

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 538.911

ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$)

© 2021 г. А. А. Иванов¹, Р. Х. Акчурин², Д. И. Богомолов^{3,4}, В. Т. Бублик³, М. В. Воронов⁵,
М. Г. Лаврентьев^{3,6}, В. П. Панченко^{3,5}, Ю. Н. Пархоменко^{3,5}, Н. Ю. Табачкова^{3,7,*}

¹ *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

² *Московский технологический университет “МИРЭА”, Москва, Россия*

³ *Национальный исследовательский технологический университет “МИСиС”, Москва, Россия*

⁴ *АО “Ферротек Норд”, Москва, Россия*

⁵ *АО “Гиредмет”, Москва, Россия*

⁶ *ООО “РМТ”, Москва, Россия*

⁷ *Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Москва, Россия*

*E-mail: ntabachkova@misis.ru

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 21.12.2020 г.

Проведено исследование фазового состава и термоэлектрических свойств образцов Cu_{2-x}Se при разном отклонении состава от стехиометрии ($x = 0.03, 0.08, 0.13, 0.18, 0.23$). Объемные термоэлектрические материалы на основе Cu_{2-x}Se получены методом искрового плазменного спекания. Исследование фазового состава проводили методом рентгеновской дифрактометрии. В зависимости от состава материалы на основе Cu_{2-x}Se представляли собой либо однофазный материал, содержащий только кубическую фазу $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$, либо двухфазный, содержащий при комнатной температуре смесь моноклинной $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ и кубической $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ фаз. Показано, что отклонение состава от стехиометрии оказывает значительное влияние на электрофизические характеристики материала. При увеличении отклонения состава от стехиометрии в Cu_{2-x}Se увеличивается концентрация основных носителей заряда, что связано с образованием вакансий меди. Существенный вклад в термоэлектрическую эффективность соединений Cu_{2-x}Se вносит изменение теплопроводности. Из исследованного диапазона составов максимальными значениями термоэлектрической эффективности $ZT \sim 1.3$ при 600°C обладали образцы состава $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$.

DOI: 10.1134/S1992722321030080

ВВЕДЕНИЕ

Для термоэлектрического материаловедения поиск и получение новых материалов с повышенной термоэлектрической эффективностью ZT представляют ключевую проблему, поскольку величина ZT материала определяет функциональные возможности и эксплуатационные характеристики изготавливаемых на его основе термоэлектрических преобразователей энергии. Эффективность термоэлектрических генераторов (ТЭГ) возрастает при увеличении рабочего диапазона температур, т.е. при переходе от низко- к среднетемпературному термоэлектрическому материалу (ТЭМ) ($\Delta T = 500\text{--}900\text{ K}$). Большой интерес представляют высокоэффективные среднетемпературные материалы, к которым относятся ТЭМ на основе Cu или Ag, такие как Cu_{2-x}M ($M = \text{S, Se и Te}$) [1–12]. Типичными представителями

подобных материалов являются соединения на основе Cu_{2-x}Se [3, 5, 7, 8].

Селенид меди является перспективным материалом для ТЭГ и обладает исключительно высокой термоэлектрической эффективностью. В [13–15] сообщалось о получении Cu_2Se с добротностью ZT от 1.2 до 1.6 в интервале температур от 800 до 1000 К. Считается, что такие высокие значения связаны с аномально низкой теплопроводностью селенида меди при высоких температурах, что объясняется высокой подвижностью ионов меди.

Cu_2Se имеет две модификации: низкотемпературную $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ и высокотемпературную $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ фазы. Фаза $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ имеет ГЦК-решетку, в которой межузельные ионы меди распределены в тетраэдрических, тригональных и октаэдрических порах, однако существуют противоречивые сведения о заселенности данных межузельных пози-

