

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение  
высшего образования «Уральский федеральный университет  
имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

На правах рукописи



ЩЕТНИКОВ Олег Павлович

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

1.3.8. – Физика конденсированного состояния

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Екатеринбург – 2023

Работа выполнена на кафедре физики конденсированного состояния и наноразмерных систем Института естественных наук и математики Федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель: доктор физико-математических наук,  
профессор,  
**БАБУШКИН Алексей Николаевич**

Официальные оппоненты: **СИДОРОВ Валерий Евгеньевич**,  
доктор физико-математических наук, профессор,  
главный научный сотрудник, директор научного  
образовательного центра «Расплав» в составе  
ФГБОУ ВО «Уральский государственный  
педагогический университет»

**ЛУПИЦКАЯ Юлия Александровна**,  
кандидат физико-математических наук, доцент кафедры  
физики конденсированного состояния физического  
факультета ФГБОУ ВО «Челябинский государственный  
университет»

Ведущая организация: ФГБОУ ВО «Уфимский университет науки и  
технологий»

Защита состоится «09» июня 2023 г. в 12 часов 00 мин на заседании диссертационного совета Д 24.2.431.01 при Челябинском государственном университете по адресу: 454001, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте

Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2023 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета



Загребин М.А.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы исследования

Многокомпонентные халькогенидные материалы представляют интерес 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]. 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, имеющим в диапазоне 300 - 450 К высокие значения термоэлектрической добротности, характеризующей эффективность преобразования тепла в электричество и являющейся критерием возможности применения материала для тех или иных термоэлектрических устройств. Создание многофазных материалов с различной шириной запрещенной зоны и увеличенной по отношению к основной матрице плотностью заряда ведет 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.

Одним из способов улучшения термоэлектрических свойств материалов является легирование примесями. 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.

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) [11-15], позволяют создавать твердые растворы замещения и использовать соединение CuAsSe<sub>2</sub> в качестве перспективного легирующего 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.

### **Степень изученности проблемы**

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 [7] (Китай), Li-Dong Zhao [16] (США), D. Sidharth [17] (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 [18] (Азербайджан). Однако, недостаточно исследована взаимосвязь свойств (структуры, электро- и теплофизических характеристик, ионной проводимости) способствующих повышению величины термоэлектрической добротности.

### **Целями работы являются:**

- 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.

### **В рамках поставленных целей необходимо решить следующие задачи:**

- изучение влияния состава и температуры на полное комплексное сопротивление синтезированных образцов методом импедансной спектроскопии;
- исследование термоэдс и теплопроводности соединений с общей формулой (GeSe)<sub>1-x</sub>(CuAsSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>;
- 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 работы**

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.

### **Соответствие диссертации паспорту специальности**

Диссертация соответствует паспорту специальности 1.3.8 – Физика конденсированного состояния: формуле специальности «...теоретическое и экспериментальное исследование природы кристаллических и аморфных, неорганических и органических веществ в твердом и жидком состояниях и изменение их физических свойств при различных внешних воздействиях» и областям исследования п.1 «... экспериментальное изучение физической природы свойств металлов и их сплавов, неорганических и органических соединений, диэлектриков ... как в твердом, так и в аморфном состоянии в зависимости от ... температуры и давления» и п.6 «Разработка

экспериментальных методов изучения физических свойств и ... получения материалов с определенными свойствами».

### **Личный вклад автора**

Автор принимал личное участие в постановке задач и проведении экспериментов. Все представленные в диссертации результаты получены непосредственно автором. Им же была выполнена обработка и интерпретация экспериментальных данных, а также обсуждение и подготовка публикаций по теме диссертации.

### **На защиту выносятся следующие результаты:**

1. Существенное возрастание термоэдс по мере повышения температуры наблюдается при концентрациях, соответствующих гомогенности  $\text{CuGeAsSe}_3$  (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.
2. Основной вклад в полную теплопроводность материалов вносят колебания кристаллической решетки и биполярная диффузия носителей заряда, при этом вклад электронной теплопроводности составляет менее 1 %. Теплопроводность изученных материалов немонотонно изменяется при повышении температуры.
3. 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 научных результатов**

Достоверность обсуждаемых экспериментальных результатов подтверждается комплексным характером проведенных исследований с применением современных методик, оборудования, теоретических моделей и программного обеспечения, корреляцией результатов работы с известными литературными данными, а также их многократной повторяемостью и воспроизводимостью на различном измерительном оборудовании.

### **Апробация работы**

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 наноэлектроники» (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).

### **Публикации**

Основное содержание диссертационного исследования изложено в 11 научных работах, в том числе 3 статьях в рецензируемых научных изданиях, определенных ВАК Минобрнауки РФ и индексируемых международными базами данных SCOPUS и Web of Sciences.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка авторской литературы и списка цитируемой литературы. Общий объем диссертации – 108 страниц, включая 81 рисунок и 13 таблиц. Библиографический список содержит 98 наименований.

