

УДК 536.46:538.911:621.315.592

## СИНТЕЗ $\text{Cu}_2 - n\text{Se}$ ПРИ АВТОВОЛНОВОМ ГОРЕНИИ ПОРОШКОВОЙ СМЕСИ ЭЛЕМЕНТОВ

© 2021 г. Д. Ю. Ковалев<sup>1</sup>\*, Г. Р. Нигматуллина<sup>1</sup>, Н. Н. Биккулова<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мерджанова  
Российской академии наук, ул. Академика Осипьяна, 8, Черноголовка, 142432 Россия

<sup>2</sup>Стерлитамакский филиал Башкирского государственного университета,  
пр. Ленина, 49, Стерлитамак, 453103 Россия

\*e-mail: kovalev@ism.ac.ru

Поступила в редакцию 04.06.2021 г.

После доработки 27.07.2021 г.

Принята к публикации 27.07.2021 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме горения из порошковой смеси Cu и Se получено соединение  $\text{Cu}_2 - n\text{Se}$ . Проведен термодинамический анализ реакции образования  $\text{Cu}_2 - n\text{Se}$  из элементов и рассчитана адиабатическая температура горения, которая для смеси состава  $2\text{Cu} + \text{Se}$  составила 912 К. На основе данных рентгенофазового анализа установлен состав продукта горения и определены параметры элементарной ячейки  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{Cu}_2 - n\text{Se}$  в области гомогенности. Показано, что фазовый состав продукта и стехиометрия  $\text{Cu}_2 - n\text{Se}$  зависят от соотношения компонентов в исходной смеси. При синтезе из смесей  $2\text{Cu} + \text{Se}$  и  $1.85\text{Cu} + \text{Se}$  образуется преимущественно моноклинная фаза  $\alpha$ - $\text{Cu}_2 - n\text{Se}$ , а в случае смеси с существенным отклонением от стехиометрии  $1.7\text{Cu} + \text{Se}$  формируется кубическая модификация  $\beta$ - $\text{Cu}_2 - n\text{Se}$ . Рассмотрено влияние изотермического отжига при 673 К на фазовый состав материала.

**Ключевые слова:** термоэлектрические материалы, селенид меди, самораспространяющийся высокотемпературный синтез

DOI: 10.31857/S0002337X21110075

### ВВЕДЕНИЕ

Современные тенденции развития технологий в области энергетики связаны с поиском эффективных методов прямого преобразования тепловой энергии в электрическую. В связи с этим большой интерес представляют термоэлектрические генераторы (ТЭГ), которые имеют ряд преимуществ перед традиционными электрическими генераторами: высокую надежность, возможность эксплуатации от различных источников тепла, отсутствие движущихся деталей, рабочих жидкостей и газов. Применение твердотельных ТЭГ является перспективным, а в ряде случаев единственным способом эффективного преобразования тепловой энергии с минимальным влиянием на окружающую среду [1–3].

Возможность применения ТЭГ в промышленном производстве выводит на первый план задачу повышения эффективности устройств, которая определяется термоэлектрической добротностью материала

$$Z = \frac{\sigma S^2}{\lambda},$$

где  $\sigma$  – удельная электропроводность,  $S$  – коэффициент Зеебека,  $\lambda$  – коэффициент теплопроводности термоэлектрического материала. В качестве параметра термоэлектрической добротности, по которому оценивается эффективность ТЭГ, используется безразмерный коэффициент  $ZT$  [4, 5]. Принципиальной задачей является разработка материалов с добротностью  $ZT$ , существенно превышающей единицу. За последние десятилетия для термоэлектрических материалов, применяемых в промышленном производстве,  $ZT \approx 1$ , что приводит к низкому значению КПД ТЭГ и создает ограничения для их коммерческого применения. Термоэлектрическая добротность и методы получения используемых и перспективных материалов для ТЭГ приведены в табл. 1. Одним из перспективных соединений для применения в ТЭГ является селенид меди  $\text{Cu}_2 - n\text{Se}$ .

Селенид меди  $\text{Cu}_2 - n\text{Se}$  при нагреве выше 396 К претерпевает полиморфное превращение из низкотемпературной  $\alpha$ -фазы, имеющей моноклинную структуру, в высокотемпературную кубическую  $\beta$ -фазу [27–29]. Теплопроводность модификаций

**Таблица 1.** Добротность и методы получения термоэлектрических материалов

Состав	Метод получения	$ZT$	$T$ , К	Источник
SnSe (монокристалл)	Метод Бриджмена	2.6	923	[6]
$Cu_2Se$	BM + SPS	2.1	973	[7]
$Cu_2Se$	SS	1.82	850	[8]
$K_{0.02}Pb_{0.98}Te_{0.15}Se_{0.85}$	HP	1.7	850	[9]
Нанокристаллический $Cu_2Se_{1-n}Te_n$	SS-SPS	1.76	850	[10]
$Cu_2Se$	BM + HP	1.6	700	[11]
Sr-PbSe	Melting-HP	1.5	900	[12]
$Cu_{1.98}Se$	BM + SPS	1.4	973	[13]
$Cu_2Se$	BM + HP	1.4	873	[14]
$Ce_{0.1}In_{0.3}Yb_{0.2}Co_4Sb_{12}$	SPS	1.4	800	[15]
$Yb_{0.15}Co_4Sb_{12}$	BM + SPS	1.4	750	[16]
$Mg_2Si_{0.4}Sn_{0.6}Sb_{0.18}$	SPS	1.4	670	[17]
$Bi_{0.5}Sb_{1.5}Te_3$	BM + SPS	1.86	320	[18]
$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	MS	1.3	400	[19]
$Bi_{0.4}Sb_{1.6}Te_3$	BM + SPS	1.23	360	[20]
$Sn_{0.99}Ag_{0.005}S$	MA + SPS	1.1	877	[21]
$Bi_2Te_{2.4}Se_{0.6}$	MS + SPS	1.0	430	[22]
$(Cu_2Te)_{50.00}-(Ag_2Te)_{50.00}$	SPS	0.99	588	[23]
$Bi_2(Te,Se)_3 + Al_2O_3$	BM + SPS	0.99	400	[23]
$Bi_2Te_{2.7}Se_{0.3}$	MS + HP	0.9	413	[24]
Нанокристаллический $Cu_2Se$	SPS	0.72	380	[25]
$Cu_{56}Ni_{42}Mn_2$	BM-HP	0.19	873	[26]

Примечание. BM – измельчение в шаровой мельнице, MS – спиннингование расплава, HP – горячее прессование, SPS – искровое плазменное спекание, MA – механическая активация, SS – сольво-термический синтез.

селенида меди при 400 К различна:  $\sim 1$  Вт/(м К) для  $\alpha-Cu_{2-n}Se$  и  $\sim 1.7$  Вт/(м К) для  $\beta-Cu_{2-n}Se$  [30]. Отличаются также коэффициенты Зеебека. Для  $\alpha-Cu_{2-n}Se$  при 300–350 К его величина составляет от 60 до 100 мкВ/К.  $\beta-Cu_{2-n}Se$  характеризуется более высоким значением коэффициента Зеебека: в интервале 420–1000 К он увеличивается от 80 до 300 мкВ/К, что сравнимо с другими типичными термоэлектрическими материалами [30].

