

НАНОМАТЕРИАЛЫ ФУНКЦИОНАЛЬНОГО И КОНСТРУКЦИОННОГО НАЗНАЧЕНИЯ

УДК 53.043

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО НАНОМАТЕРИАЛА AgInSe₂ СО СТРУКТУРОЙ ХАЛЬКОПИРИТА

© 2021 г. А. Е. Васильев¹, О. Н. Иванов^{1,2}, М. В. Жежу¹, М. Н. Япрынцева^{1,*}¹ Белгородский государственный университет, Белгород, Россия² Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова, Белгород, Россия

*E-mail: yaprintsev@bsu.edu.ru

Поступила в редакцию 25.11.2020 г.

После доработки 25.11.2020 г.

Принята к публикации 08.12.2020 г.

Полиольным методом химического синтеза из растворов синтезированы нанопорошки AgInSe₂ со структурой халькопирита и средним размером частиц ~75 нм. С помощью искрового плазменного спекания получены объемные поликристаллические наноматериалы со средним размером зерна ~110 нм. Основными носителями тока в объемных материалах являются электроны. В интервале 300–700 К определены особенности температурных зависимостей удельного электрического сопротивления, коэффициента Зеебека и полной теплопроводности полученных наноматериалов. Установлено, что максимальное значение термоэлектрической добротности, равное 0.1, достигается при температуре 700 К.

DOI: 10.1134/S1992722321030195

ВВЕДЕНИЕ

Глобальное потепление, обусловленное в основном сжиганием ископаемого топлива, является одной из самых важных и актуальных проблем современности [1]. Большинство используемых в настоящее время методов преобразования энергии не являются высокоэффективными, в результате чего большая ее часть теряется в виде бросового тепла. Таким образом, крайне важно найти надежные способы бесперебойной утилизации бросового тепла. Термоэлектрическая генерация – простое и экологичное решение для прямого преобразования тепловой энергии в электрическую [2–5]. Помимо решения экологической проблемы использование термоэлектрической генерации энергии позволяет осуществлять энергообеспечение маломощных приборов и датчиков в местах, труднодоступных для прокладки централизованного сетевого электроснабжения [6, 7]. Также термоэлектрические устройства могут быть широко использованы для локального охлаждения (или нагрева) с помощью создания электрических твердотельных тепловых насосов. Термоэлектрические устройства не имеют в своей конструкции движущихся частей, что делает их непревзойденно надежными, не выделяют в процессе работы парниковых газов (фреонов, CO₂) и могут быть подвержены миниатюризации [8].

Термоэлектрическая эффективность материалов определяется термоэлектрической добротностью

ZT , которую можно выразить как $ZT = S^2 T / k\rho$, где T – абсолютная температура, S – коэффициент Зеебека, ρ – удельное электрическое сопротивление и k – полная теплопроводность, включающая в себя решеточный и электронный вклады. Для достижения высоких значений ZT термоэлектрический материал должен одновременно обладать низкой теплопроводностью и удельным электрическим сопротивлением и высоким значением коэффициента Зеебека. Эти термоэлектрические свойства тесно связаны между собой, причем обычно улучшение одних свойств негативно сказывается на других, что существенно ограничивает их одновременную оптимизацию [9–14]. Помимо улучшения свойств традиционных термоэлектрических материалов (соединений на основе Bi₂Te₃, SiGe и PbTe [15–17]) в настоящее время активно ведутся исследования, посвященные разработке новых соединений со сложной структурой (скуттерудиты, клатраты, полугейслеры и т.д.), которые могут быть перспективными для ТЭ-применений [15–26].

