ДОКЛАДЫ РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК. ФИЗИКА, ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ, 2023, том 509, с. 21–27

ФИЗИКА

УДК 546.05, 538.911

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО МАТЕРИАЛА Cu_2Se МЕТОДОМ САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА

© 2023 г. Г. Р. Нигматуллина[1,*], Д. Ю. Ковалев[1,], член-корреспондент РАН М. И. Алымов[1,***]**

Поступило 03.10.2022 г.
После доработки 03.10.2022 г.
Принято к публикации 12.10.2022 г.

Методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме горения из порошковой смеси 2Cu + Se получен продукт на основе фазы α-Cu_2Se. Исследовано влияние условий синтеза на состав продукта горения и определены параметры элементарной ячейки синтезированных фаз. Установлено, что в результате горения прессованных смесей 2Cu+Se при давлении Ar 0.5–1.5 МПа формируется продукт, содержащий две модификации Cu_2Se – низкотемпературную моноклинную α-Cu_2Se и высокотемпературную кубическую β-$Cu_{1.8}Se$ фазы. При горении смеси 2Cu+Se насыпной плотности при давлении Ar выше 0.5 МПа получен однофазный продукт – моноклинная фаза α-Cu_2Se.

Ключевые слова: селенид меди, СВС, горение
DOI: 10.31857/S2686740023020074, **EDN:** UPHXHK

Селенид меди Cu_2Se является термоэлектрическим материалом с электронно-ионной проводимостью [1–5] и существует в двух модификациях с полиморфным превращением низкотемпературной α-фазы, имеющей моноклинную структуру, в высокотемпературную кубическую β-фазу при нагреве выше 396 K. Термоэлектрические преобразователи энергии на основе Cu_2Se применяются для рекуперации отработанного тепла, в автономных источниках питания маломощных электронных устройств, беспроводных датчиках, медицинских биосенсорах. Однако существует ряд проблем, ограничивающих их широкое промышленное применение. Ввиду низкой эффективности преобразования энергии и отсутствия технологий, обеспечивающих получение термоэлектрических материалов в одну стадию, исследования, направленные на разработку методов их получения, являются актуальной задачей [6–9].

Для получения Cu_2Se наряду с печным способом применяется метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). СВС имеет преимущества перед другими методами синтеза благодаря технологической простоте, масштабируемости и энергоэффективности процесса [10]. Впервые СВС для синтеза Cu_2Se был использован в работе [11], где применялся двухстадийный процесс получения термоэлектрического материала комбинацией методов СВС + + SPS. Искровое плазменное спекание синтезированного продукта при 973 K и давлении 35 МПа в течение 3 мин позволило получить термоэлектрический материал с ZT = 1.8 при 1000 K. В работе [12] методом СВС с последующей ультразвуковой обработкой и искровым плазменным спеканием был получен пористый образец Cu_2Se, демонстрирующий ZT = 1.71 при 873 K.

Термоэлектрические свойства образцов Cu_2Se, синтезированных комбинацией СВС + SPS, сопоставимы со свойствами образцов, полученных печными методами синтеза [13–15], что позволяет рассматривать СВС как эффективный технологический метод получения термоэлектрических материалов на основе Cu_2Se.

В работах [16, 17] методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в режиме горения из порошковых смесей $(2 - x)$Cu – Se был получен материал, содержащий моноклин-

[1] *Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова Российской академии наук, Черноголовка, Московская обл., Россия*
**E-mail: enigma@ism.ac.ru*
***E-mail: kovalev@ism.ac.ru*
****E-mail: alymov@ism.ac.ru*

Таблица 1. Характеристика образцов из смеси 2Cu+Se и давление в реакторе

Номер смеси	$P_{рг}$, МПа	Относительная плотность, %	P_{Ar}, МПа
450/0.5	450	0.78	0.5
450/1.0			1.0
450/1.5			1.5
900/0.5	900	0.83	0.5
900/1.0			1.0
900/1.5			1.5
0/0.2	0	0.32	0.2
0/0.5			0.5
0/1.0			1.0

$P_{рг}$ – давление на пуансоне; P_{Ar} – давление Ar.