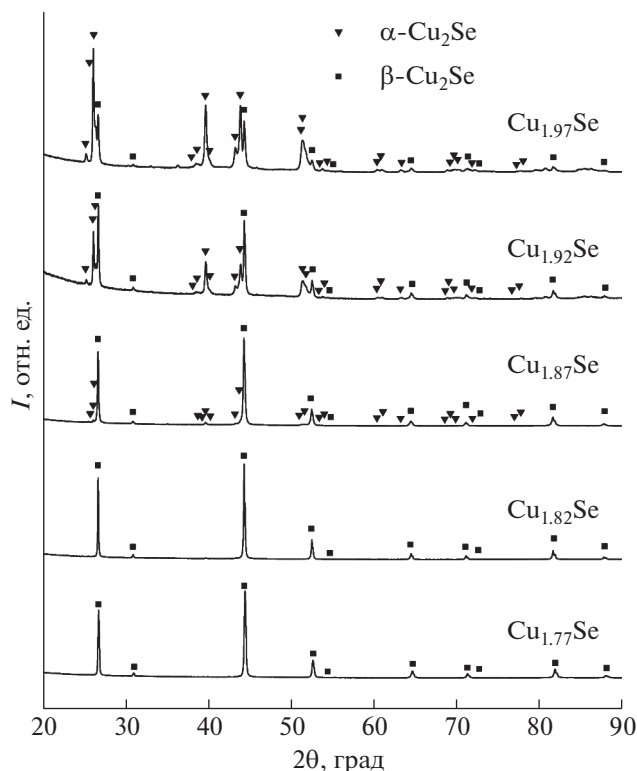


Рис. 1. Дифрактограммы образцов Cu_{2-x}Se после искрового плазменного спекания в зависимости от отклонения состава от стехиометрии.

ций [16–20]. Наличие большого количества межузельных атомов Cu с очень высоким коэффициентом диффузии ($\sim 10^{-5} \text{ см}^2 \text{ с}^{-1}$) приводит к подавлению решеточной теплопроводности и, соответственно, увеличению значений термоэлектрической эффективности [13].

Согласно фазовой диаграмме системы Cu–Se [21] атомные соотношения Cu : Se в фазе Cu_2Se могут изменяться от 2:1 до 1.75:1. Таким образом, химический состав соединения на основе Cu_2Se можно записать как Cu_{2-x}Se ($0 \leq x \leq 0.25$). Очевидно, что такое отклонение от стехиометрии будет влиять на кристаллическую структуру материала [22]. Так, температура фазового перехода для стехиометрического соединения Cu_2Se составляет $\sim 410 \text{ K}$. При отклонении от стехиометрии и увеличении содержания вакансий Cu температура фазового перехода $\alpha \rightarrow \beta$ для Cu_{2-x}Se постепенно сдвигается в область более низких температур [23]. Согласно [24] при $0.15 \leq x \leq 0.25$ Cu_{2-x}Se содержит только кубическую β -фазу даже при комнатной температуре.

Так как увеличение концентрации вакансий Cu будет повышать концентрацию основных носителей заряда, отклонение от стехиометрии в Cu_{2-x}Se будет существенно влиять на транспортные характеристики ТЭМ.

В настоящей работе проведено систематическое исследование фазового состава и термоэлектрических свойств Cu_{2-x}Se ($x = 0.03, 0.08, 0.13, 0.18, 0.23$).

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Образцы селенида меди с различным отклонением от стехиометрического состава получали методом механохимического синтеза с использованием планетарной шаровой мельницы РМ400 (Retsch, Германия). В качестве исходных материалов использовали порошки Cu (99.9%) и Se (99.999%), все операции с которыми проводили в перчаточном боксе в инертной среде. Порошки в соотношениях, отвечающих составам $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.82}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$, помещали в герметичные стальные стаканы со стальными шарами. Соотношение шаров и навески по массе составляло 10:1 соответственно. Помол проводили при комнатной температуре в течение 2 ч со скоростью вращения мельницы 300 об./мин. Полученные порошки синтезированного материала компактировали методом искрового плазменного спекания (ИПС) в установке SPS-511S (SPS Syntex Inc., Япония) с выдержкой 10 мин при 600°C и 50 МПа.

Фазовый состав образцов исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8 при комнатной температуре. Для характеристики морфологии объемных образцов использовали сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) (JSM-6480LV).