### **ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ**

**Во введении** обоснована актуальность выбора темы диссертации и объектов исследования, определены цели и задачи исследования, отмечена новизна и практическая значимость.

**В главе 1** 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. Производительность термоэлектрического материала характеризуется величиной термоэлектрической добротности  $Z$ , имеющей размерность обратной температуры и определяющей эффективность цикла Карно по превращению тепла. Общепринятым является использование безразмерной комбинации параметров  $ZT$ :

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{k} T, \quad (1)$$

где  $S$  – 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. Ввиду того, что термоэдс и электропроводность определяются исключительно электронными свойствами, их объединяют в произведение  $S^2 \times \sigma$  называемое фактором мощности, значительная величина которого обеспечивает большую разность потенциалов и существенный поток носителей заряда. При этом коэффициент теплопроводности является единственным параметром, учитывающим как колебания решетки, так и движение электронов. Величина термоэлектрической добротности 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.

Соединения IV-VI являются перспективными термоэлектрическими материалами. При повышении концентрации носителей заряда и снижении решеточной теплопроводности GeSe способен обеспечить потенциально высокую термоэлектрическую добротность.

Введение меди в 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.

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 CuAsSe<sub>2</sub> позволяют создавать твердые растворы замещения, а также рассматривать данное соединение в качестве перспективного легирующего материала для GeSe p-типа в целях повышения термоэлектрических характеристик.

В четверных соединениях (при легировании Ge<sub>1-x</sub>Ag<sub>x</sub>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 [18].

**В главе 2** описаны синтез и аттестация исследуемых образцов, методики проведения измерений.

Синтез исследованных соединений с общей формулой (GeSe)<sub>1-x</sub>(CuAsSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> осуществлен путем сплавления реактивов высокой чистоты (не ниже ОСЧ) в кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления  $10^{-4}$  Па и заполненных инертным газом до  $0,5 \times 10^5$  Па с последующим ступенчатым плавным повышением температуры до 1370 К, выдержкой и плавным охлаждением до комнатной температуры [19].

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 образцов приведена в таблице 1 (для смеси фаз – весовые проценты). 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 [20].

Исследование полной теплопроводности проводили методом динамического калориметра на модернизированном измерителе ИТ-λ-400 с автоматизированной системой управления и регистрации измеряемых параметров.

Таблица 1 – Кристаллическая структура исследованных образцов (GeSe)<sub>1-x</sub>(CuAsSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub>

x	Сингония	Параметры
0 (GeSe)	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 (CuAsSe <sub>2</sub> )	Кубическая	a=0.549

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 1260А. Генерацию термоэдс производили нагреванием одной из поверхностей образца с помощью резистивного нагревательного элемента. Измерения проводили в вакуумированной замкнутой ампуле при остаточном давлении воздуха  $\approx 3$  кПа.

**В главе 3** представлены результаты измерения импеданса исследуемой серии образцов (GeSe)<sub>1-x</sub>(CuAsSe<sub>2</sub>)<sub>x</sub> при  $0,1 \leq x \leq 0,9$  в диапазоне температур 300 – 445 К. 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 к образцу. Построение эквивалентных схем, соответствующих годографам импеданса, осуществлено с помощью программного комплекса ZView (Scribner Association), позволяющем подобрать наиболее точную аппроксимацию экспериментальных данных, а также выдающий параметры эквивалентной схемы и критерии точности аппроксимации.

Обнаружено, что годографы для образцов с концентрациями  $x = 0,1$  (рисунок 1а), 0,2 и 0,3 имеют вид полуокружностей, центры которых, в основном, лежат ниже оси абсцисс. Эффекты на границах зерен материала приводят к тому, что центры аппроксимирующих полуокружностей лежат ниже оси абсцисс, что соответствует релаксационному диэлектрическому отклику, интерпретируемого эквивалентной схемой, состоящей из частотно-зависимого элемента постоянного угла сдвига фаз CPE (Constant Phase Element) и сопротивления R. Импеданс элемента постоянной фазы описывается выражением:

$$z_{CPE} = A^{-1}(i\omega)^{-n} \quad (2)$$

где  $A$  — фактор пропорциональности;  $n$  — экспоненциальный показатель, обозначающий фазовое отклонение.

Величина  $n$  в общем случае имеет определенный физический смысл: емкостной характер при  $n = 1$ , характер проводимости при  $n = 0$  и индуктивный характер при  $n = -1$ .