Сложные халькогениды со структурой халькопирита (пр. гр. $I\bar{4}2d$ (№122)) обладают низкой решеточной теплопроводностью [21], что способствует достижению высокой ТЭ-эффективности. Для управления электрическими свойствами халькогенидов применяют легирование в катионной подрешетке [23–25]. Для получения материалов на основе сложных халькогенидов часто ис-

пользуют метод твердотельного синтеза из чистых элементов [23–25], что, во-первых, требует применения дорогостоящих органических растворителей и вспомогательных веществ, которые являются экологически небезопасными и требуют специальных мер по утилизации при внедрении в производство [26–29], и, во-вторых, затрудняет получение наноструктурных материалов (известно, что наноструктурирование является одним из самых эффективных способов повышения термоэлектрической добротности материалов [30]).

Цель данной работы – разработка простого, эффективного и масштабируемого способа получения наночастиц сложных халькогенидов на примере системы AgInSe_2 , предназначенных для получения объемных термоэлектрических материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения исходного порошка AgInSe_2 использовали полиольный метод химического синтеза из растворов. Данный метод основан на применении солей металлов, растворяемых в многоатомных спиртах, которые относятся к полиолям (этиленгликоль, глицерин, диэтиленгликоль, полиэтиленгликоль). Для синтеза брали аналитически чистые химические вещества (AgNO_3 , $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, SeO_2 , этиленгликоль (этан-1,2-диол)) и глицерин (пропантриол-1,2,3). Исходные вещества, взятые в стехиометрическом соотношении из расчета на 10 г AgInSe_2 , растворяли в 300 мл этиленгликоля либо глицерина в круглодонной колбе при умеренном нагревании (80°C) и постоянном перемешивании. После полного растворения прекурсоров реакционную смесь нагревали до 180°C (для этиленгликоля) либо до 250°C (для глицерина). При достижении заданной температуры реакционной среды устанавливали обратный холодильник для конденсации поднимающихся паров. Реакционную систему выдерживали при заданной температуре в течение 3 ч. После охлаждения реакционной среды до комнатной температуры полученный порошок отделяли с помощью вакуумного фильтрования с последующим промыванием полученного порошка горячим этиловым спиртом для удаления побочных продуктов реакции. Порошок высушивали в инертной атмосфере при 150°C в течение 8 ч. Для получения объемных материалов из синтезированных порошков использовали метод искрового плазменного спекания (ИПС) с использованием системы SPS-25 при температуре 700°C , давлении 40 МПа и времени спекания 30 мин.

Электронно-микроскопические исследования исходных порошков проводили в просвечиваю-

щем электронном микроскопе (ПЭМ) JEM-2010 (JEOL). Плотность объемных образцов измеряли методом Архимеда. Для проведения рентгенофазового анализа (РФА) исходных порошков и объемных образцов использовали рентгеновский порошковый дифрактометр Rigaku Ultima IV (CuK_α -излучение, Ni-фильтр). Идентификацию фаз осуществляли при помощи базы данных порошковых рентгенографических стандартов PDF (JCPDS ICDD). Индексирование кристаллической решетки проводили методами графического анализа, расчет параметров решетки – с помощью программ PDXL (RIGAKU). Сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) Nova NanoSEM 450 (FEI) был применен для изучения особенностей зеренной структуры объемных образцов. Удельное электрическое сопротивление и коэффициент Зеебека объемных образцов измеряли с использованием системы ZEM-3, а полную теплопроводность – с помощью системы TC-1200.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы было изучено влияние типа растворителя (и одновременно восстановителя) – этиленгликоль или глицерин – на фазовый состав, кристаллическую структуру и форму частиц исходного порошка AgInSe_2 , предназначенного для получения объемного материала.

