. Dorfs. *Nanoscale*, **7**, 19519–19527 (2015). DOI: 10.1039/C5NR05425G
11. P. Kumar, K. Singh. *Struct. Chem.*, **22**, 103–110 (2011) DOI: 10.1007/s11224-010-9698-3
12. C. M. Hessel, V. P. Pattani, M. Rasch, M. G. Panthani, B. Koo, J. W. Tunnell, B. A. Korgel. *Nano Lett.* **11**, 2560–2566 (2011). DOI: 10.1021/nl201400z
13. X. Liu, W.-C. Law, M. Jeon, X. Wang, M. Liu, C. Kim, P. N. Prasad, M. T. Swihart. *Adv. Health. Mat.* **2**, 952–957 (2013) DOI: 10.1002/adhm.201200388
14. M. A. Korzhuev, V. F. Bankina, B. F. Gruzinov, G. S. Bushmarina. *Semiconductors*, **23**, 959 (1989). (In Russian) М. А. Коржуев, В. Ф. Банкина, Б. Ф. Грузинов, Г. С. Бушмарина. *Физика и техника полупроводников*, **23**, 1545–1551 (1989).
15. A. A. Voskanyan, P. N. Inglizyan, S. P. Lalikin, I. A. Plutto, Y. M. Shevchenko. *Soviet physics. Semiconductors*. (1978). (In Russian) А. А. Восканян, П. Н. Инглизьян, С. П. Лалыкин, И. А. Плютто, Я. М. Шевченко. *Физика и техника полупроводников*, **12**, 2096–2099 (1978).
16. R. A. Yakshibaev, V. N. Konev, M. K. Balapanov, *Sov. Phys. Solid State* **26**, 2189–2191. (1984) (In Russian) Р. А. Якшибаев, В. Н. Конев, М. Х. Балапанов. *Физика твердого тела*, **26**, 3641–3645 (1984).
17. N. Kh. Abrikosov, V. F. Bankina, L. V. Poretskaya, E. V. Skudnova, and S. N. Chizhevskaya. *Poluprovodnikovye Khal'kogenidy i Splavy na Ikh Osnove (Semiconducting Chalcogenides and Alloys on Their Basis)*. Moscow: Nauka, 1975. (In Russian) Н. Х. Абрикосов, В. Ф. Банкина, Л. В. Поретская, Е. В. Скуднова, С. Н. Чижевская. *Полупроводниковые халькогениды и сплавы на их основе*. М.: Наука, (1975). 220 с.
18. O. Milat, Z. Vucic, B. Ruscic. *Solid State Ionics* **23**, 37 (1987). DOI: 10.1016/0167-2738(87)90079-8
19. S. A. Danilkin, M. Avdeev, M. Sale, T. Sakuma. *Solid State Ionics*, **225**, 190–193 (2012). DOI: 10.1016/j.ssi.2012.02.046
20. T. Ohtani, Y. Tachibana, J. Ogura, T. Miyaka, Y. Okada, Y. Yokota. *J. Alloys and Comp.* **279**, 136–141 (1998) doi: 10.1016/S0925-8388(98)00674-4
21. R. A. Yakshibaev, V. N. Konev, N. N. Mukhamadeeva, M. Kh. Balapanov. *Izv. Akad. Nauk SSSR, Neorg. Mater.* **24**, 501–503 (1988). (In Russian) Р. А. Якшибаев, В. Н. Конев, Н. Н. Мухамадеева, М. Х. Балапанов. *Изв. АН СССР. Неорг. мат.* **24**, 501–503 (1988).
22. S. Miyatani. *J. Phys. Soc. Japan*, **34**, 422–432 (1973). doi: 10.1143/JPSJ.34.423
23. V. M. Berezin, and G. P. Vyatkin. *Superionnye poluprovodnikovye khal'kogenidy (Superionic Chalcogenide Semiconductors)*, Chelyabinsk: Yuzhno-Ural. Gos. Univ., 2001. 135 p. (In Russian) В. М. Березин, Г. П. Вяткин. *Суперионные полупроводниковые халькогениды*. Челябинск.: Изд. Ю. УрГУ, 2001. 135 с.
24. D. R. Brown, T. Day, T. Caillat, and G. J. Snyder. *J. of electr. mat.* **42**, 2014–2019 (2013) DOI: 10.1007/s11664-013-2506-2
25. C. Wagner. *Progr. in Sol. Chem. Phys.*, **7**, 1–37 (1972). doi: 10.1016/0079-6786(72)90003-9
26. P. Peranatham, Y. L. Jeyachandran, C. Viswanathan, N. N. Praveena, P. C. Chitra, D. Mangalaraj, and Sa. K. Narayandass. *Mater. Charact.* **58**, 756 (2007). doi: 10.1016/j.matchar.2006.11.019

27. R.M. Murray, R.D. Heyding. Canadian Journal of Chemistry. **53**, 878–887 (1975). doi: 10.1139/v75-122
28. K. Chrissafis, N. Vouroutzis, K.M. Paraskevopoulos, N. Frangis, C. Manolikas. J. Alloys and Comp. **385**, 169–172 (2004) doi:10.1016/j.jallcom.2004.04.119
29. X. Xing-Xing, X. Wen-Jie, T. Xin-Feng and Z. Qing-Jie. Chin. Phys. B **20**, 087201 (2011) doi: 10.1088/1674–1056/20/8/087201
30. P. Kubaschewski, and H. Nolting. Ben Bunsen-Ges. Phys. Chem., **77**, 70–74 (1973) DOI:10.1002/bbpc.19730770203
31. N.Kh. Abrikosov, V.F. Bankina, M.A. Korzhuev, G.K. Demensky, O.A. Teplov. Sov. Phys. Solid State **25**, 2911–2916 (1983). (In Russian) Н.Х. Абрикосов, В.Ф. Банкина, М.А. Коржуев, Г.К. Деменский, О.А. Теплов. Физика твердого тела. **25**, 2911–2916 (1983).