ную и кубическую модификации $Cu_{2-x}Se$, соотношение которых определялось составом исходной смеси. При синтезе из смесей 2Cu + Se и 1.85Cu + Se образуется преимущественно моноклинная фаза α-Cu_2Se, а в случае смеси с существенным отклонением от стехиометрии 1.7Cu + Se формируется кубическая модификация β-$Cu_{2-x}Se$.

Целью работы является исследование влияния условий СВС – давления инертного газа и относительной плотности образцов на фазовый состав продукта горения смеси 2Cu+Se.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве исходных компонентов использовали порошок Cu марки ПМС-1 (чистота 99.5%, размер частиц 50–70 мкм) и гранулы Se (чистота 99.9999%), которые измельчали в агатовой ступке до фракции менее 63 мкм. Смешивание порошков в молярном соотношении 2Cu + Se проводили в шаровой мельнице в течение 4 ч при соотношении массы шаров и порошка 10:1.

Для определения оптимальных условий получения однофазного продукта Cu_2Se методом СВС был проведен ряд экспериментов. Образцы были разделены на три группы (табл. 1). Первая и вторая группа образцов массой 9 г была приготовлена холодным прессованием в пресс-форме с диаметром пуансона 10 мм при давлении 450 и 900 МПа. Относительная плотность прессованных образцов составила 0.78 и 0.87 соответственно. Третья группа образцов с относительной плотностью 0.32 была получена при свободной засыпке порошковой смеси массой 3 г в кварцевый цилиндр. Образцы в цилиндрической форме из кварцевого стекла помещали в СВС-реактор (рис. 1). Синтез проводился в среде Ar в диапазоне давлений 0.2–1.5 МПа (табл. 1). Поджиг смеси осуществлялся с верхнего торца вольфрамовой спиралью. Сгоревшие образцы размалывали вручную в агатовой ступке.

Синтезированный продукт исследовали методом порошковой рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3 с монохроматором на вторичном пучке. Регистрацию дифрактограмм вели в режиме пошагового сканирования на излучении CuKα в интервале углов $2\theta = 10°–80°$ с шагом съемки 0.02° и экспозицией 4 с в точке. Рентгенофазовый анализ (РФА) проводился в программе Crystallographica Search-Match [18] с использованием базы дифракционных данных ICDD PDF2 [19]. Количественный РФА проводился методом Ритвельда в программе JANA2006 [20]. Уточнялись фон, параметры элементарной

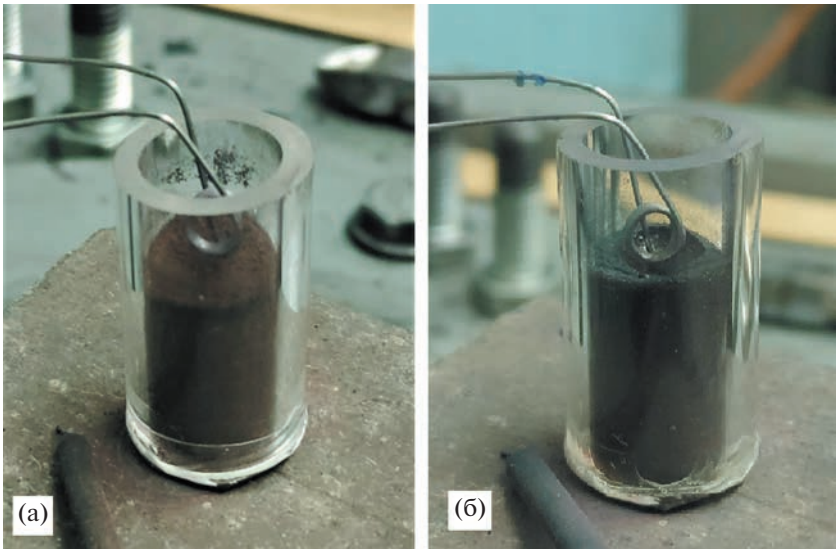

Рис. 1. Образец 0/0.5 до синтеза (а) и после синтеза (б).