Для образца с концентрациями  $x = 0,1$  обнаружено наличие двух фаз (две дуги полуокружности). Высокочастотная фаза отвечает объему кристаллитов (CPE1-R1), низкочастотная (CPE2-R2) – границам кристаллитов. Такая ситуация является типичной для поликристаллов, так как при уменьшении частоты при регистрации спектра импеданса для кристаллического материала сначала наблюдаются элементы, отвечающие объему, а затем границам зерен. Это связано с большей величиной емкости границ зерен по сравнению с объемом.

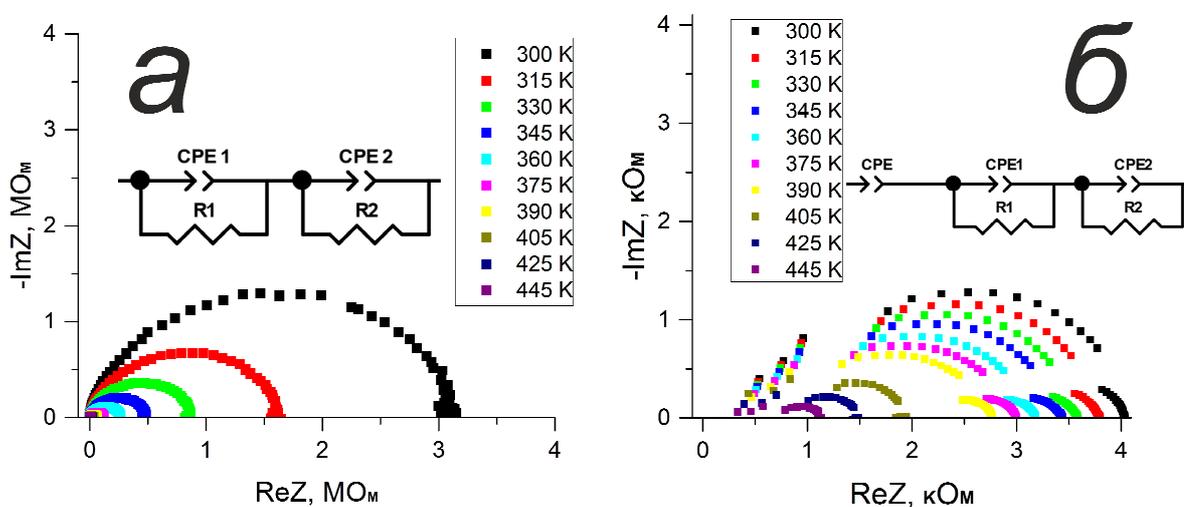


Рисунок 1 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,1$  (а) и 0,2 (б) в диапазоне температур 300 – 445 К