По данным РФА (рис. 1а) при синтезе AgInSe_2 в среде этиленгликоля полученные порошкообразные материалы имеют орторомбическую кристаллическую решетку AgInSe_2 (пр. гр. $Pna21$ (№ 33), которая изоструктурна хорошо известной фазе AgInS_2 (JCPDS-00-025-1328). Таким образом, при использовании этиленгликоля фаза с желаемой структурой халькопирита не образуется. В [27] показано, что тип кристаллической структуры AgInSe_2 , образующийся при химическом синтезе, зависит от температуры синтеза исходного порошка. Для повышения температуры синтеза вместо этиленгликоля необходим другой растворитель, имеющий более высокую температуру кипения. Поэтому в последующем синтезе в качестве растворителя использовали глицерин, что позволило без дополнительных вспомогательных химических веществ и сложного, дорогостоящего оборудования (автоклавы, реакторы высокого давления и т.д.) увеличить температуру синтеза до 250°C . Методом РФА установлено, что проведение синтеза в данных условиях позволяет получать однофазные порошки AgInSe_2 (пр. гр. $I\bar{4}2d$ (№ 122)) со структурой халькопирита (JCPDS-03-065-6377) с параметрами элементарной ячейки $a = b = 6.095$ и $c = 11.638 \text{ \AA}$ (рис. 1б).

Результаты исследования порошков, синтезированных в среде как этиленгликоля, так и глицерина, методом просвечивающей электронной

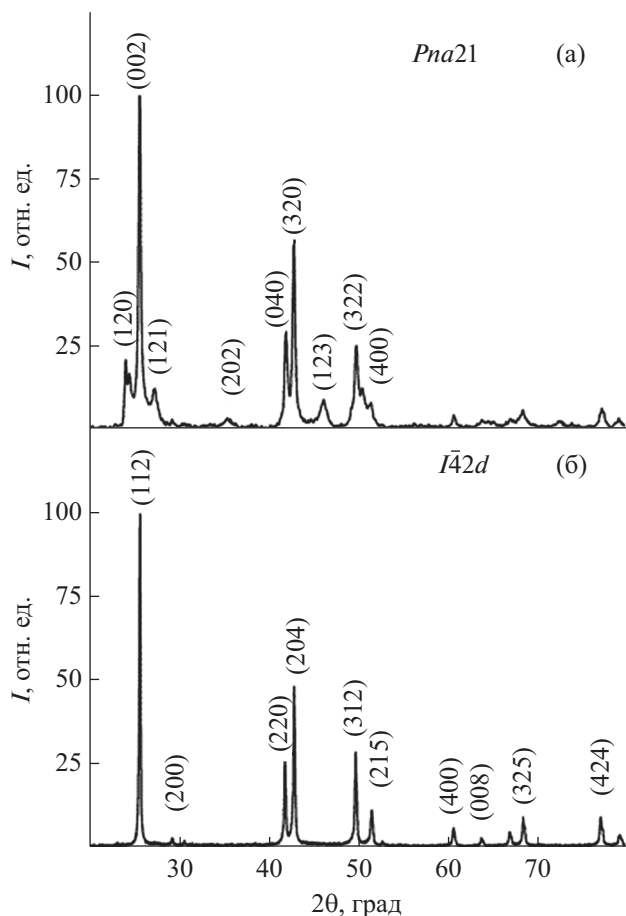


Рис. 1. Порошковые рентгеновские дифрактограммы AgInSe_2 , полученного в среде этиленгликоля при 180°C (а) и в среде глицерина при 250°C (б).