Кубическая фаза характеризуется слоистой структурой, в которой атомы селена, располагаются в узлах гранцентрированной решетки, а атомы меди разупорядоченно распределены в междоузлиях. Атомы меди имеют высокую диффузионную подвижность, близкую к диффузии в

жидкой фазе, что и определяет низкие величины теплопроводности  $Cu_{2-n}Se$ .

Низкая теплопроводность и высокое значение коэффициента Зеебека приводят к высоким значениям термоэлектрической добротности данного соединения:  $ZT \sim 1.4-2.1$  при 700 К [8, 11, 13].

Высокая добротность в сочетании с хорошими механическими свойствами [31] и относительно высокой температурой плавления (1403 К) делают  $Cu_{2-n}Se$  перспективным среднетемпературным (диапазон 300–700 К) термоэлектрическим материалом для применения в солнечных элементах, оптических фильтрах, нанопереклЮчателях, термоэлектрических и фотоэлектрических преобразователях [32–35].

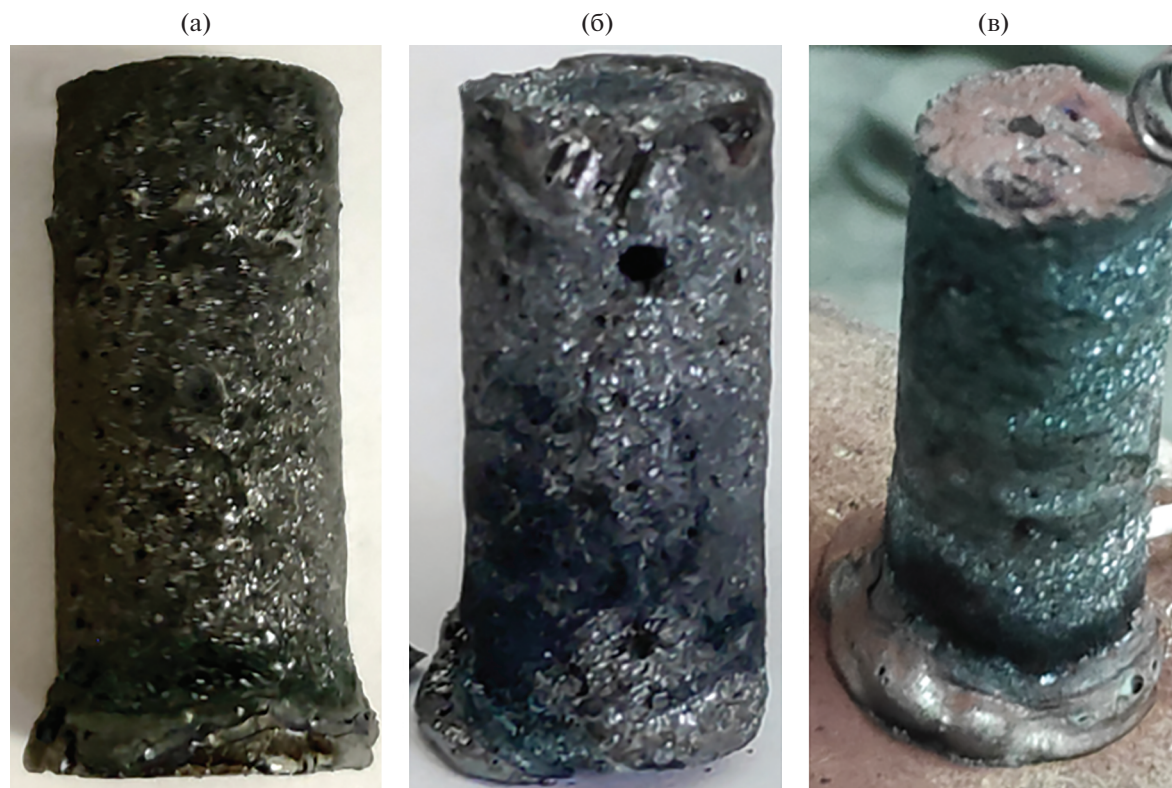


Рис. 1. Вид образцов  $\text{Cu}_{2-n}\text{Se}$  после горения:  $n = 0$  (а), 0.15 (б), 0.3 (в).

Для синтеза  $\text{Cu}_{2-n}\text{Se}$  применяют различные технологические приемы, в основе которых лежат физические или химические процессы. Селенид меди получают механохимическим синтезом в шаровых мельницах с последующим горячим прессованием [11, 13] и искровым плазменным спеканием [25], сольвотермическим синтезом [8]. Механохимический синтез используют для получения нанокристаллических порошков, однако недостатком метода является загрязнение продукта материалом шаров и стенок мельницы, а также взаимодействие  $\text{Cu}_{2-n}\text{Se}$  с кислородом при длительной обработке на воздухе [36]. Методы НР и

SPS требуют сложного оборудования и больших энергетических затрат [37, 38]. Большинство перечисленных методов синтеза обладает общими недостатками, связанными с использованием достаточно сложного технологического оборудования, высоких температур и вакуума, при этом не всегда обеспечивается получение необходимых функциональных свойств.

Цель работы – установление возможности получения фазы  $\text{Cu}_{2-n}\text{Se}$  методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из порошков элементов и исследование фазового состава продукта в зависимости от состава смеси.

Таблица 2. Термодинамические параметры Cu, Se и  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [46, 47]

Фаза	$T_m$ , К	$S_{298}^\circ$ , Дж/(моль К)	$\Delta H_{298}^\circ$ , Дж/моль	$\Delta H_f^\circ$ , Дж/моль	$C_p(T)$ , Дж/(моль К)	
					298–396 К	396–1400 К
$\text{Cu}_2\text{Se}$	1400	132.6	–66107	6820	$58.6 + 0.0774T$	82.9
Cu	1356	33.2	0	13000*	–	–
Se	490	42.1	0	6700*	–	–

\* Теплота плавления элементов.

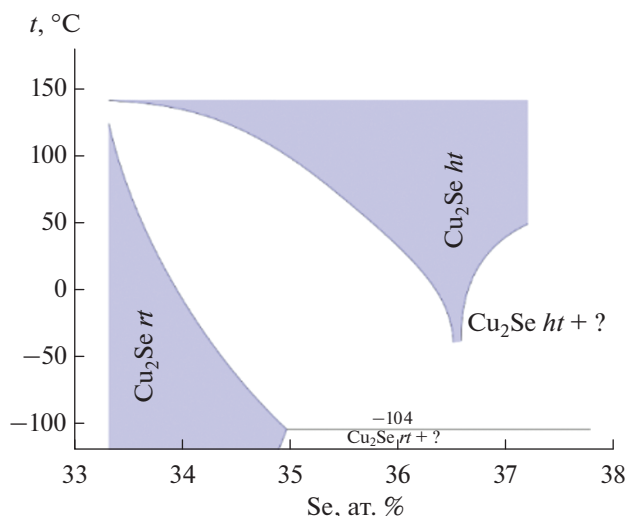
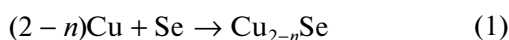


Рис. 2. Фрагмент фазовой диаграммы Cu–Se [48].

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных компонентов для синтеза использовали порошок меди марки ПМС-1 (содержание основного вещества 99.5%, размер частиц 50–70 мкм, ГОСТ 4960-2009) и селен гранулированный “ос. ч.” (99.9999%, ТУ 6-09-2521-77). Гранулы селена измельчали в агатовой ступке до фракции менее 63 мкм. Состав смесей задавался из отношения компонентов реакции



в расчете на получение  $\text{Cu}_{2-n}\text{Se}$  в области гомогенности с  $n = 0, 0.15$  и  $0.3$ .