Электрофизические параметры измеряли на установке Ulvac ZEM-3 (Япония). Температуропроводность и теплоемкость измеряли методами лазерной вспышки на установке Netzsch LFA 457 (Германия) и дифференциальной сканирующей калориметрии посредством Netzsch DSC-404C соответственно. Теплопроводность вычисляли по формуле $\kappa = D_t C_p d$, где D_t – температуропроводность, C_p – теплоемкость и d – плотность. Вклад решеточной теплопроводности учитывался в соответствии с законом Видемана–Франца, где число Лоренца вычислялось в зависимости от коэффициента термоэдс [25]. Плотность объемных образцов измеряли методом Архимеда.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены дифрактограммы для образцов Cu_{2-x}Se ($x = 0.03, 0.08, 0.13, 0.18, 0.23$) после ИПС.

Для образцов $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.82}\text{Se}$ на дифрактограмме видны только отражения, принадлежащие кубической модификации β - Cu_2Se . Фазовый

состав образцов $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$ представляет собой смесь $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ и $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$. При этом наибольшее количество низкотемпературной α -фазы наблюдается для образца $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$. При увеличении отклонения состава от стехиометрии количество α -фазы уменьшается, а $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ увеличивается. Этот результат хорошо согласуется с фазовой диаграммой [21], которая показывает, что количество моноклинной α -фазы при комнатной температуре постепенно уменьшается с увеличением содержания вакансий Cu в Cu_{2-x}Se .

Результаты фазового анализа образцов после ИПС хорошо согласуются с данными фазового анализа порошков после помола для всех составов. Таким образом, процесс компактирования не изменил структуру и фазовый состав образцов Cu_{2-x}Se .

Методом СЭМ исследовали морфологию поверхности сколов образцов. На рис. 2 приведены изображения поверхности сколов образцов с разным отклонением состава Cu_{2-x}Se от стехиометрического. Размеры элементов структуры изменяются в основном от 1 до 5 мкм для всех исследуемых составов. Так как скалываются зерна в соответствии со структурой халькогенидов преимущественно по плоскостям спайности, отражение электронов от разных кристаллических поверхностей с разным наклоном поверхностей скола зерен позволяет судить о зеренной структуре при формировании изображения в отраженных электронах.

На рис. 3 приведена температурная зависимость электропроводности образцов Cu_{2-x}Se . При увеличении температуры электропроводность для всех исследуемых образцов уменьшается. Но значения электропроводности сильно зависят от состава. При комнатной температуре с увеличением отклонения состава от стехиометрического электропроводность заметно увеличивается. Так, для состава $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ значение электропроводности при комнатной температуре примерно в 5 раз больше, чем для образца $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$. Это может быть связано с увеличением количества вакансий Cu в образцах в Cu_{2-x}Se при увеличении x и, соответственно, увеличении концентрации основных носителей заряда. Данное предположение согласуется с результатами [23], где концентрация носителей заряда для образцов $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.74}\text{Se}$ составляла 0.5 и $4.5 \times 10^{20} \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Немонотонное изменение зависимости проводимости в области температур $25\text{--}200^\circ\text{C}$ для образцов $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$ связано с фазовым переходом низкотемпературной фазы $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ в высокотемпературную кубическую фазу $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$. По данным фазового анализа данные