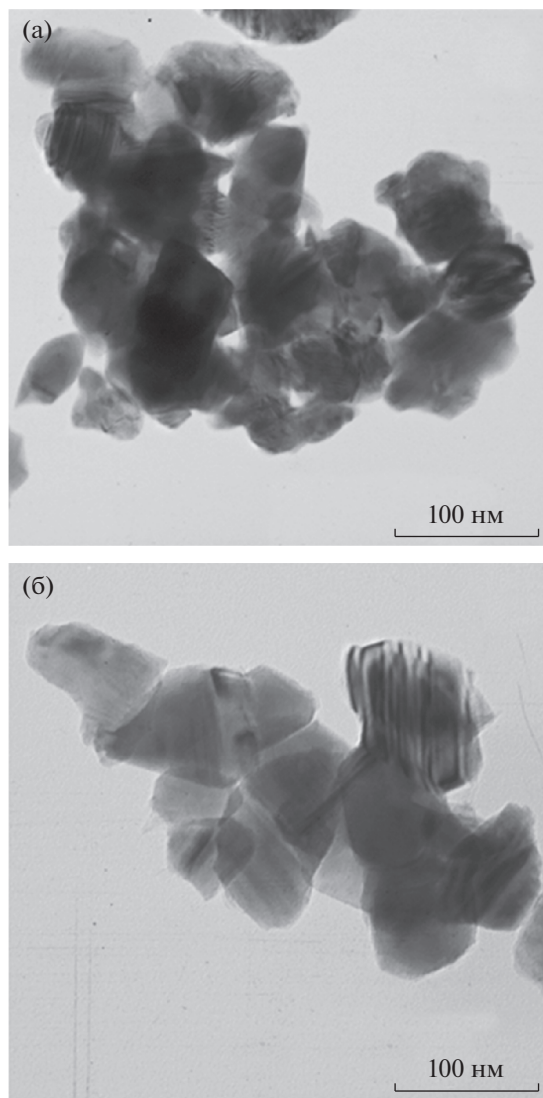


Рис. 2. ПЭМ-изображения AgInSe_2 , полученного в среде этиленгликоля при 180°C (а) и в среде глицерина при 250°C (б).

микроскопии представлены на рис. 2. Можно заметить, что в обоих случаях порошок представлен наночастицами неправильной формы. Также видно, что увеличение температуры от 180 до 250°C приводит к увеличению среднего размера частиц от 50 до 75 нм. Анализ синтезированных порошков методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии показал, что в обоих случаях элементный состав соответствует заданному ($\omega(\text{Ag}) = 24.97$, $\omega(\text{In}) = 25.12$, $\omega(\text{Se}) = 49.91$ ат. %).

Для получения объемных образцов синтезированный порошок AgInSe_2 со структурой халькопирита компактировали методом ИПС. Плотность объемных образцов равна 5.3 г/см^3 , что составляет $\sim 91\%$ от теоретической плотности (5.82 г/см^3 согласно [31]).

На рис. 3 приведена дифрактограмма полученного объемного образца. Видно, что в процессе спекания кристаллическая структура халькопирита с параметрами элементарной ячейки, соответствующими исходному порошку, сохраняется.

Также обнаружено, что при спекании происходит незначительное изменение элементного состава по сравнению с исходным порошком (содержание Ag, In и Se в объемном материале равно 25.19, 24.86 и 49.95 ат. % соответственно).

На рис. 4 представлены СЭМ-изображения поверхности скола объемного образца. Образец характеризуется неупорядоченной зеренной структурой с зернами неправильной формы. Для оценки среднего размера зерна D была построена гистограмма распределения зерен по размерам (рис. 4). Для ее построения использовали размеры 100 зерен. Установлено, что гистограмма может быть удовлетворительно описана в рамках логнормального унимодального распределения.

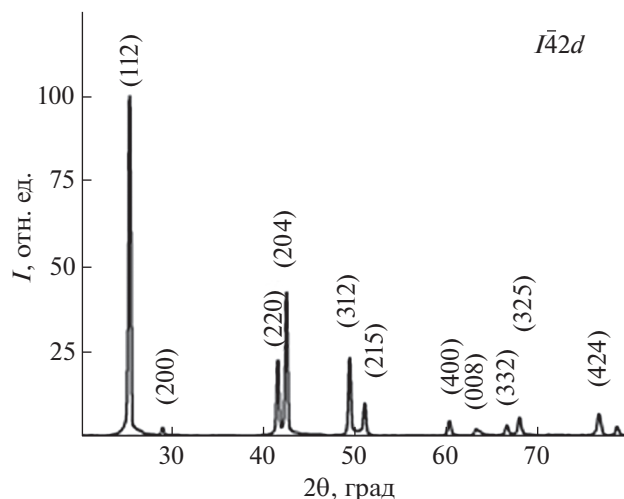


Рис. 3. Порошковая рентгеновская дифрактограмма объемного образца AgInSe_2 со структурой халькопирита, полученного методом ИПС.