Смешение порошков проводили в шаровой мельнице в течение 6 ч. Образцы массой 10 г пресовали в цилиндрической пресс-форме с диаметром пуансона 10 мм при давлении 500 МПа. Высота образцов составила 23 мм, относительная плотность – 0.8. Для измерения температуры и скорости горения использовали две хромель-алюмелевые термопары, спаи которых располагали в отверстиях на боковой поверхности образца на расстоянии 15 мм. Образцы поджигали с верхнего торца вольфрамовой спиралью. Горение проводили в среде аргона при давлении 0.5 МПа. Сгоревшие образцы размалывали в агатовой ступке.

Часть синтезированного порошка подвергали изотермическому отжигу. Образцы для отжига готовили прессованием в виде таблеток массой 2.5 г, диаметром 10 и высотой 8 мм. Изотермический отжиг одновременно трех образцов различной стехиометрии проводили в течение 7 и 48 ч при температуре 400°C в контейнере из тантала в среде аргона при давлении 0.3 МПа (рис. 1).

Синтезированный материал после горения и изотермического отжига исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с графитовым монохроматором на вторичном пучке (излучение  $\text{CuK}\alpha$ ). Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился в программе Crystallographica Search-Match [39] с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF2 [40]. Количественный РФА проводился методом Ритвельда в пакете программ PDWin “Буревестник” [41]. В качестве исходной модели для уточнения использовались структурные данные идентифицированных фаз, приведенные в Crystallography Open Database [42] и Materials Project [43]. Уточнялись фон, параметры элементарной ячейки, профильные параметры рефлексов и содержание фаз. Взвешенный ( $R_{wp}$ ) фактор расхождения для всех образцов находился в интервале 3–6%. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки применялся метод внутреннего эталона, в качестве которого использовался Si (NIST SRM 640b).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Термодинамический анализ реакции образования  $\text{Cu}_{2-n}\text{Se}$  из элементов.** Максимальная температура в волне горения оценивалась на основе методики, изложенной в работе [44]. Расчет температуры проводился в допущении адиабатичности процесса и полного протекания превращения по реакции (1). Термодинамические параметры компонентов системы представлены в табл. 2.

Вследствие  $\Delta S_{298}^\circ = 24.1 > 0$  и  $\Delta H_{298}^\circ < 0$  изменение свободной энергии Гиббса реакции (1) при любой температуре является отрицательной величиной. В адиабатических условиях, когда все тепло реакции идет на разогрев продукта, адиабатическая температура определяется на основе решения уравнения

$$Q = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p(T) dT, \quad (2)$$

где  $Q = -\Delta H_{298}^\circ$  – теплота реакции,  $C_p(T)$  – теплоемкость продуктов как функция температуры,  $T_{ad}$  – адиабатическая температура,  $T_0 = 298$  К. Однако для расчета  $T_{ad}$  необходимо учесть, во-первых, наличие полиморфного фазового перехода  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se} \rightarrow \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$  при  $T_{tr} = 396$  К с тепло-

той превращения  $\Delta H_{tr}^\circ = 6820$  Дж/моль [45, 46] и, во-вторых, немонотонную температурную зависимость удельной теплоемкости  $\text{Cu}_2\text{Se}$  [49]. В

**Таблица 3.** Фазовый состав материала после синтеза и изотермического отжига в течение 7 и 48 ч

Состав смеси	C, мас. %								
	$\alpha$ -Cu <sub>2-n</sub> Se (C 2/c (15))			$\beta$ -Cu <sub>2-n</sub> Se (Fm $\bar{3}m$ (225))			Cu (Fm $\bar{3}m$ (225))		
	0 ч	7 ч	48 ч	0 ч	7 ч	48 ч	0 ч	7 ч	48 ч
1.7Cu + Se	0	0	16	100	100	84	0	0	0
1.85Cu + Se	100	84	65	0	16	35	0	0	0
2Cu + Se	70	100	100	28	0	0	2	0	0

температурном интервале 298–396 К для фазы  $\alpha$ -Cu<sub>2</sub>Se она определяется линейной функцией

$$C_p(T) = 58.6 + 0.0774T,$$

а в интервале 396–1400 К для фазы  $\beta$ -Cu<sub>2</sub>Se удельная теплоемкость практически постоянна и ее среднее значение составляет  $C_p = 82.9(2)$  Дж/(моль К). В результате формула (2) для расчета  $T_{ad}$  приобретает следующий вид:

$$Q - H_{tr}^0 = \int_{T_0}^{T_r} (58.6 + 0.0774T) dT + \int_{T_r}^{T_{ad}} C_p dT. \quad (3)$$

Решая уравнение и подставляя  $Q$ ,  $\Delta H_{tr}^0$ ,  $C_p$  и  $T_r$  (табл. 2), получаем  $T_{ad} = 912$  К. Рассчитанная температура существенно превышает температуру плавления Se ( $T_m = 490$  К) и близка к температуре его кипения ( $T_b = 958$  К).

Необходимо отметить, что значение адиабатической температуры горения получено для фазы стехиометрического состава Cu<sub>2</sub>Se. Вместе с тем, при отклонении от стехиометрии – появлении вакансий в подрешетке Cu, согласно фазовой диаграмме [48] (рис. 2), возникает двухфазная область  $\alpha$ - и  $\beta$ -Cu<sub>2-n</sub>Se при  $n = 0.04$ – $0.23$ , а равновесной в нормальных условиях является только кубическая  $\beta$ -фаза.

В этом случае при расчете не требуется учитывать теплоту фазового перехода  $\alpha \rightarrow \beta$  и формула (3) упрощается до

$$Q = \int_{T_0}^{T_{ad}} C_p dT. \quad (4)$$

В результате адиабатическая температура горения смеси состава 1.7Cu + Se с отклонением от стехиометрии оказывается выше и составляет 1393 К, что близко к температуре линии солидус для фазы Cu<sub>1.7</sub>Se. Вследствие отсутствия в литературе данных о термодинамических параметрах нестехиометрических фаз Cu<sub>2-n</sub>Se расчет  $T_{ad}$  проведен в предположении равенства энтальпий образования Cu<sub>2</sub>Se и Cu<sub>1.7</sub>Se.

Таким образом, термодинамический анализ реакции (1) позволяет сделать следующие выводы.

1. Порошковая смесь 2Cu + Se при любой температуре находится в квазиравновесном состоянии и реакция образования Cu<sub>2</sub>Se является экзотермической.

2. Адиабатическая температура горения смеси стехиометрического состава 2Cu + Se значительно превышает температуру плавления Se, что должно приводить к жидкофазному механизму взаимодействия компонентов. Кроме того, вследствие близости  $T_{ad}$  к температуре кипения Se возможен вклад механизма переноса через газовую

**Таблица 4.** Параметры элементарной ячейки моноклинной ( $\alpha$ ) и кубической ( $\beta$ ) фаз Cu<sub>2-n</sub>Se

Время отжига, ч	$a$ , Å ( $\beta$ ); $V$ , Å <sup>3</sup> ( $\alpha$ )					
	1.7Cu + Se*		1.85Cu + Se*		2Cu + Se*	
	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$	$\alpha$	$\beta$
0	–	5.7578(4)	1191.2(9)	–	1192.8(4)	5.7623(6)
7	–	5.7569(9)	1191.7(8)	5.767(1)	1192.9(3)	–
48	1193.7(2)	5.7662(5)	1191.0(7)	5.769(2)	1191.6(5)	–

\* Состав исходной смеси.