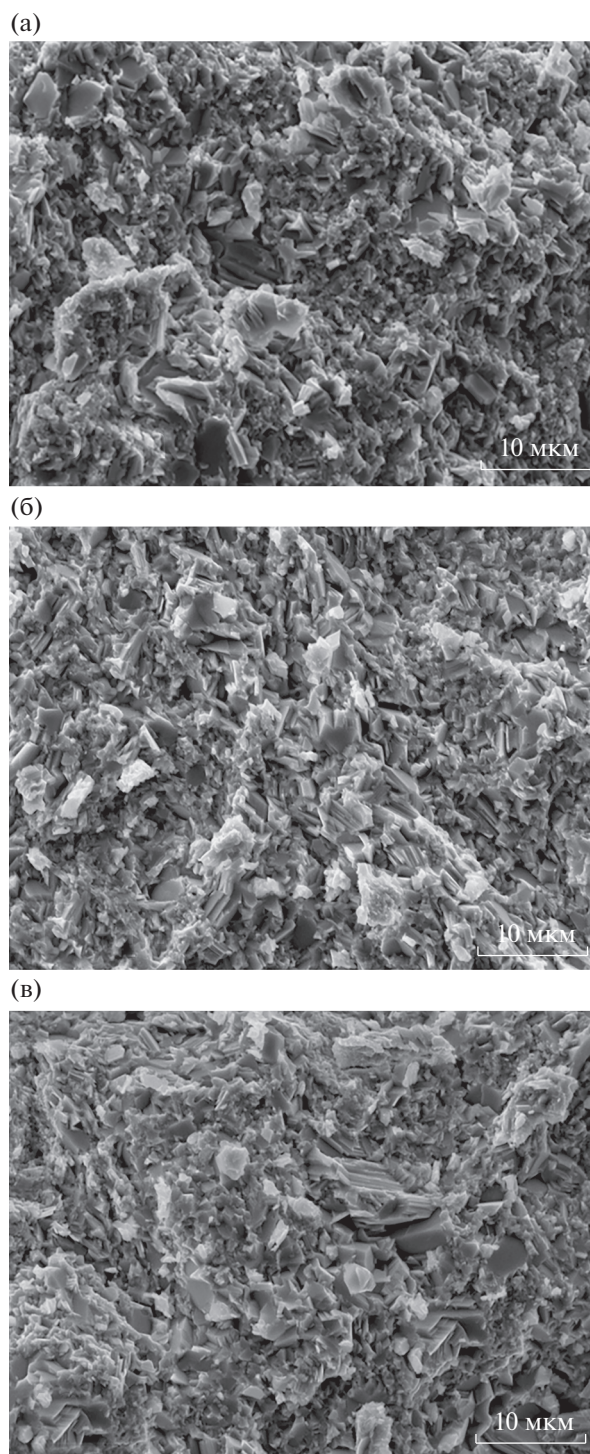


Рис. 2. Изображения поверхности сколов образцов $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ (а), $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$ (б) и $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ (в).

образцы при комнатной температуре содержали смесь α - и β -фаз.

На рис. 4 приведена температурная зависимость коэффициента термоэдс образцов Cu_{2-x}Se . С увеличением температуры значения коэффи-

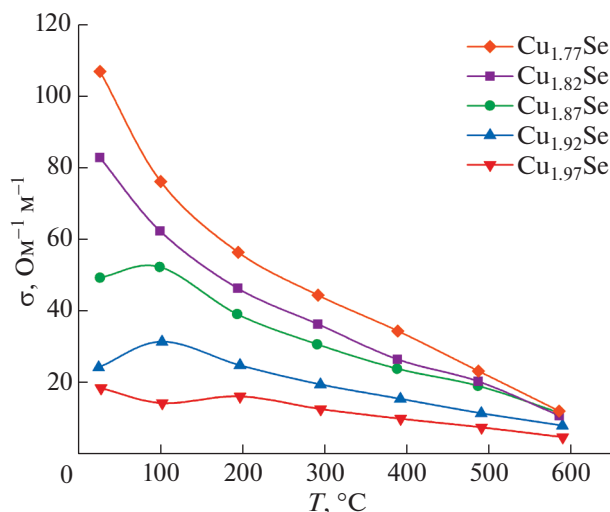


Рис. 3. Температурная зависимость электропроводности Cu_{2-x}Se .

коэффициента термоэдс для всех образцов увеличиваются. Значения коэффициента термоэдс для образцов $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.82}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$ близки при сопоставимых температурах. При уменьшении x в Cu_{2-x}Se и приближении состава к стехиометрическому значения коэффициента термоэдс увеличиваются. Наибольшими значениями коэффициента термоэдс из исследуемого диапазона составов обладают образцы $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ во всем температурном интервале.

Результаты измерений теплоемкости C_p исследуемых образцов показали, что для образцов разного состава значения удельной теплоемкости близки и составляют ~ 0.4 Дж/гр К. На рис. 5 приведена температурная зависимость теплопроводности κ . Для всех исследуемых составов можно наблюдать тенденцию уменьшения теплопроводности с увеличением температуры. При увеличении отклонения состава от стехиометрии значения теплопроводности увеличиваются. При комнатной температуре значение теплопроводности для образца $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ составляет $\kappa = 7.5$ Вт/м К, что почти в 4 раза больше, чем для образца $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ ($\kappa = 1.8$ Вт/м К). При увеличении температуры зависимость теплопроводности от состава сохраняется, но становится менее выраженной. Так, при температуре 600°C значения теплопроводности для образцов $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.82}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$ близки и составляют порядка $\kappa = 2.5$ Вт/м К. Для состава $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$ теплопроводность при 600°C – 1.2 Вт/м К. Минимальное значение $\kappa = 0.98$ Вт/м К при 600°C наблюдали для образца $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$.