Плотность вероятности логнормального распределения выражается как

$$F(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp\left(-\frac{(\ln D - \ln D_a)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (1)$$

где σ – стандартное отклонение размера зерен от среднего размера (ширина распределения зерен по размерам).

Значение D составило ~ 110 нм, стандартное отклонение – ± 41 нм. Таким образом, средний размер зерна в объемном материале примерно на 50% больше, чем средний размер частиц в исходном порошке. Тем не менее можно считать, что значение D соответствует наноматериалу (материалу с нанозеренной структурой).

На рис. 5 представлены температурные зависимости удельного электрического сопротивления (а) и коэффициента Зеебека (б) объемного образца. Видно, что с увеличением температуры в интервале 300–700 К наблюдается снижение удельного электрического сопротивления более чем в 120 раз, от 0.12 (300 К) до 9.8×10^{-4} Ом м (700 К). Такое поведение характерно для невырожденных полупроводников и обусловлено увеличением концентрации носителей тока при увеличении температуры. В этом же интервале коэффициент Зеебека монотонно возрастает с увеличением температуры от -57 (300 К) до -225 мкВ K^{-1} (700 К). Поскольку коэффициент Зеебека во всем диапазоне температур имеет отрицательное значение, можно утверждать, что исследуемый материал является полупроводником n -типа. Появление электронов в качестве основных носителей тока в AgInSe_2 связано с образованием вакансий по Se при высоких температурах, что, в свою оче-

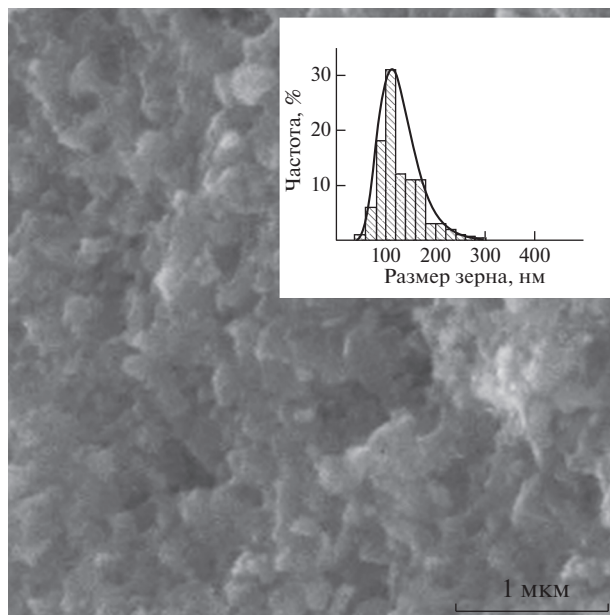


Рис. 4. СЭМ-изображение поверхности скола объемного образца AgInSe_2 со структурой халькопирита, полученного методом ИПС. На вставке гистограмма распределения зерен по размерам (сплошная кривая соответствует логнормальному унимодальному распределению).

редь, обусловлено испарением селена. Для невырожденных полупроводников n -типа проводимость коэффициента Зеебека определяется выражением

$$S = \frac{2k_B^2 T m^*}{3e\hbar^2} \left(\frac{\pi}{3n}\right)^{2/3}, \quad (2)$$

где k_B – постоянная Больцмана, e – заряд электрона, \hbar – постоянная Планка, m^* – эффективная масса плотности состояния для зоны проводимости и n – концентрация электронов.

В соответствии с выражением (2) коэффициент Зеебека должен возрастать с увеличением температуры, что и наблюдалось в эксперименте (рис. 5б). Отметим, что в данном случае коэффициент Зеебека является отрицательной величиной, и его увеличение относится к абсолютному значению. Незначительное отклонение зависимости $S(T)$ от линейной может быть связано с температурной зависимостью концентрации электронов.