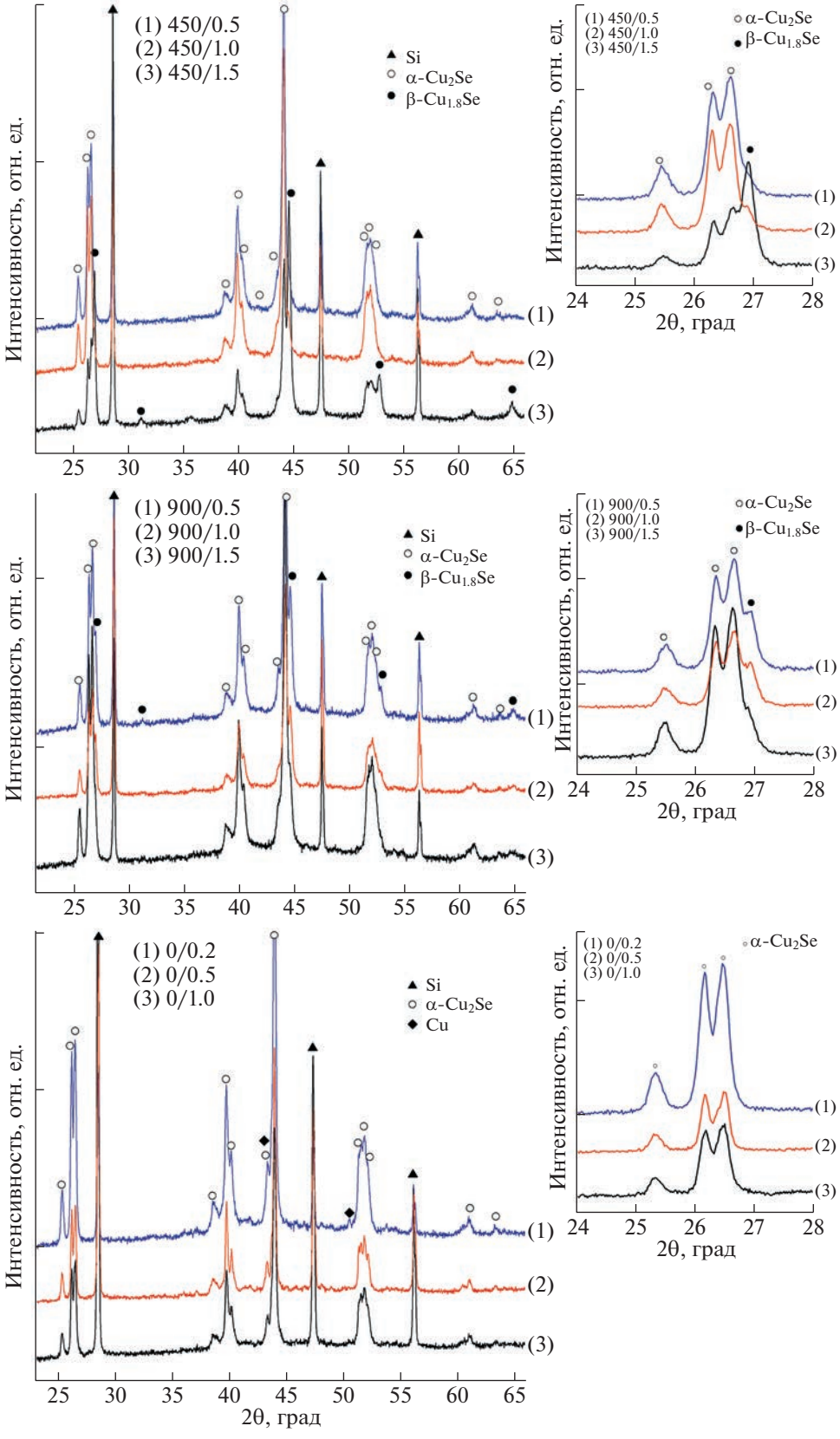

Рис. 2. Дифрактограммы продуктов горения смесей 2Cu + Se. Кремний добавлен в качестве эталона.