Для определения вклада компонентов теплопроводности были рассчитаны температурные

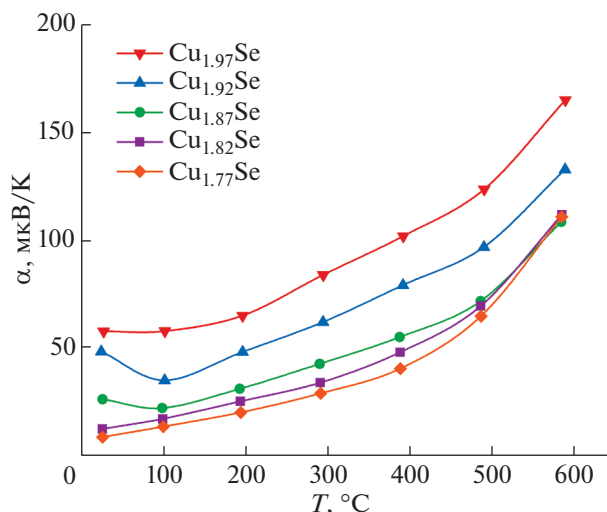


Рис. 4. Температурная зависимость коэффициента термоэдс Cu_{2-x}Se .

зависимости решеточной κ_{lat} и электронной κ_e составляющих согласно следующим выражениям:

$$\kappa_{lat} = \kappa - \kappa_e, \quad (1)$$

$$\kappa_e = L\sigma T, \quad (2)$$

$$L = 1.5 + e^{\frac{|\alpha|}{116}}, \quad (3)$$

где L – число Лоренца, определяемое данными [24], T – абсолютная температура.

На рис. 6 представлены полученные температурные зависимости исследуемых образцов Cu_{2-x}Se . Как видно из рисунка, электронная составляющая теплопроводности κ_e вносит суще-

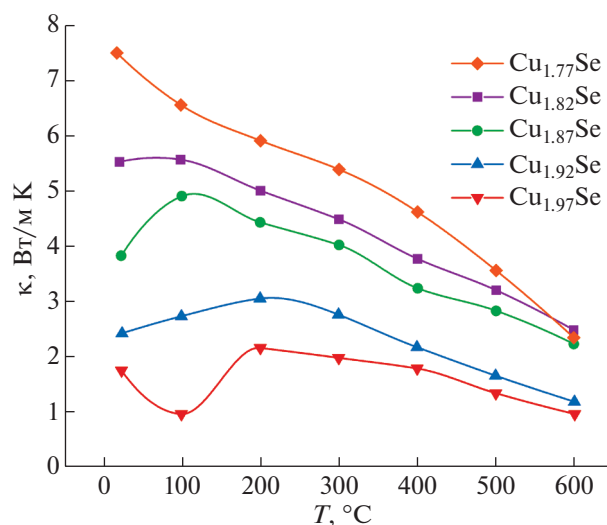


Рис. 5. Температурная зависимость теплопроводности Cu_{2-x}Se .

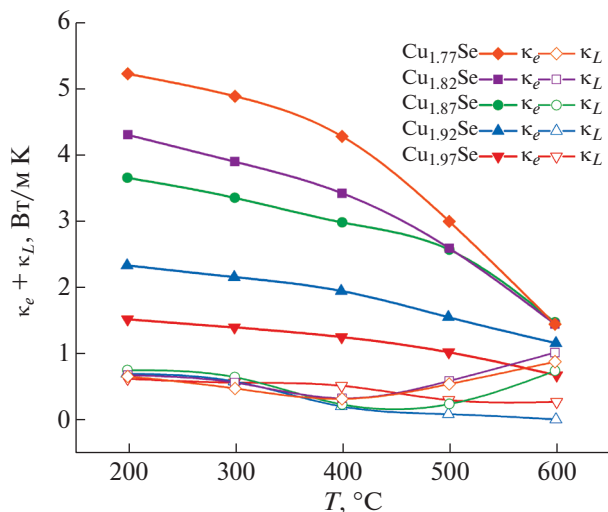


Рис. 6. Температурная зависимость электронной и решеточной составляющих теплопроводности Cu_{2-x}Se .