Температурная зависимость полной теплопроводности образца представлена на рис. 6. Во всем исследуемом температурном интервале значение k снижается от 0.55 (300 К) до 0.32 Вт $\text{m}^{-1} \text{K}^{-1}$ (700 К). Учитывая тот факт, что одновременно с уменьшением значения удельной теплопроводности происходит значительное снижение удельного электрического сопротивления, можно

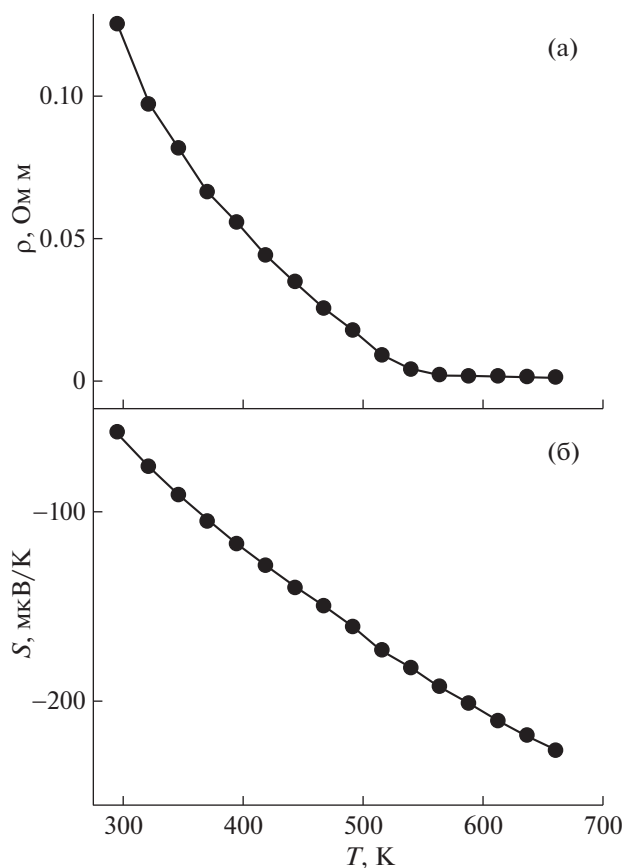


Рис. 5. Температурные зависимости удельного электрического сопротивления (а) и коэффициента Зеебека (б).

предположить, что основной вклад в общую теплопроводность вносит именно решеточная теплопроводность. Известно, что выше температуры Дебая решеточная теплопроводность изменяется как T^{-1} . Видно, что экспериментальная зависимость $k(T)$ на рис. 6 качественно соответствует этой зависимости. Согласно закону Дюлонга–Пти выше температуры Дебая решеточная теплоемкость от температуры не зависит, и энергия фононов линейно растет с ростом температуры. Так как вероятность рассеяния фононов пропорциональна их числу, решеточная теплопроводность уменьшается с увеличением температуры как T^{-1} .

Температурная зависимость ZT для объемного образца $AgInSe_2$ со структурой халькопирита показана на рис. 7. Эту зависимость можно разбить на два участка. На первом участке (в интервале 300–500 К) термоэлектрическая добротность очень мала (из-за большого электрического сопротивления) и практически не зависит от температуры. На втором участке (выше ~500 К) наблюдается резкий рост термоэлектрической добротности (от 0.002 при 500 К до 0.1 при 700 К). Этот рост преимущественно связан со значительным

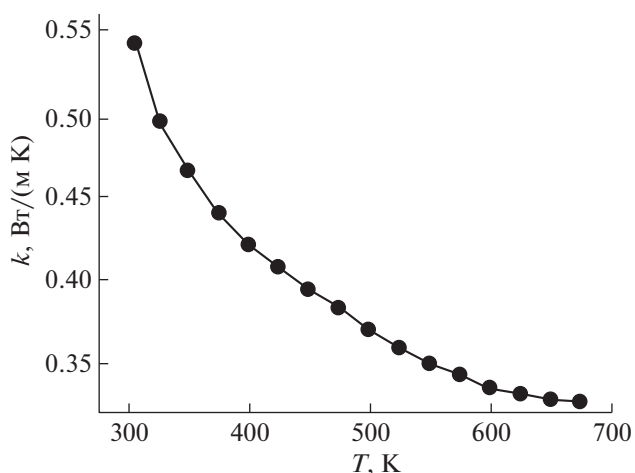


Рис. 6. Температурная зависимость удельной теплопроводности объемного образца $AgInSe_2$ со структурой халькопирита, полученного методом ИПС.