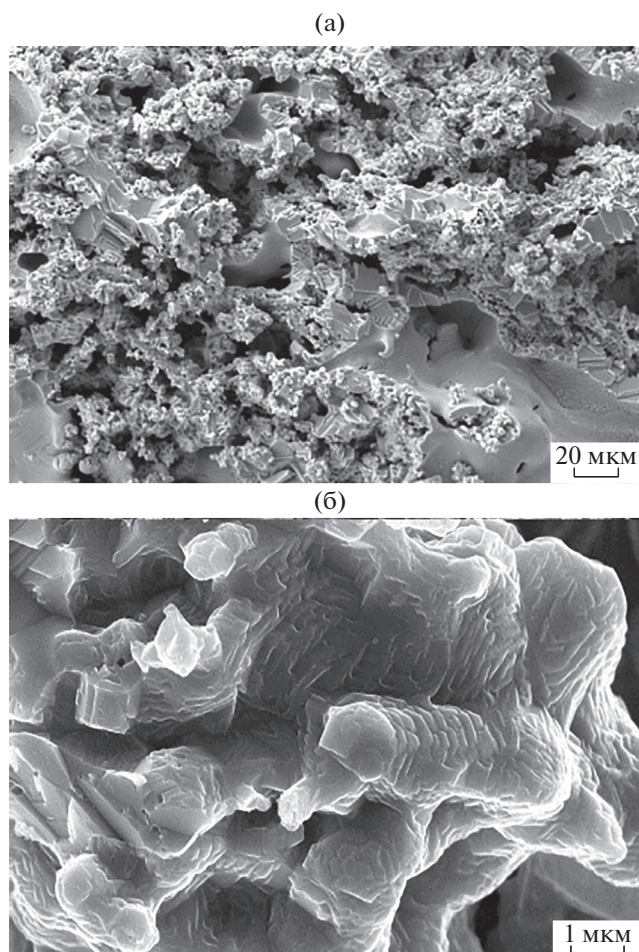


Рис. 3. Морфология поверхности излома образца, полученного при горении смеси  $2\text{Cu} + \text{Se}$ .

фазу. Для подавления испарения Se и снижения его содержания в образце необходимо повышать давление инертного газа в камере.

3. С отклонением смеси  $(2 - n)\text{Cu} + \text{Se}$  от стехиометрии адиабатическая температура горения увеличивается. Для состава, отвечающего однофазной области существования кубической фазы  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$ , она близка к температуре плавления этого соединения и превышает температуру плавления Cu и кипения Se.

**Синтез.** Горение порошковых смесей исследуемых составов после инициирования тепловым импульсом от спирали протекает в режиме фронтального распространения волны экзотермической реакции по образцу. Максимальная температура и скорость горения не зависели от состава смесей и составляли 823 К и 0.3 см/с соответственно. Образцы после синтеза практически не изменяли геометрические размеры (рис. 1), а потеря массы не превышала 2%. Экспериментально

измеренная максимальная температура синтеза оказалась ниже адиабатической температуры горения, что может быть связано как с теплоотводом в окружающую газовую среду, так и с потерей тепла на плавление и испарение Se в зоне прогрева. Оценка ширины зоны прогрева с учетом температуропроводности среды  $\sim 10^{-2}$  см<sup>2</sup>/с дает величину 330 мкм, т.е. порядка 5–6 частиц. Очевидно, что из-за низкой температуры плавления Se, которая почти в два раза меньше максимальной температуры синтеза, реакция протекает по жидкофазному механизму. О наличии расплава в реакционной зоне свидетельствует также деформация нижней части образца, в которой процесс горения заканчивается (рис. 1). Образцы после охлаждения не являются монолитными и размалываются в порошок при небольшом механическом усилии.

Морфология поверхности излома образцов (рис. 3) свидетельствует об осколочной форме частиц, размер которых составляет 1–10 мкм, что существенно ниже, чем размер исходных частиц Cu. На изломе при небольшом увеличении видны характерные оплавленные полости, образование которых, вероятно, связано с плавлением частиц Se. Энергодисперсионный анализ, проведенный на изломе, показал, что соотношение элементов в частицах близко к исходному элементному составу, т.е. заметного испарения Se в процессе горения не происходит.

РФА порошков показал наличие нескольких фаз (рис. 4). В результате горения смеси со стехиометрическим отношением компонентов  $2\text{Cu}-\text{Se}$  образуется фаза  $\text{Cu}_{2-n}\text{Se}$ , которая присутствует в составе вещества в двух модификациях: моноклинной и кубической. Кроме того, продукт содержит до 2 мас. % Cu (табл. 3), что свидетельствует о частичном испарении Se, парциальное давление которого при температуре 807 К в волне горения составляет 13.33 кПа. Горение смесей нестехиометрических составов приводит к образованию однофазного материала: моноклинного  $\text{Cu}_{2-n}\text{Se}$  в случае  $1.85\text{Cu} + \text{Se}$  и кубического  $\text{Cu}_{2-n}\text{Se}$  для  $1.7\text{Cu} + \text{Se}$ . Наблюдаемая тенденция изменения фазового состава отражает изменение концентрационных границ полиморфного превращения, ограничивающих двухфазную область существования  $\alpha$ - и  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  при увеличении содержания Se в пределах 33.8–36.1 ат. % (рис. 4).

**Изотермический отжиг** при 673 К порошка, полученного при горении смеси  $2\text{Cu} + \text{Se}$ , приводит к изменению фазового состава материала: на дифрактограммах отсутствуют рефлексы  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  и Cu (рис. 5в). Таким образом, в результате отжига формируется однофазный продукт –  $\alpha\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$ .