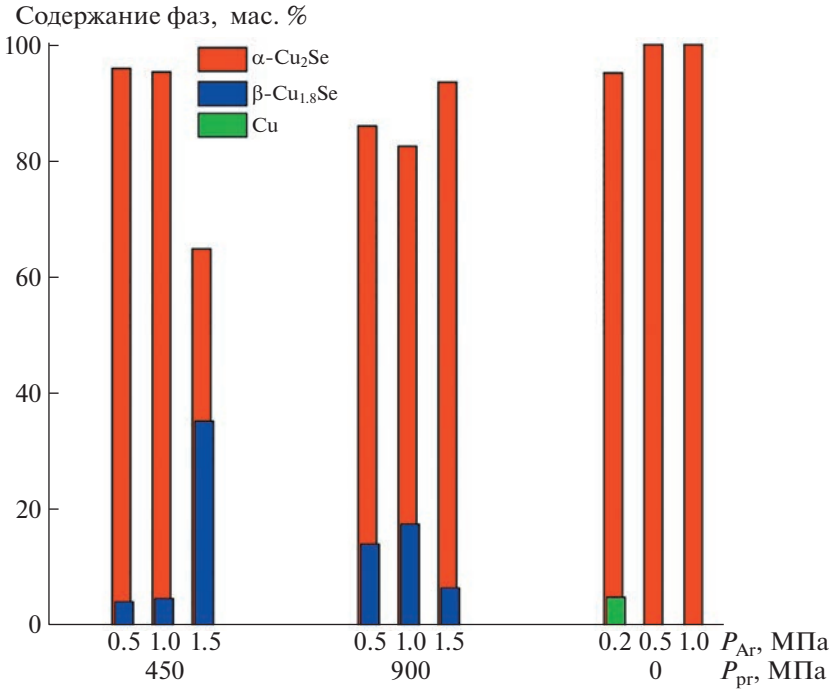

Рис. 3. Зависимость фазового состава продукта от условий синтеза.

ячейки, профильные параметры рефлексов и содержание фаз. Взвешенный фактор расхождения R_{wp} для всех образцов находился в интервале 2–4%. Для прецизионного определения параметров элементарной ячейки применялся метод внутреннего эталона, в качестве которого использовался Si (NIST SRM 640b).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате поджига от спирали с верхнего торца образцов наблюдалось автоволновое распространение экзотермической реакции $2Cu + Se \rightarrow Cu_2Se$. После охлаждения образцы сохраняли цилиндри-

Таблица 2. Фазовый состав продукта, синтезированного из смеси 2Cu + Se, и параметры элементарной ячейки α и β модификаций Cu_2Se