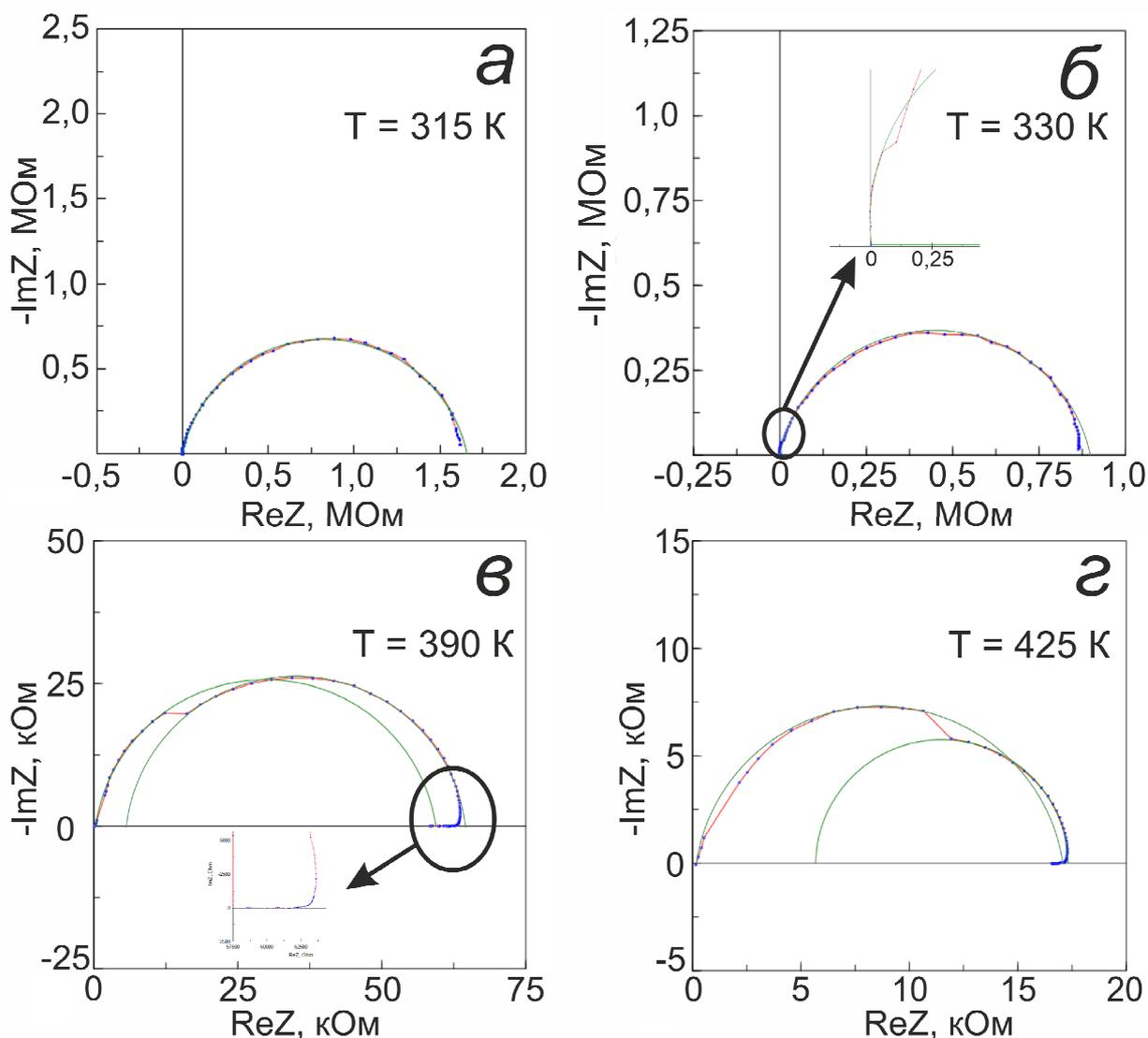


Рисунок 2 – Аппроксимация годографов импеданса для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,1$  при температурах: а) 315 К, б) 330 К, в) 390 К, г) 425 К

При увеличении концентрации  $x$  от 0,1 до 0,2 годограф импеданса в частотном диапазоне от 32 до 6,9 МГц приобретает вид прямой (с углом наклона  $45^\circ$ ), схожей с импедансом диффузии (CPE) с экспоненциальным показателем  $n = 0,5$  (рисунок 1б). 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 в области высоких частот. Высокочастотная полуокружность (CPE1-R1) может соответствовать объему образца, низкочастотная полуокружность (CPE2-R2) – 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).

Годограф для образца с концентрацией  $x = 0,3$  имеет вид симметричных полуокружностей, центры которых находятся вблизи оси  $ReZ$ , следовательно, угол фазового сдвига составляет  $\sim 90$  (рисунок 3). 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 образцами при концентрациях  $0,1 \leq x \leq 0,2$ , электрофизические свойства при  $x = 0,3$  слабо подвержены влиянию повышенных температур. Ввиду того, что спектр импеданса представляет единичную полуокружность, смещенную вдоль действительной оси относительно начала координат, то такое поведение позволяет предложить, что  $R1$  соответствует сопротивлению объема образца,  $R$  – контактному сопротивлению.

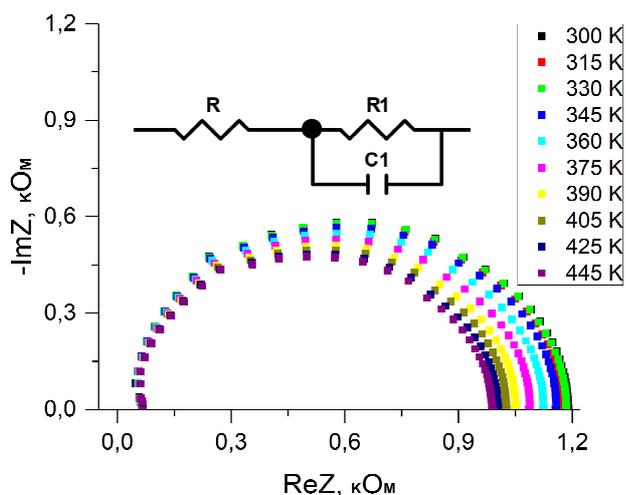


Рисунок 3 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(GeSe)_{1-x}(CuAsSe_2)_x$  при  $x = 0,3$  в диапазоне температур 300 – 445 К

При концентрациях  $x$  свыше 0,4 мнимая составляющая импеданса переходит из отрицательной области значений в положительную, что свидетельствует об отставании по фазе тока от напряжения. 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. Ионы меди концентрируются вблизи отрицательно заряженного электрода, создавая градиент концентраций ионов по образцу, что приводит к появлению диффузионного потока ионов. Этот 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 [20].

Подобный вид годографа импеданса может реализоваться при задержке реакции носителей заряда на приложенное электрическое поле. Поэтому при воздействии периодически изменяющихся электрических полей соответствующие вариации движения носителей заряда отстают по фазе от изменений напряженности электрического поля. В

структуре эквивалентных схем это проявляется аналогично наличию индуктивности. Аналогичный годограф импеданса имеют кремниевые диоды с емкостным характером мнимой составляющей [21].