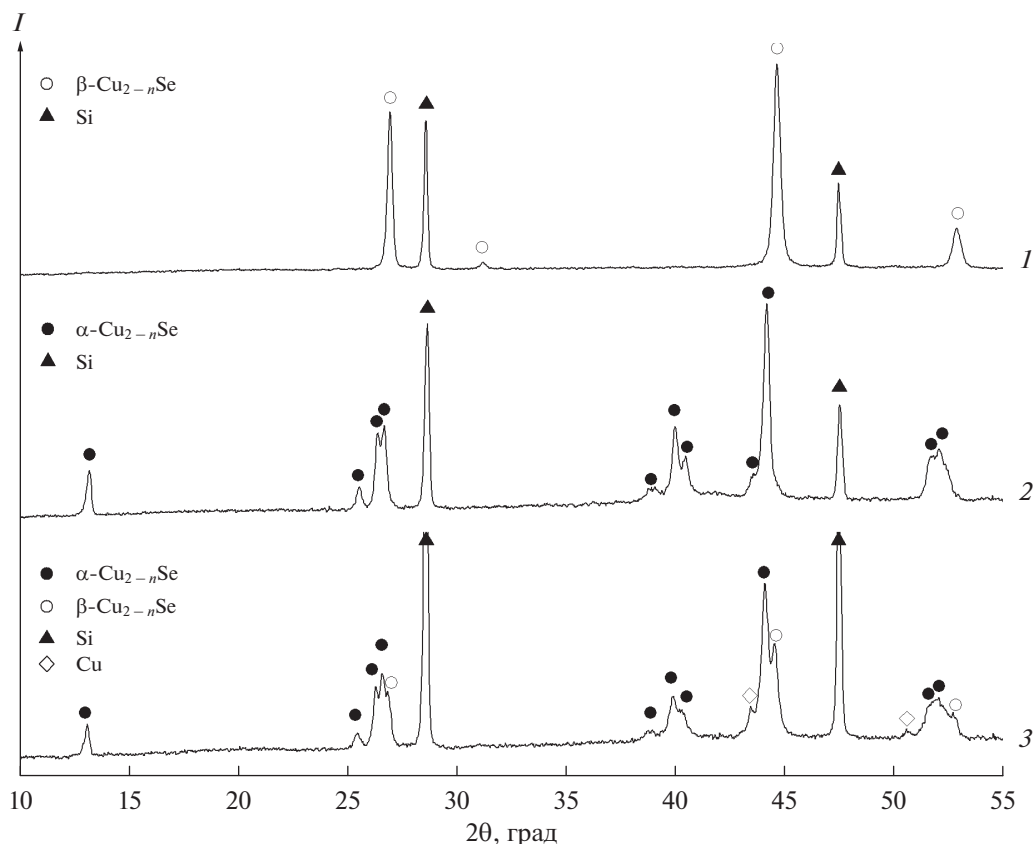


Рис. 4. Дифрактограммы продуктов горения смесей 1.7Cu + Se (1), 1.85Cu + Se (2), 2Cu + Se (3).

Содержание Se в нем при 298 К, согласно фазовой диаграмме, находится в пределах 33.33–33.54 ат. %, что соответствует  $n = 0–0.02$ . Параметры элементарной ячейки полученной моноклинной фазы  $\alpha\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  близки к известным параметрам для этого соединения (табл. 4).

Изотермический отжиг порошка, полученного при горении смеси 1.85Cu + Se, ведет к переходу материала в двухфазную область  $\alpha\text{-Cu}_{2-n}\text{Se} + \beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  (рис. 5б). С учетом равновесности образовавшегося материала содержание Se в  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  при 298 К, согласно фазовой диаграмме, составляет 35.38 ат. %, что соответствует значению  $n = 0.17$ . Параметр элементарной ячейки кубической фазы  $\beta\text{-Cu}_{1.83}\text{Se}$ , образовавшейся после 48 ч отжига при 673 К, составил 5.769(2) Å. Он близок к значениям, полученным в работах [51, 52] для фазы  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  с  $n = 0.17–0.2$ .

Однофазный материал (кубический  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$ ), образовавшийся при горении смеси состава 1.7Cu + Se, после 7 ч отжига при 673 К не претерпевает заметных изменений (рис. 5а). Параметры его элементарной ячейки оказались ниже, чем у  $\beta\text{-Cu}_{1.83}\text{Se}$  (табл. 4), что указывает на  $n > 0.17$ . Дей-

ствительно, согласно данным [51, 52], уменьшение заселенности позиций атомов Cu в кубической решетке  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  с  $n = 0.22–0.25$  приводит к уменьшению метрики элементарной ячейки этого соединения. При 48-часовом отжиге наблюдается образование моноклинной фазы  $\alpha\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$ , содержание которой достигает 16 мас. %. По-видимому, выделение  $\alpha\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  связано с уменьшением содержания Se при длительном отжиге при 673 К. Согласно фазовой диаграмме, сплавы с содержанием 33.2–50 ат. % Se при нагреве выше 656 К находятся в двухфазной области  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}(\text{тв.}) + \text{Se}(\text{ж.})$ . Вследствие высокого парциального давления жидкого Se будет происходить его испарение. В результате концентрационное соотношение компонентов системы смещается в двухфазную область  $\alpha\text{-Cu}_{2-n}\text{Se} + \beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$ . Параметр элементарной ячейки  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  после длительного отжига увеличивается и становится близким к параметру фазы с  $n = 0.17$  (табл. 4).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме горения из сме-

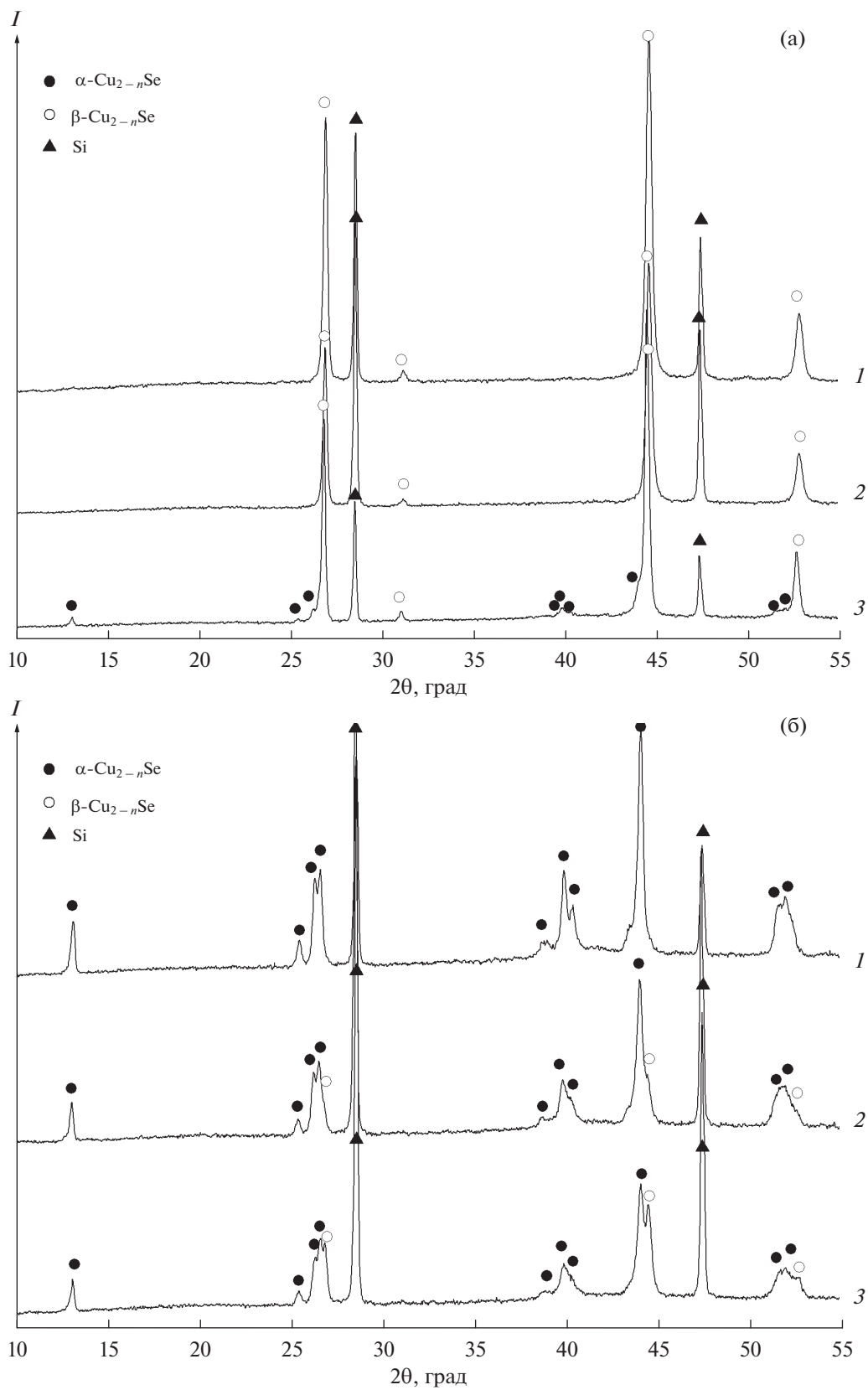


Рис. 5. Дифрактограммы порошков после синтеза горением (1) и изотермического отжига при 673 К в течение 7 (2) и 48 ч (3): а – смесь 1.7Cu + Se, б – 1.85Cu + Se, в – 2Cu + Se.