Номер смеси	Фазовый состав		Параметры элементарной ячейки, Å				
	Фаза	Мас. %	*a*, Å	*b*, Å	*c*, Å	β, град.	*V*, Å^3
450/0.5	α	95.9	7.1312 (6)	12.363 (1)	27.321 (3)	94.284 (6)	2402.1 (6)
	β	4.1	5.763 (1)	–	–	–	191.4 (1)
450/1.0	α	95.3	7.1309 (4)	12.3680 (6)	27.3295 (9)	94.32 (4)	2403.5 (1)
	β	4.7	5.7679 (8)	–	–	–	191.89 (3)
450/1.5	α	64.8	7.1299 (9)	12.358 (2)	27.3050 (3)	94.258 (9)	2399.3 (6)
	β	35.2	5.7653 (5)	–	–	–	191.6 (2)
900/0.5	α	86.0	7.1254 (4)	12.3557 (7)	27.302 (1)	94.296 (5)	2396.9 (1)
	β	14.0	5.7638 (2)	–	–	–	191.48 (4)
900/1.0	α	82.5	7.1280 (5)	12.3604 (7)	27.309 (1)	94.30 (5)	2399.2 (1)
	β	17.5	5.7671 (3)	–	–	–	191.82 (4)
900/1.5	α	93.5	7.1268 (4)	12.3599 (6)	27.308 (1)	94.291 (5)	2398.7 (1)
	β	6.5	5.7661 (5)	–	–	–	191.71 (4)
0/0.2	α	95.1	7.1355 (3)	12.3674 (6)	27.3518 (9)	94.290 (4)	2406.9 (1)
	Cu	4.9	3.6127 (5)	–	–	–	47.15 (1)
0/0.5	α	100	7.1267 (2)	12.3947 (2)	27.3507 (7)	94.147 (2)	2409.6 (9)
0/1.0	α	100	7.1259 (3)	12.3914 (4)	27.327 (1)	94.206 (4)	2406.5 (1)

ческую форму, а их диаметр, вследствие использования кварцевой формы, не изменялся. Вместе с тем произошло увеличение на 10–20% длины прессованных образцов, что связано с повышением давления газовой фазы в порах при прохождении волны горения. Можно заключить, что давление в закрытых порах прессованных образцов выше внешнего давления газовой среды, максимальное значение которого составляло 1.5 МПа. В случае горения смеси насыпной плотности длина образцов не изменялась, что является следствием открытой пористости в этих образцах. Потеря массы для всех групп образцов, за исключением образца 0/0.2, составляла от 0 до 0.7%. Горение смеси 2Cu+Se насыпной плотности при внешнем давлении Ar 0.2 МПа приводило к потере 2.3% массы. После охлаждения все образцы легко размалывались в порошок при небольшом механическом усилии.

РФА показал, что фазовый состав продукта горения зависит от способа подготовки образцов и давления инертного газа. Дифрактограммы продуктов всех серий образцов представлены на рис. 2.

Образцы, полученные при горении прессованных смесей, содержат в своем составе две модификации Cu_2Se – низкотемпературную моноклинную α-Cu_2Se (пр. гр. C2/c) и высокотемпературную кубическую β-$Cu_{2-x}Se$ (пр. гр. Fm-3m) фазы (рис. 3). Примесных фаз, в пределах чувствительности РФА, не обнаружено.

Основной фазой продукта при давлении Ar 0.5–1.0 МПа является α-Cu_2Se, ее содержание составляет 95–96 мас. %. Согласно диаграмме состояний системы Cu–Se [21] фаза α-Cu_2Se стабильна при комнатной температуре и имеет узкую область гомогенности в диапазоне области составов Cu_2Se–$Cu_{1.95}Se$. Параметры элементарной ячейки (табл. 2) моноклинной фазы α-Cu_2Se близки к параметрам ячейки этой фазы, приведенным в [22] (табл. 3). Объем ячейки α-Cu_2Se варьируется в пределах 2396–2409 Å в зависимости от условий синтеза (рис. 4), что указывает на изменение заселенности позиций атомов Cu. В литературе отсутствуют данные по зависимости метрики ячейки α-Cu_2Se от состава, что не позволяет оценить стехиометрию полученной фазы.

Наличие в составе продукта высокотемпературной кубической фазы β-$Cu_{2-x}Se$ свидетельствует о кинетических затруднениях фазового перехода $\beta \rightarrow \alpha$ при охлаждении. Сопоставление параметра элементарной ячейки β-$Cu_{2-x}Se$ с известными параметрами ячейки β-$Cu_{2-x}Se$ [19], имеющей широкую область гомогенности с $x = 0.05$–0.27, показывает, что ее состав соответствует формуле β-$Cu_{1.8}Se$. С увеличением давления аргона до 1.5 МПа содержание β-$Cu_{1.8}Se$ увеличивается до 34.2 мас. % (табл. 2). Таким образом, продукт, полученный при горении прессованных образцов, независимо от давления инертного газа, содержит неравновесную фазу β-$Cu_{1.8}Se$.