Годограф импеданса для образца с концентрацией  $x = 0,5$  имеет вид, схожий с  $x = 0,4$ , однако температурное влияние на действительную компоненту импеданса, лежащую при низких частотах в диапазоне 30 – 50 Ом, менее выраженное.

При увеличении концентрации  $x$  с 0,5 до 0,6 внешний вид годографа импеданса образца в области температур 300 – 400 К претерпевает изменение – 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 вещественной части импеданса. При температурах свыше 405 К годограф приобретает вид, схожий для образцов с концентрациями  $x = 0,4$  и 0,5, с увеличением действительной составляющей импеданса на 20 %. Если для образцов с концентрациями  $x = 0,1-0,5$  удельная электропроводность монотонно возрастает с повышением внешней температуры, то при  $x = 0,6$   $\sigma$  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 возросла, что может быть обусловлено фазовым переходом, имеющим место при данных температурах [20].

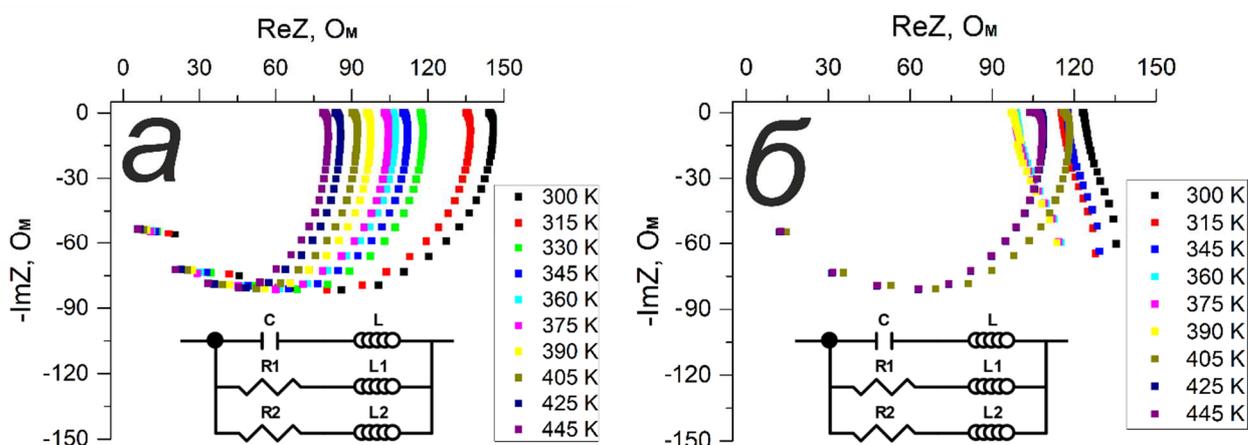


Рисунок 4 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,4$  (а) и 0,6 (б) в диапазоне температур 300 – 445 К

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 вещественной составляющей с изменением вида годографа импеданса. В работе [22] подобный переход в низкоомное состояние связывается с разогревом вещества в межэлектродном пространстве и выделению низкоомной фазы  $\text{Cu}_3\text{AsSe}_4$  из  $\text{CuAsSe}_2$ . При высоких частотах появляется характерный емкостной «загиб», схожий с концентрациями  $x = 0,4 - 0,7$ .