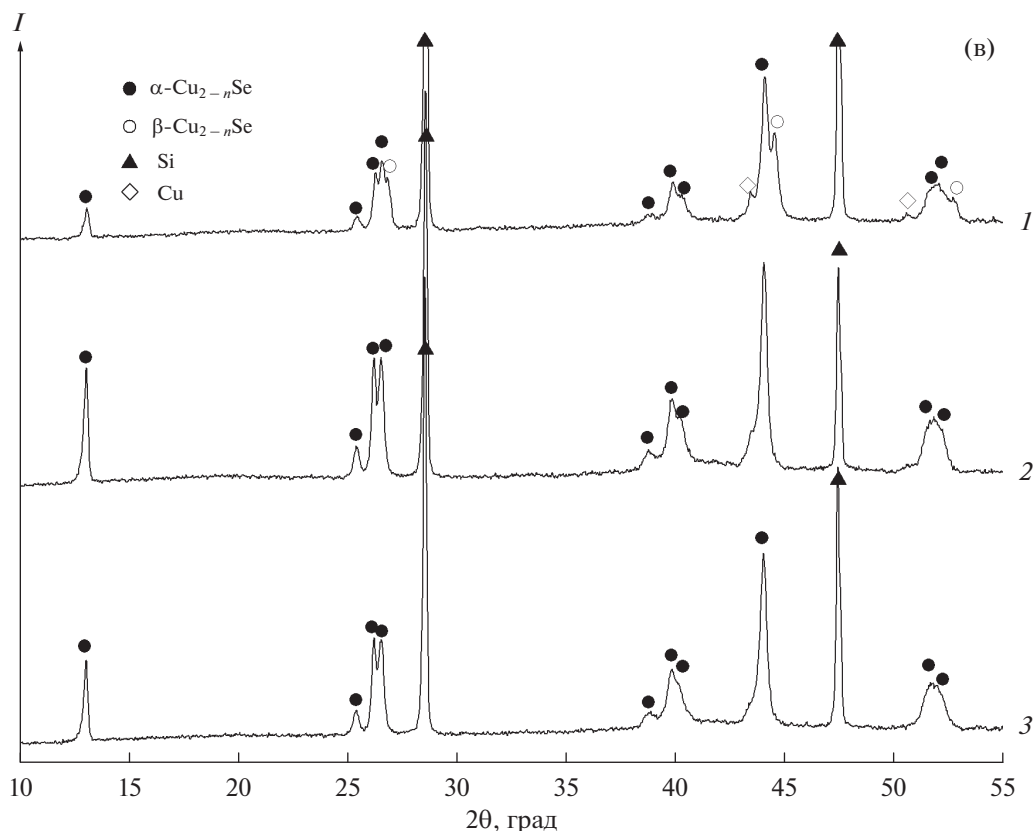


Рис. 5. Окончание

сей порошков Cu и Se получен материал на основе  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$ . Термодинамический анализ подтвердил возможность проведения синтеза в режиме автоволнового горения. Адиабатическая температура горения стехиометрической смеси  $2\text{Cu} + \text{Se} - 912 \text{ K}$ , существенно превышает температуру плавления Se, что свидетельствует о преимущественно жидкофазном механизме взаимодействия компонентов.

Установлен фазовый состав продукта горения и определены параметры элементарной ячейки  $\alpha$ - и  $\beta$ -модификаций  $\text{Cu}_{2-n}\text{Se}$  в области гомогенности. Показано, что состав материала и стехиометрия  $\text{Cu}_{2-n}\text{Se}$  зависят от соотношения компонентов в исходной смеси. В случае синтеза из смесей  $2\text{Cu} + \text{Se}$  и  $1.85\text{Cu} + \text{Se}$  образуется преимущественно моноклинная фаза  $\alpha\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  ( $C2/c$ ), а при горении смеси  $1.7\text{Cu} + \text{Se}$  с существенным отклонением от стехиометрии формируется кубическая модификация  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  ( $Fm\bar{3}m$ ). Изменение фазового состава материала при снижении содержания Cu в исходной смеси связано с концентрационными границами полиморфного

превращения, которые ограничивают двухфазную область существования  $\alpha$ - и  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$ .

Изотермический отжиг при  $673 \text{ K}$  длительностью более  $7 \text{ ч}$  порошка, синтезированного при горении стехиометрической смеси  $2\text{Cu} + \text{Se}$ , состав которого отвечает двухфазной области диаграммы состояний, приводит к получению однофазного материала – моноклинной фазы  $\alpha\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$ . Кубическая фаза  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$ , образовавшаяся при горении смеси  $1.7\text{Cu} + \text{Se}$ , является неустойчивой и при отжиге в течение  $48 \text{ ч}$  при  $673 \text{ K}$  наблюдается образование моноклинного  $\alpha\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$ . Предполагается, что образование  $\alpha\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}$  при длительном отжиге связано с испарением Se за счет перехода сплава при нагреве выше  $656 \text{ K}$  в двухфазную область  $\beta\text{-Cu}_{2-n}\text{Se}(\text{тв.}) + \text{Se}(\text{ж.})$ .

#### БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИСМАН (тема 44.1) с использованием оборудования РЦКП ИСМАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tan G., Zhao L.D., Kanatzidis M.G. Rationally Designing High-Performance Bulk Thermoelectric Materials // Chem. Rev. 2016. V. 116. № 2. P. 12123–12149. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00255>
2. Yang L., Chen Z.G., Dargusch M.S., Zou J. High Performance Thermoelectric Materials: Progress and Their Applications // Adv. Eng. Mater. 2017. V. 8. № 6. P. 1701797. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701797>
3. Chen R., Lee J., Lee W., Li D. Thermoelectrics of Nanowires // Chem. Rev. 2019. V. 119. № 15. P. 9260–9302. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00627>
4. Snyder G.J., Snyder A.H. Figure of Merit ZT of a Thermoelectric Device Defined from Materials Properties // Energy Environ. Sci. 2017. V. 10. № 11. P. 2280–2283. <https://doi.org/10.1039/c7ee02007d>
5. Zebarjadi M., Esfarjani K., Dresselhaus M.S., Ren Z.F., Chen G. Perspectives on Thermoelectrics: from Fundamentals to Device Applications // Energy Environ. Sci. 2012. V. 5. № 1. P. 5147–5162. <https://doi.org/10.1039/c1ee02497c>
6. Zhao L.D., Lo S.H., Zhang Y., Sun H., Tan G., Uher C., Wolverton C., Dravid V.P., Kanatzidis M.G. Ultralow Thermal Conductivity and High Thermoelectric Figure of Merit in SnSe Crystals // Nature. 2014. V. 508. № 7496. P. 373–377. <https://doi.org/10.1038/nature13184>
7. Gahtori B., Bathula S., Tyagi K., Jayasimhadri M., Srivastava A.K., Singh S., Budhani R.C., Dhar A. Giant Enhancement in Thermoelectric Performance of Copper Selenide By Incorporation Of different nanoscale dimensional defect features // Nano Energy. 2015. V. 13. P. 36–46. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.02.008>
8. Yang L., Chen Z.G., Han G., Hong M., Zou Y., Zou J. High-Performance Thermoelectric  $\text{Cu}_2\text{Se}$  Nanoplates Through Nanostructure Engineering // Nano Energy. 2015. V. 16. P. 367–374. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.012>
9. Zhang Q., Cao F., Liu W., Lukas K., Yu B., Chen S., Opeil S., Broido D., Chen G., Ren Z. Heavy Doping and Band Engineering by Potassium to Improve the Thermoelectric Figure of Merit in p-Type PbTe, PbSe, and  $\text{PbTe}_{1-y}\text{Se}_y$  // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. № 24. P. 10031–10038. <https://doi.org/10.1021/ja301245b>
10. Yang L., Chen Z.G., Han G., Hong M., Huang L., Zou J. Te-Doped  $\text{Cu}_2\text{Se}$  Nanoplates with a High Average Thermoelectric Figure of Merit // J. Mater. Chem. A. 2016. V. 4. № 23. P. 9213–9219. <https://doi.org/10.1039/c6ta02998a>
11. Yu B., Liu W., Chen S., Wang H., Wang H., Chen G., Ren Z. Thermoelectric Properties of Copper Selenide with Ordered Selenium Layer and Disordered Copper Layer // Nano Energy. 2012. V. 1. № 3. P. 472–478. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.02.010>
12. Wang H., Gibbs Z.M., Takagiwa Y., Snyder G.J. Tuning bands of PbSe for Better Thermoelectric Efficiency // Energy Environ. Sci. 2014. V. 7. № 2. P. 804–811. <https://doi.org/10.1039/c3ee43438a>
13. Tyagi K., Gahtori B., Bathula S., Jayasimhadri M., Singh N.K., Sharma S., Haranatha D., Srivastava A.K., Dhar A. Enhanced Thermoelectric Performance of Spark Plasma Sintered Copper-Deficient Nanostructured Copper Selenide // J. Phys. Chem. Solids. 2015. V. 81. P. 100–105. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.01.018>
14. Alleno E., Benyahia M., Vaney J. B., Provost K., Paul-Boncour V., Monnier J., Dauscher A., Lenoir B. High Thermoelectric Figure of Merit in Well Optimized  $\text{Yb}_3\text{Co}_4\text{Sb}_{12}$  // J. Mater. Chem. C. 2020. V. 8. № 47. P. 17034–17044. <https://doi.org/10.1039/d0tc03455j>
15. Zheng L., Zhang X., Liu H., Li S., Zhou Z., Lu Q., Zhang J., Zhang F. Optimized Nanostructure and Thermoelectric Performances of  $\text{Mg}_2(\text{Si}_{0.4}\text{Sn}_{0.6})\text{Sb}_x$  Solid Solutions by in Situ Nanophase Generation // J. Alloys Compd. 2016. V. 671. P. 452–457. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.02.057>
16. Kim S.I., Lee K.H., Mun H.A., Kim H.S., Hwang S.W., Roh J.W., Yang D.J., Shin W.H., Li X.S., Lee Y.H., Snyder G.J., Kim S.W. Dense Dislocation Arrays Embedded in Grain Boundaries for High-Performance Bulk Thermoelectrics // Science. 2015. V. 348. № 6230. P. 109–114. <https://doi.org/10.1126/science.aaa4166>
17. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Леонтьев В.Г., Иванов А.С., Варламов С.А., Прилепо Ю.П., Сычев А.М., Чуйко А.Г., Башков И.В. Термoeлектрические и механические свойства твердого раствора  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sb}_{1.5}\text{Te}_3$ , полученного спиннингованием расплава // Неорган. материалы. 2013. Т. 49. № 2. С. 110. <https://doi.org/10.7868/S0002337X13020103>
18. Bulat L.P., Drabkin I.A., Karatayev V.V., Osvenskii V.B., Parkhomenko Y.N., Pshenay-Severin D.A., Sorokin A.I. The Influence of Anisotropy and Nanoparticle Size Distribution on the Lattice Thermal Conductivity and the Thermoelectric Figure of Merit of Nanostructured  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  // J. Electron. Mater. 2014. V. 43. № 6. P. 2121–2126. <https://doi.org/10.1007/s11664-014-2988-6>
19. Asfandiyar Cai B., Zhao L.D., Li J.F. High Thermoelectric Figure of Merit  $ZT > 1$  in SnS Polycrystals // J. Mater. Chem. 2019. V. 6. № 1. P. 77–85. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2019.12.003>
20. Wang S., Xie W., Li H., Tang X. Enhanced performances of melt spun  $\text{Bi}_2(\text{Te,Se})_3$  for n-type thermoelectric legs // Intermetallics. 2011. V. 19. № 7. P. 1024–1031. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.03.006>
21. Mukherjee S., Ghosh S., Chattopadhyay K. Ultralow thermal conductivity and high thermoelectric figure of merit in  $\text{Cu}_2\text{Te}-\text{Ag}_2\text{Te}$  composites // J. Alloys Compd. 2020. V. 848. № 156540. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156540>