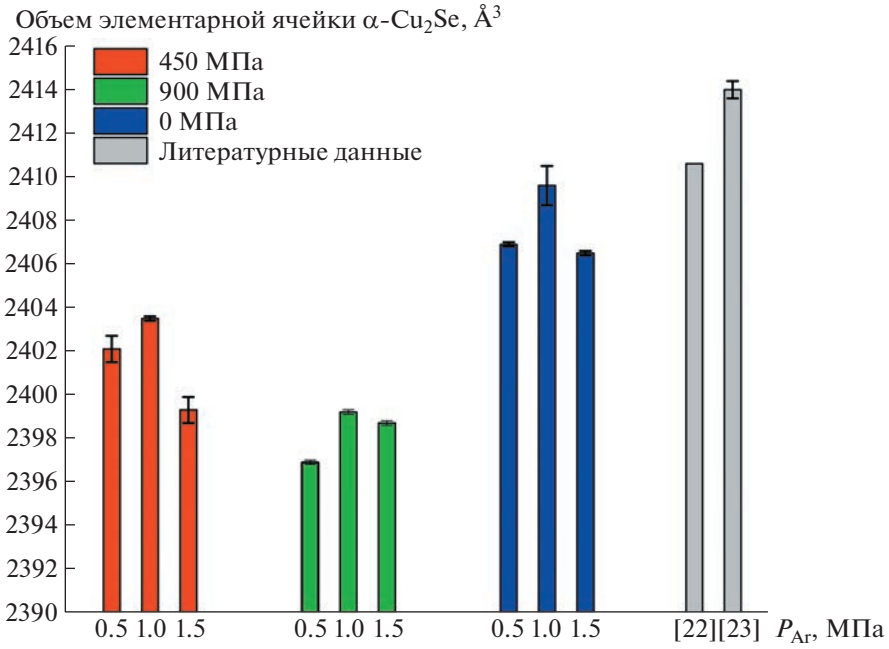

Рис. 4. Зависимость объема элементарной ячейки α-Cu_2Se от условий синтеза.

Таблица 3. Параметры элементарной ячейки $Cu_{2-x}Se$

Фаза	Пр. гр.	Параметры элементарной ячейки, Å					Ссылка
		a	*b*	*c*	β, град.	V, Å^3	
Cu_2Se	*C*2/*c*	7.140	12.390	27.330	94.4	2410.6	[22]
Cu_2Se	*C*2/*c*	7.1379 (4)	12.3823 (7)	27.3904 (9)	94.308 (5)	2414.0 (4)	[23]
$Cu_{1.8}Se$	F*m*-3*m*	5.767	–	–	–	191.8	[24]

Образцы, полученные из смесей насыпной плотности при давлении Ar 0.5 и 1.0 МПа, являются однофазными и содержат только моноклинную фазу α-Cu_2Se. При более низком давлении Ar 0.2 МПа в составе продукта обнаружено 4.9 мас. % Cu. Наличие металлической фазы Cu свидетельствует о частичном испарении Se. Действительно, на внутренней поверхности реактора наблюдался налет красного цвета – аморфный селен, а убыль массы образца после синтеза составляла 2.3%. В работе [17] было показано, что температура горения смеси 2Cu–Se составляет 823 K, а адиабатическая температура горения 912 K близка к температуре кипения Se – 958 K. Следовательно, для подавления испарения Se необходимо проводить синтез при высоком давлении инертного газа. Наши эксперименты показали, что при давлении Ar выше 0.5 МПа фаза Cu в продукте отсутствует, потеря массы образцов не превышала 1%.