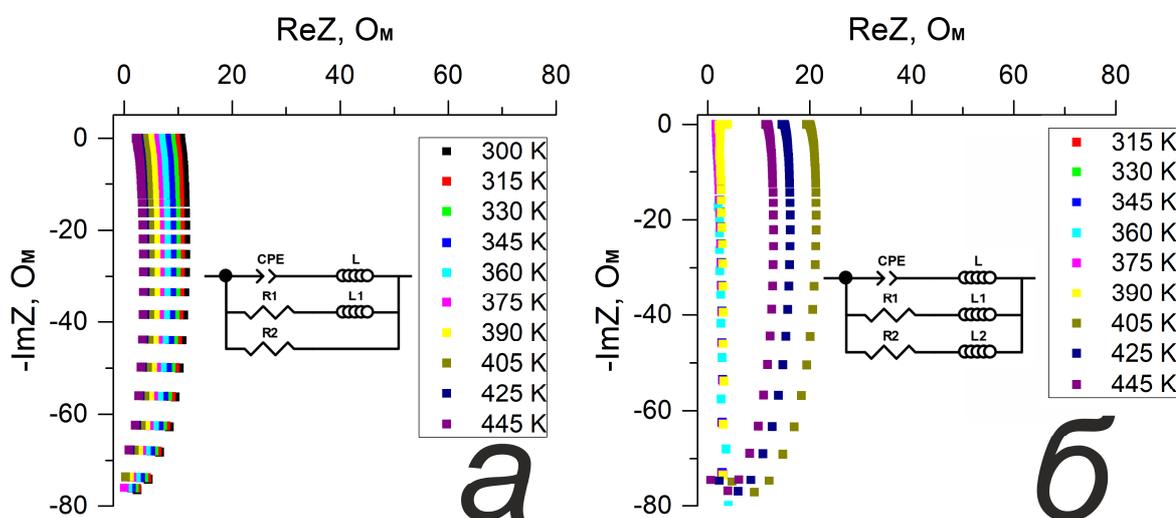


Рисунок 5 – Годограф импеданса и соответствующая эквивалентная схема для  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,8$  (а) и  $0,9$  (б) в диапазоне температур  $300 - 445$  К

Для образцов с концентрациями  $x = 0,1, 0,2$  и  $0,6$  (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 (рисунок 2в). Подобный низкочастотный импеданс связывается с эффектом отрицательной емкости (псевдоиндуктивность), отражающим соответствующий фазовый сдвиг между током и напряжением. Такое поведение низкочастотного импеданса характеризует нестационарный процесс (какое-либо возможное изменение на поверхности электрода, зависящее от времени, внутренняя поляризация образца). В ряде работ явление отрицательной емкости (как вид представления отрицательной реактивной проводимости) связывается с p-n переходом в барьерных структурах, содержащих точечные дефекты и их комплексы. Также, отрицательная емкость

наблюдается во многих полупроводниковых структурах, таких как поликристаллический кремний, многослойные гетероструктуры и халькогенидные пленки [23-26].

В главе 4 представлены результаты исследования термоэдс, теплопроводности, а также оценки термоэлектрической добротности в диапазоне температур 300 – 390 К.

Результаты измерения термоэлектрических свойств  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  для  $0,1 \leq x \leq 0,9$  показали, что термоэдс монотонно изменяется при повышении температуры, причем значение коэффициента Зеебека достаточно велико (за исключением концентраций  $x = 0,8$  и  $0,9$ ) (рисунок 6). Для концентраций  $x = 0,8$  и  $0,9$  при металлическом характере проводимости влияние температуры на величину термоэдс отсутствует.

Термоэдс образца с концентрацией  $x = 0,2$  уменьшается по мере повышения температуры. В ряде работ данный факт объясняется многофазностью образца и возросшей концентрацией носителей заряда.

При концентрациях  $0,3 \leq x \leq 0,9$  термоэдс возрастает по мере увеличения температуры. Наибольшая величина  $S(T)$  наблюдается для образца с концентрацией  $x = 0,1$ , имея максимум при 340 К. Свыше 340 К 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.

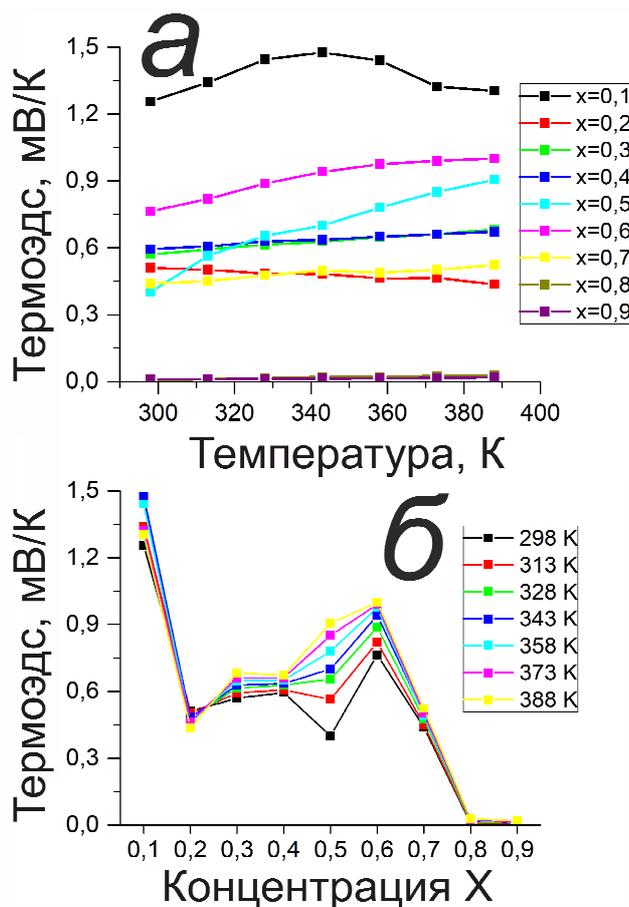


Рисунок 6 – Зависимость термоэдс материалов системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $0,1 \leq x \leq 0,9$  от температуры (а) и концентрации (б)

Слабое возрастание термоэдс (менее 20 %) образцов с концентрациями  $x = 0,3$ ,  $0,4$  и  $0,7$  при увеличении температуры возможно в случае прыжкового переноса заряда с переменной длиной прыжка.