22. Иванова Л.Д., Петрова Л.И., Гранаткина Ю.В., Кичик С.А., Маракушев И.С., Мельников А.А. Материалы на основе твердого раствора  $\text{Bi}_2\text{Te}_{2.7}\text{Se}_{0.3}$  *n*-типа проводимости, полученные спиннингованием расплава // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 7. С. 808.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15070064>
23. Chen J., Liu T., Bao D., Zhang B., Han G., Liu C., Tang J., Zhou D., Yang L., Chen Z.G. Nanostructured Monoclinic  $\text{Cu}_2\text{Se}$  as Near-Room-Temperature Thermoelectric Materials // *Nanoscale*. 2020. V. 12. № 39. P. 20536–20542.  
<https://doi.org/10.1039/d0nr05829g>
24. Mao J., Wang Y., Kim H.S., Liu Z., Saparamadu U., Tian F., Dahal K., Sun J., Chen S., Liu W., Ren, Z. High Thermoelectric Power Factor in Cu–Ni Alloy Originate from Potential Barrier Scattering of Twin Boundaries // *Nano Energy*. 2015. V. 17. P. 279–289.  
<https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.09.003>
25. Patidar D., Saxena N.S. Characterization of Single Phase Copper Selenide Nanoparticles and Their Growth Mechanism // *J. Cryst. Growth*. 2012. V. 343. № 1. P. 68–72.  
<https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2012.01.026>
26. Rong F., Bai Y., Chen T., Zheng W. Chemical Synthesis of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  Nanoparticles at Room Temperature // *Mater. Res. Bull.* 2012. V. 47. № 1. P. 92–95.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2011.09.026>
27. Hsiang H.I., Hsu W.H., Lu L.H., Chang Y.L., Yen F.S. Cuprous Selenide Nano-Crystal Synthesis and Characterization // *Mater. Res. Bull.* 2013. V. 48. № 2. P. 715–720.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2012.11.020>
28. Tyagi K., Gahtori B., Bathula S., Jayasimhadri M., Sharma S., Singh N. K., Haranath D., Srivastava A.K., Dhar A. Crystal Structure and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered  $\text{Cu}_2\text{Se}$ : An efficient Photovoltaic and Thermoelectric Material // *Solid State Commun.* 2015. V. 207. P. 21–25.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.02.004>
29. Xue L., Zhang Z., Shen W., Ma H., Zhang Y., Fang C., Jia X. Thermoelectric Performance of  $\text{Cu}_2\text{Se}$  bulk Materials by High-Temperature and High-Pressure Synthesis // *J. Materiomics*. 2018. V. 5. № 1. P. 102–110.  
<https://doi.org/10.1016/j.jmat.2018.12.002>
30. Liu H., Shi X., Xu F., Zhang L., Zhang W., Chen L., Li Q., Uher C., Day T., Snyder G.J. Copper ion Liquid-Like Thermoelectrics // *Nat. Mater.* 2012. V. 11. P. 422–425.  
<https://doi.org/10.1038/nmat3273>
31. Vinod T.P., Jin X., Kim J. Hexagonal Nanoplatelets of  $\text{CuSe}$  Synthesized Through Facile Solution Phase Reaction // *Mater. Res. Bull.* 2011. V. 46. № 3. P.340–344.  
<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2010.12.017>
32. Filippo E., Manno D., Serra A. Synthesis and Growth Mechanism of Dendritic  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Microstructures // *J. Alloys Compd.* 2012. V. 538. P. 8–10.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.05.111>
33. Danilkin S.A., Avdeev M., Sale M., Sakuma T. Neutron Scattering Study of Ionic Diffusion in Cu–Se Superionic Compounds // *Solid State Ionics*. 2012. V. 225. P. 190–193.  
<https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.02.046>
34. Liu H., Shi X., Xu F., Zhang L., Zhang W., Chen L., Li Q., Uher C., Day T., Snyder G.J. Copper ion Liquid-Like Thermoelectrics // *Nat. Mater.* 2012. V. 11. № 5. P. 422–425.  
<https://doi.org/10.1038/nmat3273>
35. Ivanov A.A., Akchurin R.K., Osvenskii V.B., Tarasova I.V., Bublik V.T., Shchetinin I.V., Tabachkova N.Y., Pshenay-Severin D.A. Temperature Dependence of the Lattice Parameters of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  ( $0.03 \leq x \leq 0.23$ ) Powders Fabricated by Mechanochemical Synthesis // *Solid State Phys.* 2018. V. 60. № 11. P. 2255–2259.  
<https://doi.org/10.21883/FTT.2018.11.46673.131>
36. Розачев А.С. Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях // Неорган. материалы. 2019. Т. 88. № 9. С. 875–900.  
<https://doi.org/10.1070/RCR4884>
37. Hu C., Li F., Qu D., Wang Q., Xie R., Zhang H., Zhou Y. Developments in Hot Pressing (HP) and Hot Isostatic Pressing (HIP) of Ceramic Matrix Composites // *Adv. Chem. Matrix Compos.* 2014. P. 164–189.  
<https://doi.org/10.1533/9780857098825.1.164>
38. Cavaliere P., Sadeghi B., Shabani A. Spark Plasma Sintering: Process Fundamentals // *Spark Plasma Sintering of Materials*. 2019. P. 3–20.  
[https://doi.org/10.1007/978-3-030-05327-7\\_1](https://doi.org/10.1007/978-3-030-05327-7_1)
39. Siegrist T. Crystallographica – a Software Toolkit for Crystallography // *J. Appl. Crystallogr.* 1997. V. 30. P. 418–419. <http://www.crystallographica.co.uk>.
40. International Centre for Diffraction Data. <http://www.icdd.com>.
41. Firsova V.A., Pyatygina N.G., Ivanova T.I. The Rietveld – Rietveld method // Certificate of registration of the computer program № 2010613016. 2010.
42. Crystallography Open Database. <http://www.crystallography.net/cod>.
43. Jain A., Ong S.P., Hautier G. et al. The Materials Project: A Materials Genome Approach to Accelerating Materials Innovation // *APL Mater.* 2013. V. 1. № 1. P. 011002.  
<https://materialsproject.org/doi/10.1063/1.4812323>
44. Novikov N.P., Borovinskaya I.P., Merzhanov A.G. Thermodynamic Analysis of Reactions of Self-Propagating High-Temperature Synthesis // *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*. Chernogolovka. 1975. P. 174–188.
45. Thermodynamic Properties of Compounds,  $\text{CuS}$  to  $\text{ErF}_3$ . Landolt – Börnstein, Group IV, Physical Chemistry 19A3, Pure Substances. Part 3. Compounds from  $\text{CoCl}_3$  to  $\text{Ge}_3\text{N}_4$ . [https://materials.springer.com/lb/docs/sm\\_lbs\\_978-3-540-46702-1\\_10](https://materials.springer.com/lb/docs/sm_lbs_978-3-540-46702-1_10)
46. Пашинкин А.С., Михайлова М.С., Федоров В.А. Теплоемкость  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при температурах выше 298 К //

- Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 11. С. 1175.  
<https://doi.org/10.7868/S0002337X15110081>
47. *Kubaschewski P., Nolting H.* Specific Heat and Thermal Disorder of Copper Chalcogenides Part I:  $\text{Cu}_2\text{Se}$  and  $\text{Cu}_2\text{Te}$  with an Approximate Stoichiometric Composition // *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 1973. V. 77. № 1. P. 70–74.  
<https://doi.org/10.1002/bbpc.19730770203>
48. *Villars P.* Cu–Se Binary Phase Diagram 33–38 at.% Se. Pauling file // *Inorganic Solid Phases*, Springer Materials (online database), Heidelberg: Springer. [https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c\\_0905191](https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0905191)
49. *Heyding R., MacLarsen-Murray A.* The Crystal Structures of  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Se}_2$ ,  $\alpha$ - and  $\gamma$ - $\text{CuSe}$ ,  $\text{CuSe}_2$ , and  $\text{CuSe}_2\text{II}$  // *Can. J. Chem.* 1976. V. 54. P. 841–848.  
<https://doi.org/10.1139/v76-122>
50. *Machado K.D., Lima J.C., Grandi T.A., Campos C.E.M., Maurmann C.E., Gasperini A.A.M., Souza S.M., Pimenta A.F.* Structural Study of  $\text{Cu}_{2-x}\text{Se}$  Alloys Produced by Mechanical Alloying // *Acta Crystallogr., Sect. B.* 2004. V. 60. № 3. P. 282–286.  
<https://doi.org/10.1107/S0108768104007475>
51. *Danilkin S.A., Skomorokhov A.N., Hoser A., Fuess H., Rajevac V., Bickulova N.N.* Crystal Structure and Lattice Dynamics of Superionic Copper Selenide  $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  // *J. Alloys Compd.* 2003. V. 361. № 1–2. P. 57–61.  
[https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00439-0](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00439-0)
52. *Skomorokhov A.N., Trots D.M., Knapp M., Bickulova N.N., Fuess H.* Structural Behaviour of  $\beta$ - $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$  ( $\delta = 0, 0.15, 0.25$ ) in Dependence on Temperature Studied by Synchrotron Powder Diffraction // *J. Alloys Compd.* 2006. V. 421. № 1–2. P. 64–71.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.10.079>