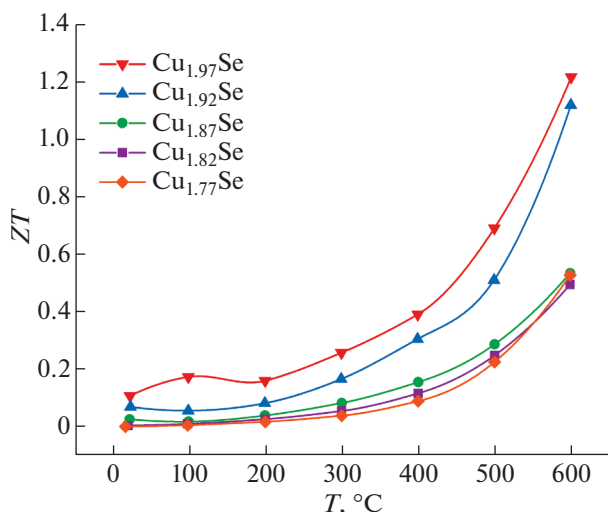


Рис. 7. Температурная зависимость термоэлектрической эффективности Cu_{2-x}Se .

ственно больший вклад в общую теплопроводность, чем решеточная κ_{lat} . При комнатной температуре значения электронной составляющей теплопроводности κ_e сильно увеличиваются с отклонением состава от стехиометрического из-за увеличения концентрации основных носителей заряда (дырок), что согласуется с данными измерения электропроводности. Температурная зависимость электронной составляющей теплопроводности имеет аналогичный характер с температурной зависимостью общей теплопроводности. Значения электронной составляющей теплопроводности уменьшаются с увеличением температуры для всех составов.

Значения решеточной составляющей теплопроводности существенно ниже значений элек-

тронной теплопроводности. Значения решеточной теплопроводности изменяются в зависимости от состава при 600°C от ~ 0.8 до 0.28 Вт/м К для образцов $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ соответственно.

На рис. 7 приведена температурная зависимость термоэлектрической эффективности образцов Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$). Значения ZT для всех образцов растут с увеличением температуры. Для образцов Cu_{2-x}Se ($0.13 \leq x \leq 0.23$) значения термоэлектрической эффективности близки во всем температурном диапазоне. При уменьшении x и приближении состава Cu_{2-x}Se к стехиометрическому ZT возрастает. При 600°C максимальное значение ZT было получено для состава $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом искрового плазменного спекания получены образцы среднетемпературных термоэлектрических материалов на основе Cu_{2-x}Se с разным отклонением состава от стехиометрии ($x = 0.03, 0.08, 0.13, 0.18, 0.23$). Анализ фазового состава показал, что образцы Cu_{2-x}Se ($0.18 \leq x \leq 0.23$) представляют собой однофазный материал, содержащий только кубическую фазу $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$. Образцы Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.13$) являются двухфазными при комнатной температуре и содержат смесь моноклинной $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ и кубической $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ фаз.

Выявлено, что отклонение состава от стехиометрии оказывает значительное влияние на электрофизические характеристики материала. При увеличении отклонения состава от стехиометрии в Cu_{2-x}Se увеличивается концентрация основных носителей заряда, что связано с образованием вакансий меди. Существенный вклад в термоэлектрическую эффективность для соединений Cu_{2-x}Se вносит изменение теплопроводности. При температуре 600°C значения теплопроводности изменяются от 2.5 до 0.98 Вт/м К для образцов $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ соответственно. Из исследованного диапазона составов максимальными значениями термоэлектрической эффективности $ZT \sim 1.3$ при 600°C обладали образцы состава $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 18-32-20211).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shinde S.K., Ghodake G.S., Dubal D.P. et al. // J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 2017. V. 75. P. 271. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.028>
2. Yu B., Liu W.S., Chen S. et al. // Nano Energy. 2012. V. 1. P. 472. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.02.010>