Измерения теплопроводности в диапазоне температур  $300 - 390$  К показали, что температурные зависимости не подчиняются закону  $T^{-1}$ , таким образом фононная теплопроводность не является единственным механизмом переноса тепла в материалах данной системы (рисунок 7). Оценка электронной составляющей на основе закона Вильдемана-Франца показала, что 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.

Рост теплопроводности по мере повышения температуры объясняется увеличением вклада в общую теплопроводность биполярной диффузии носителей заряда, связанной с появлением собственной проводимости. Возможно, проявляется перенос тепла фотонами, существование которого в  $\text{CuAsSe}_2$  было обнаружено в работе [27]. Обнаружено значительное снижение теплопроводности при  $358$  К, что может быть связано с влиянием ионного переноса. В работе [18] 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.

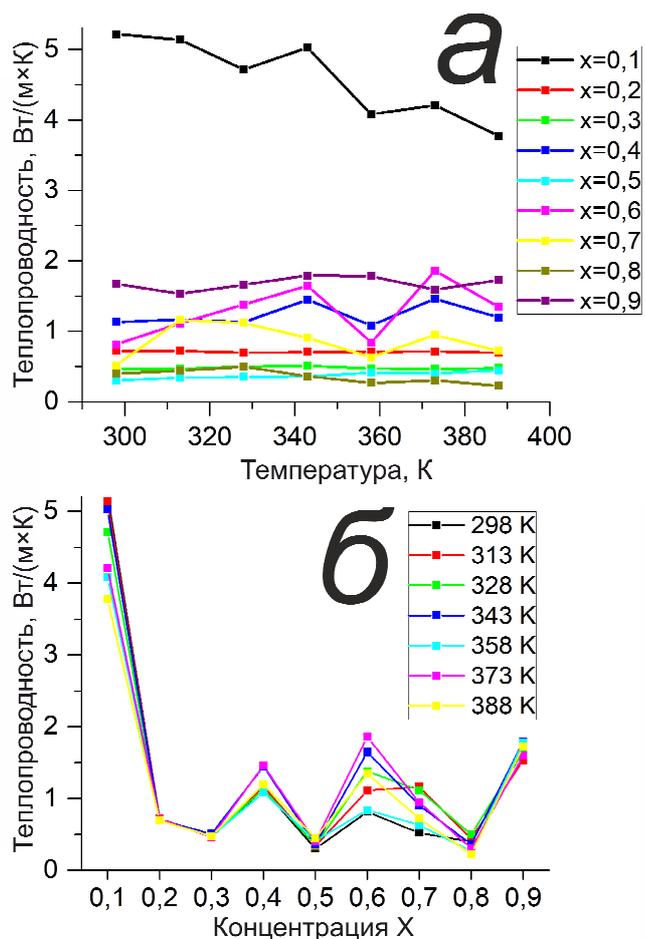


Рисунок 7 – Зависимость полной теплопроводности материалов системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $0,1 \leq x \leq 0,9$  от температуры (а) и концентрации (б)

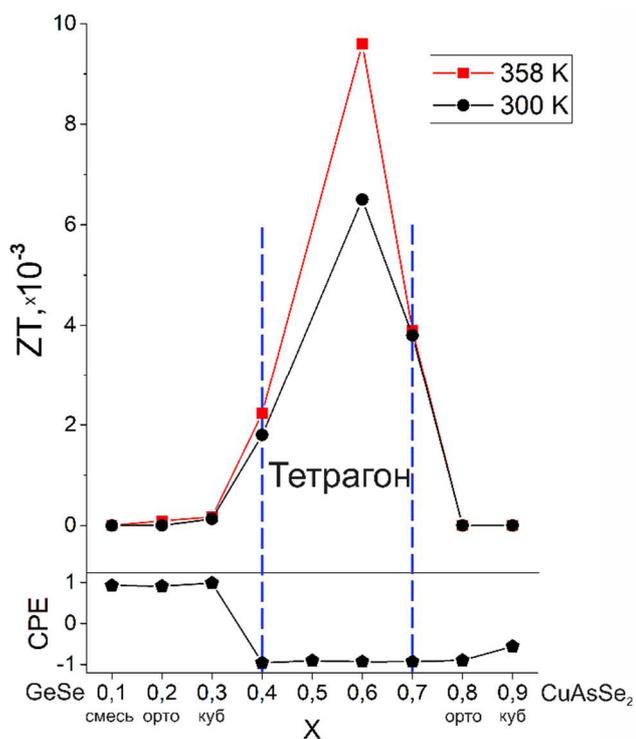


Рисунок 8 – Концентрационная зависимость термоэлектрической добротности (сверху) и экспоненциальный показатель элемента постоянной фазы (снизу) в материалах системы  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $0,1 \leq x \leq 0,9$