ВЫВОДЫ

Методом СВС из порошковой смеси 2Cu + Se получен термоэлектрический материал на основе моноклинной фазы α-Cu_2Se. Установлено влияние условий синтеза на фазовый состав и параметры элементарной ячейки синтезированных соединений. Показано, что при горении прессованных смесей продукт содержит две модификации Cu_2Se – низкотемпературную моноклинную α-Cu_2Se (пр. гр. C2/c) и высокотемпературную кубическую β-$Cu_{1.8}Se$ (пр. гр. F*m*-3*m*) фазы. В результате горения смеси 2Cu + Se насыпной плотности при давлении Ar выше 0.5 МПа получен однофазный продукт α-Cu_2Se.

БЛАГОДАРНОСТИ

Использовалось оборудование Центра коллективного пользования ИСМАН.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования в рамках Государственного задания ИСМАН № 122032900050-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Nunna R., Qiu P., Yin M., Chen H., Hanus R., Song Q., Chen L.* Ultrahigh thermoelectric performance in Cu_2Sebased hybrid materials with highly dispersed molecular CNTs // Energy & Environmental Science. 2017. V. 10. I. 9. P. 1928–1935. https://doi.org/10.1039/c7ee01737e
2. *Hu Q., Zhang Y., Zhang Y., Li X.-J., Song H.* High thermoelectric performance in Cu_2Se/CDs hybrid materials // J. Alloys and Compounds. 2019. P. 152204. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152204
3. *Lei J., Ma Z., Zhang D., Chen Y., Wang C., Yang X., Wang Y.* High thermoelectric performance in Cu_2Se superionic conductor with enhanced liquid-like behaviour by dispersing SiC // J. Materials Chemistry A. 2019. V. 7. P. 7006–7014. https://doi.org/10.1039/c8ta12210e
4. *Liu W.D., Yang L., Chen Z.G.* Cu_2Se thermoelectrics: property, methodology, and device // Nano Today. 2020. V. 35. P. 100938. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100938
5. *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 // Nature Materials. 2012. V. 11. I. 5. P. 422–425. https://doi.org/10.1038/nmat3273
6. *Pourkiaei S.M., Ahmadi M.H., Sadeghzadeh M., Moosavi S., Pourfayaz F., Chen L., Pour Yazdi M.A., Kumar R.* Thermoelectric cooler and thermoelectric generator devices: A review of present and potential applications, modeling and materials // Energy. 2019. V. 186. P. 115849. https://doi.org/10.1016/j.energy.2019.07.179
7. *Tohidi F., Holagh S.G., Chitsaz A.* Thermoelectric Generators: A comprehensive review of characteristics and applications // Applied Thermal Engineering. 2022. V. 201. Pt A. P. 117793. https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2021.117793
8. *Twaha S., Zhu J., Yan Y., Li B.* A comprehensive review of thermoelectric technology: Materials, applications, modelling and performance improvement // Renewable and Sustainable Energy Reviews. 2016. V. 65. P. 698–726. https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.07.034
9. *Liu W.-D., Yang L., Chen Z.-G.* Cu_2Se thermoelectrics: property, methodology, and device // Nano Today. 2020. V. 35. P. 100938. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2020.100938
10. *Merzhanov A.G.* In: Combustion and plasma synthesis of high-temperature materials / Ed. by Z. Munir, J. Holt. N.Y., 1990. P. 1–53.