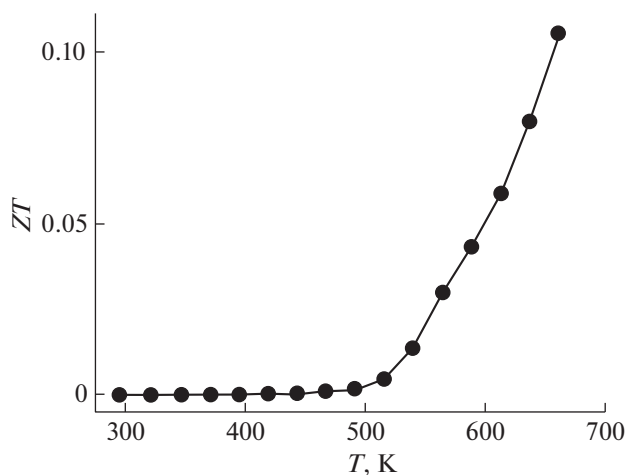


Рис. 7. Температурная зависимость термоэлектрической добротности объемного образца $AgInSe_2$ со структурой халькопирита, полученного методом ИПС.

уменьшением электрического сопротивления в данном температурном интервале. Несмотря на сравнительно низкие значения термоэлектрической добротности, полученный в настоящей работе наноматериал можно рассматривать как потенциально эффективный среднетемпературный термоэлектрик. Так как $AgInSe_2$ со структурой халькопирита обладает сравнительно низкой теплопроводностью, для улучшения термоэлектрической эффективности в дальнейшем целесообразно провести оптимизацию электротранспортных свойств прежде всего с помощью легирования различными металлами. Отметим, что предложенный метод синтеза позволяет осуществлять легирование получаемого термоэлектрического наноматериала различными элемен-