Максимальная термоэлектрическая добротность  $ZT = 0,01$  достигается в образце с концентрацией  $x = 0,6$ , имеющем тетрагональную кристаллическую структуру. Именно при этой концентрации наблюдается изменение вида годографа импеданса при повышении температуры, смена знака экспоненциального показателя ЭПФ, соответствующая отставанию тока по фазе от напряжения (рисунок 8 снизу), значительное снижение теплопроводности при 358 К. Полученная величина  $ZT$  находится на уровне современных термоэлектрических материалов, не содержащих теллур и его летучие соединения, вблизи комнатной температуры (300 – 400 К) (таблица 2).

Таблица 2 – Термоэлектрическая добротность  $(\text{GeSe})_{1-x}(\text{CuAsSe}_2)_x$  при  $x = 0,6$  по сравнению с современными эффективными низкотемпературными материалами [28]

Материал	Температура, К	$ZT, \times 10^{-3}$
$(\text{GeSe})_{0,4}(\text{CuAsSe}_2)_{0,6}^*$	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

**В заключении** сформулированы основные результаты диссертационной работы:

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, отражающей 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.

#### **МАТЕРИАЛЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ:**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, рекомендованных ВАК РФ:**

1. Electrical properties of polycrystalline materials from the system Cu-As-Ge-Se under high pressure condition / V.E. Zaikova, N.V. Melnikova, **O.P. Shchetnikov**, A.N. Babushkin [et al.] // J. Phys. Conf. Ser. – 2017. – Vol. 917, № 8. – P. 082009. doi: 10.1088/1742-6596/917/8/082009. – 0,69 п.л./0,35 п.л. (Scopus и Web of Science)
2. **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. – 0,23 п.л./0,2 п.л. (РИНЦ)
3. 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.  
Thermal conductivity and thermoelectric power of compounds in the Cu-Ge-As-Se system / **O.P. Shchetnikov**, N.V. Melnikova, A.N. Babushkin, V.M. Kiseev // Technical physics. – 2021. – V. 66, № 1. – P. 41-45. doi: 10.21883/JTF.2021.01.50271.156-20. – 0,58 п.л./0,45 п.л. (Scopus и Web of Science)

#### Другие публикации:

4. 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. – 0,13 п.л./0,05 п.л.
5. ПЭМ аморфных nanoостровков 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. – 0,19 п.л./0,05 п.л.
6. **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. – 0,12 п.л./0,12 п.л.
7. **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. – 0,06 п.л./0,05 п.л.
8. Влияние температуры на электрофизические свойства  $\text{Cu}_4\text{As}_2\text{S}_5$  / **О.П. Щетников**, Н.В. Мельникова, А.А. Мирзорахимов, Ю.А. Деева // Двадцать пятая всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых учёных ВНКСФ-25. Севастополь, - 2019. – С. 147-148. – 0,23 п.л./0,18 п.л.
9. **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 // Тезисы Всероссийской конференции с международным участием «Химия твердого тела и функциональные материалы». Санкт-Петербург, – 2018. – С. 350. – 0,06 п.л./0,05 п.л.
10. **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. – 0,35 п.л./0,25 п.л.
11. **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. – 0,23 п.л./0,17 п.л.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ 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.
17. Sidharth, D. Enhanced thermoelectric performance of band structure engineered  $GeSe_{1-x}Te_x$  samples / D. Sidharth, AS. Alagar Nedunchezian, R. Akilan // Sustainable Energy Fuel. – 2021. – Vol. 6. – P. 1734-1746.
18. Ragimov, S.S. Transport properties of  $(AgSbTe_2)_{0,7}(PbTe)_{0,3}$  / S.S. Ragimov, M.A. Musaev, N.N. Hashimova // Low Temp. Phys. – 2022. –Vol. 48. – P. 787-790. doi: 10.1063/10.0014020.
19. 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.
20. Мельникова, Н.В. Электронная и ионная проводимость  $CuGeAsS_3$  и  $CuGeAsSe_3$ : Дисс. на соиск. уч. ст. канд.физ.-мат.наук: 01.04.07 / Н.В. Мельникова. Екатеринбург, 1993. – 229 с.
21. 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.
22. Борисова, З.У. Химия стеклообразных полупроводников. – Л.: Изд.ЛГУ. – 1983. – С. 230-240.
23. 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.

24. Ershov, M. Negative Capacitance Effect in Semiconductor Devices / M. Ershov, H.C. Liu, L. Li, M. Buchanan, Z.R. Wasilewski [et al.] // IEEE Trans. Electron Devices. – 1998. – Vol. 45, № 10. – P. 2196–2206.
25. 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.
26. 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.
27. 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.
28. 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.