3. *Liu H.L., Yuan X., Lu P. et al. // Adv. Mater.* 2013. V. 25. P. 6607.
<https://doi.org/10.1002/adma.201302660>
4. *Tan G.J., Zhao L.D., Kanatzidis M.G. // Chem. Rev.* 2016. V. 116. P. 12123.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255>
5. *Su X.L., Fu F., Yan Y.G. et al. // Nat. Commun.* 2014. V. 5. P. 4908.
<https://doi.org/10.1038/ncomms5908>
6. *Zhao L.L., Wang X.L., Wang J.Y. et al. // Sci. Rep.* 2015. V. 5. P. 7671.
<https://doi.org/10.1038/srep07671>
7. *Day T.W., Weldert K.S., Zeier W.G. et al. // Chem. Mater.* 2015. V. 27. P. 7018.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02405>
8. *Yang L., Chen Z.G., Han G. et al. // Acta Mater.* 2016. V. 113. P. 140.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.04.050>
9. *Ge Z.H., Zhang B.P., Chen Y.X. et al. // Chem. Commun.* 2011. V. 47. P. 12697.
<https://doi.org/10.1039/c1cc16368j>
10. *He Y., Day T.W., Zhang T.S. et al. // Adv. Mater.* 2014. V. 26. P. 3974.
<https://doi.org/10.1002/adma.201400515>
11. *He Y., Lu P., Shi X. et al. // Adv. Mater.* 2015. V. 27. P. 3639.
<https://doi.org/10.1002/adma.201501030>
12. *He Y., Zhang T.S., Shi X. et al. // NPG Asia Mater.* 2015. V. 7. P. 210.
<https://doi.org/10.1038/am.2015.91>
13. *Liu H., Shi X., Xu F. et al. // Nature Mater.* 2012. V. 11. P. 422.
<https://doi.org/10.1038/nmat3273>
14. *Ballikaya S., Chi H., Salvador J.R., Uher C. // J. Mater. Chem. A.* 2013. V. 1. P. 12478.
<https://doi.org/10.1039/C3TA12508D>
15. *Day T.W., Borup K.A., Zhang T. et al. // Mater. Renew. Sustain. Energy.* 2014. V. 3. P. 26.
<https://doi.org/10.1007/s40243-014-0026-5>
16. *Heyding R.D., Murray R.M. // Can. J. Chem.* 1976. V. 54. P. 841.
17. *Yamamoto K., Kashida S. // J. Solid State Chem.* 1991. V. 93. P. 202.
[https://doi.org/10.1016/0022-4596\(91\)90289-T](https://doi.org/10.1016/0022-4596(91)90289-T)
18. *Danilkin S.A., Skomorokhov A.N., Hoser A. et al. // J. Alloys. Compd.* 2003. V. 361. P. 57.
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00439-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00439-0)
19. *Skomorokhov A.N., Trots D.M., Knapp M. et al. // J. Alloys. Compd.* 2006. V. 421. P. 64.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.10.079>
20. *Nguyen M.C., Choi J.H., Zhao X. et al. // Phys. Rev. Lett.* 2013. V. 111. P. 165502.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.111.165502>
21. *Massalski T.B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L. Binary Alloy Phase Diagrams – Second edition.* Ohio: ASM International, 1990. 3589 p.
22. *Gulay L., Daszkiewicz M., Strok O., Pietraszko A. // Chem. Met. Alloys.* 2011. V4. P. 200.
<https://doi.org/10.30970/cma4.0184>
23. *Xiao X.X., Xie W.J., Tang X.F., Zhang Q.J. // Chem. Phys.* 2011. V. 20. P. 087201.
<https://doi.org/10.1088/1674-1056/20/8/087201>
24. *Yu J., Zhao K., Qiu P. et al. // Ceram. Int.* 2017. V. 43. P. 11142.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.161>
25. *Kim H.S., Gibbs Z.M., Tang Y. et al. // Apl. Mater.* 2015. V. 4. P. 041506.
<https://doi.org/10.1063/1.4908244>