11. *Su X., Fu F., Yan Y., Zheng G., Liang T., Zhang Q., Cheng X., Yang D., Chi H., Tang X., Zhang Q., Uher C.* Self-propagating high-temperature synthesis for compound thermoelectrics and new criterion for combustion processing // Nature Communications, 2014. V. 5. P. 4908. https://doi.org/10.1038/ncomms5908
12. *Zhang J., Zhu T., Zhang C., Yan Y., Tan G., Liu W., Su X., Tang X.* In-situ formed nano-pore induced by Ultrasonication boosts the thermoelectric performance of Cu_2Se compounds // J. Alloys and Compounds. 2021. V. 881. P. 160639. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160639
13. *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. i. 3. P. 472–478. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2012.02.010
14. *Yang L., Chen Z.-G., Han G., Hong M., Zou Y., Zou J.* High performance thermoelectric Cu_2Se nanoplates through nanostructure engineering // Nano Energy. 2015. V. 16. P. 367–374. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.07.012
15. *Bulat L.P., Osvenskii V.B., Ivanov A.A., Sorokin A.I., Pshenay-Severin D.A., Bublik V.T., Tabachkova N.Yu., Panchenko V.P., Lavrentev M.G.* Experimental and theoretical study of the thermoelectric properties of copper selenide // Semiconductors. 2017. V. 51. P. 854–857. https://doi.org/10.1134/S1063782617070041
16. *Nigmatullina G.R., Kovalev D.Yu., Bickulova N.N.* SHS in the Cu–Se System // Intern. J. Self-Propagating High-Temperature Synthesis. 2021. V. 30. №. 3. P. 180–184. https://doi.org/10.3103/S1061386221030043
17. *Kovalev D.Y., Nigmatullina G.R., Bikkulova N.N.* Synthesis of $Cu_{2-n}Se$ via autowave combustion of an elemental powder mixture // Inorganic Materials. 2021. V. 57. № 11. P. 1124–1134. https://doi.org/10.1134/S0020168521110078
18. *Siegrist T.* Crystallographica – a software toolkit for crystallography // J. Applied Crystallography. 1997. V. 30. P. 418–419. http://www.crystallographica.co.uk
19. International Centre for Diffraction Data. http://www.icdd.com
20. *Petříček V., Dušek M., Palatinus L.* Crystallographic Computing System JANA2006: General features // Zeitschrift Für Kristallographie – Crystalline Materials. 2014. V. 229. No. 5. P. 345–352. https://doi.org/10.1515/zkri-2014-1737
21. Cu-Se Binary Phase Diagram 33–38 at.% Se https://materials.springer.com/isp/phase-diagram/docs/c_0905191
22. Cu_2Se, α (Cu_2Se ht_1) Crystal Structure. https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1834121
23. *Gulay L.D., Daszkiewicz M., Strok O.M., Pietraszko A.* Crystal structure of Cu_2Se // Chemistry of Metals and Alloys. 2011. V. 4. P. 200–205. https://doi.org/10.1002/chin.201125004
24. *Borchert W.* Lattice transformations in the system $Cu_{2-x}Se$. Z // Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie. 1945. V. 106. P. 5–24.

OBTAINING THERMOELECTRIC MATERIAL Cu_2Se BY THE SELF-PROPAGATING HIGH-TEMPERATURE SYNTHESIS METHOD

G. R. Nigmatullina[a], D. Yu. Kovalev[a], and Corresponding Member of the RAS M. I. Alymov[a]

[a] *Merzhanov Institute of Structural Macrokinetics and Materials Science, Russian Academy of Sciences, Chernogolovka, Moscow Region, Russia*

Using the method of self-propagating high-temperature synthesis in the combustion mode, a product based on the α-Cu_2Se phase was obtained from a 2Cu + Se powder mixture. The effect of synthesis conditions on the composition of the combustion product was studied and the unit cell parameters of the synthesized phases were determined. It has been established that as a result of combustion of pressed 2Cu+Se mixtures at an Ar pressure of 0.5–1.5 MPa, a product is formed containing two modifications of Cu_2Se – low-temperature monoclinic α-Cu_2Se and high-temperature cubic β-$Cu_{1.8}Se$ phases. Combustion of a 2Cu+Se mixture of bulk density at an Ar pressure above 0.5 MPa yielded a single-phase product, the monoclinic α-Cu_2Se phase.

Keywords: copper selenide, SHS, combustion