тами на стадии синтеза, как в катионную подрешетку (Bi, Zn, Cd, Pb и т.д.), так и в подрешетку селена (Te, S). Также данный метод синтеза может быть адаптирован для получения нанопорошков сложных халькогенидов со структурой халькопирита различного состава (CuInTe_2 , CuSbSe_4 и т.п.).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен простой, эффективный и масштабируемый способ получения наночастиц AgInSe_2 со структурой халькопирита и средним размером наночастиц ~ 75 нм. Из синтезированного порошка методом искрового плазменного спекания получен объемный поликристаллический материал со средним размером зерна ~ 110 нм. Максимальное значение термоэлектрической добротности объемного материала ($ZT \approx 0.1$) достигается при температуре ~ 700 К.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 0625-2020-0015).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ruoxi Li, Xin Li, Lili Xi et al.* // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. P. 24859. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b01196>
2. *Bell L.E.* // Science. 2008. V. 321. P. 1457. <https://doi.org/10.1126/science.1158899>
3. *Kim S.I., Lee K.H., Mun H.A. et al.* // Science. 2015. V. 348. P. 109. <https://doi.org/10.1126/science.aaa4166>
4. *Zhao L.D., Tan G., Hao S.J. et al.* // Science. 2016. V. 351. P. 141. <https://doi.org/10.1126/science.aad3749>
5. *Shi X., Chen L.* // Nat. Mater. 2016. V. 15. P. 691. <https://doi.org/10.1038/nmat4643>
6. *Бердин В.Х.* Возобновляемые источники энергии в изолированных населенных пунктах Российской Арктики. М.: Всемирный фонд дикой природы (WWF), 2017. 80 с.
7. *Рудой В.М., Останин Н.И., Зайков Ю.П.* Проектирование катодной защиты подземных трубопроводов. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2005. 29 с.
8. *Семена Н.П.* // Теплофизика и аэромеханика. 2013. № 2. Т. 20. С. 213.
9. *Goldsmid H.J.* // Materials. 2014. V. 7. P. 2577. <https://doi.org/10.3390/ma7042577>
10. *Liu W., Yan X., Chen G. et al.* // Nano Energy. 2012. V. 1. P. 42. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2011.10.001>
11. *Xingyi Z., Yue Y., Feng L. et al.* // Constr. Build. Mater. 2019. V. 228. P. 116818. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116818>
12. *Ivanov O., Yaprntsev M., Lyubushkin R. et al.* // Scripta Mater. 2018. V. 146. P. 91. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.031>
13. *Yaprntsev M., Lyubushkin R., Soklakova O., Ivanov O.* // J. Electron. Mater. 2018. V. 47. P. 1362. <https://doi.org/10.1007/s11664-017-5940-8>
14. *Ivanov O., Yaprntsev M.* // Mater. Res. Express. 2018. V. 5. P. 015905. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aaa265>
15. *Goldsmid H.J.* Thermoelectric Refrigeration, Electrical Engineering. Boston: Springer, 2013. 240 p.
16. *Ni W.X., Chen W.M., Buyanova I.A. et al.* // J. Cryst. Growth. 1995. V. 157. P. 242.
17. *Heremans J.P., Jovovic V., Toberer E.S. et al.* // Science. 2008. V. 321. P. 554. <https://doi.org/10.1126/science.1159725>
18. *Shi X., Yang J., Salvador J. et al.* // J. Am. Chem. Soc. 2011. V. 133. P. 7837. <https://doi.org/10.1021/ja111199y>
19. *Nolas G.S.* The Physics and Chemistry of Inorganic Clathrates. Boston: Springer, 2014. 326 p.
20. *Yang J., Li H.M., Wu T. et al.* // Adv. Funct. Mater. 2008. V. 18. P. 2880. <https://doi.org/10.1002/adfm.200701369>
21. *Skoug E.J., Cain J.D., Morelli D.T.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 98. P. 261911. <https://doi.org/10.1063/1.3605246>
22. *Cheng N., Liu R., Bai S. et al.* // J. Appl. Phys. 2014. V. 115. P. 163705. <https://doi.org/10.1063/1.4872250>
23. *Zeier W.G., Zhu H., Gibbs Z.M. et al.* // J. Mater. Chem. C. 2014. V. 2. P. 10189. <https://doi.org/10.1039/C4TC02218A>
24. *Qin Y., Qiu P., Liu R. et al.* // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. P. 1277. <https://doi.org/10.1039/C5TA09584K>
25. *Zhang J., Liu R., Cheng N. et al.* // Adv. Mater. 2014. V. 26. P. 3848. <https://doi.org/10.1002/adma.201400058>
26. *Yusufu A., Kurosaki K., Kosuga A. et al.* // Appl. Phys. Lett. 2011. V. 99. P. 061902. <https://doi.org/10.1063/1.3617458>
27. *Ng M.T., Boothroyd C.B., Vittal J.J.* // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 7118. <https://doi.org/10.1021/ja060543u>
28. *Langevin M.-A., Ritcey A.M., Allen C.N.* // ACS Nano. 2014. V. 8. P. 3476. <https://doi.org/10.1021/nn406439w>
29. *Yarema O., Yarema M., Bozyigit D.* // ACS Nano. 2015. V. 9. P. 11134. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.5b04636>
30. *Minnich A.J., Dresselhaus M.S., Ren Z.F. et al.* // Energy Environ. Sci. 2009. V. 2. P. 466. <https://doi.org/10.1039/b822664b>
31. *Madelung O.* Semiconductors: Data Handbook. Berlin: Springer, 2004. 691 p. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-18865-7>