

## Структура соединения $\text{Cu}_2\text{Se}$ , полученного различными методами

© А.А. Иванов<sup>1,2</sup>, А.И. Сорокин<sup>1</sup>, В.П. Панченко<sup>1,3</sup>, И.В. Тарасова<sup>3</sup>,  
Н.Ю. Табачкова<sup>3</sup>, В.Т. Бублик<sup>3</sup>, Р.Х. Акчурина<sup>2</sup>

<sup>1</sup> АО „Гиредмет“,  
119017 Москва, Россия

<sup>2</sup> Московский технологический университет,  
119454 Москва, Россия

<sup>3</sup> Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,  
119991 Москва, Россия

E-mail: girlab22@mail.ru

(Получена 27 декабря 2016 г. Принята к печати 12 января 2017 г.)

Получены образцы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  методом механохимического синтеза и компактирования с помощью искрового плазменного спекания и горячего прессования. Методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии были исследованы их структура и фазовый состав до и после термообработки. Показано, как изменяется форма и размеры структурных элементов полученных образцов. Исследовано изменение фазового состава селенида меди в интервале температур 25–500 °C *in situ*.

DOI: 10.21883/FTP.2017.07.44638.24

### 1. Введение

Селенид меди ( $\text{Cu}_2\text{Se}$ ) является соединением, которое, благодаря своим исключительным свойствам, рассматривается как один из перспективных материалов для термоэлектрических генераторов (ТЭГ) среднего температурного диапазона 600–1000 °C. Среди прочих термоэлектриков он выделяется необычайно высоким показателем термоэлектрической добротности  $ZT \approx 1.2–1.6$  [1,2], а также отсутствием токсичных элементов в составе и относительной дешевизной. Данное соединение характеризуется наличием фазового перехода при температуре  $\sim 140^\circ\text{C}$ , когда низкосимметричная фаза  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  переходит в высокотемпературную  $\beta$ -фазу. При этом фазовый состав и кристаллическая структура в области гомогенности  $\text{Cu}_2\text{Se}$  при температурах 100–500 К определены неточно, в то время как при более высоких температурах существует только  $\beta$ -фаза с кубической структурой [3,4]. Традиционно, селенид меди синтезируют методом прямого сплавления компонентов, что сопряжено с определенными сложностями, связанными с высокой температурой (1150 °C) и длительностью проведения процесса [1]. В настоящей работе для синтеза селенида меди используется технологическая схема получения наноструктурированного объемного материала, успешно использованная нами для получения твердых растворов на основе  $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$  [5,6]. Полученный с помощью механохимического синтеза (МХС),  $\text{Cu}_2\text{Se}$  компактировали методами искрового плазменного спекания (ИПС) и горячего прессования (ГП).

Цель настоящей работы заключается в исследовании влияния способов получения, а также термообработки материала на его структуру и фазовый состав.

### 2. Методика эксперимента

В качестве исходных материалов для синтеза использовали порошок  $\text{Cu}$  (99.9%) и гранулы  $\text{Se}$  (99.999%). МХС проводили при комнатной температуре в течение 2, 5 и 10 ч, со скоростью вращения водила мельницы 300 об/мин. Были использованы соотношения массы шаров и порошка 10:1 и 7:1. Методом ИПС при давлении 50 МПа, времени выдержки 10 мин и температурах 450–600 °C были получены образцы диаметром 20 мм и высотой  $\sim 3$  мм. Методом ГП при времени выдержки 10 мин, давлении 600 и 700 МПа и температурах 450 и 400 °C соответственно, были получены образцы диаметром 30 мм и высотой 3 мм.

### 3. Результаты и их обсуждение

После 2 ч МХС при соотношении массы шаров и порошка 10:1 был получен однофазный  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  с моноклинной структурой. При том же времени синтеза, но соотношении шаров и порошка 7:1, его фазовый состав изменился и представлял собой смесь кубической  $\beta$ -фазы с параметром решетки  $a = 0.5763$  нм, соответствующим составу  $\text{Cu}_{1.8}\text{Se}$ , и основной фазы  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  (рис. 1).

В порошке после 5 ч синтеза видна асимметрия отдельных дифракционных максимумов, которая может быть связана с отклонением от стехиометрического состава порошков из-за обеднения медью и с появлением кубической  $\beta$ -фазы. После 10 ч синтеза асимметрия увеличивается, возможно, увеличивается количество  $\beta$ -фазы нестехиометрического состава. По мере увеличения времени МХС от 2 до 10 ч, размер областей когерентного рассеяния (ОКР), характеризующий дисперсность структуры, уменьшался.

Полученные порошки синтезированного  $\text{Cu}_2\text{Se}$  были скомпактированы методом ИПС при температуре  $550^\circ\text{C}$ . В образце, полученном из порошка после 2 ч помола, присутствует только низкосимметричная  $\alpha$ -фаза  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

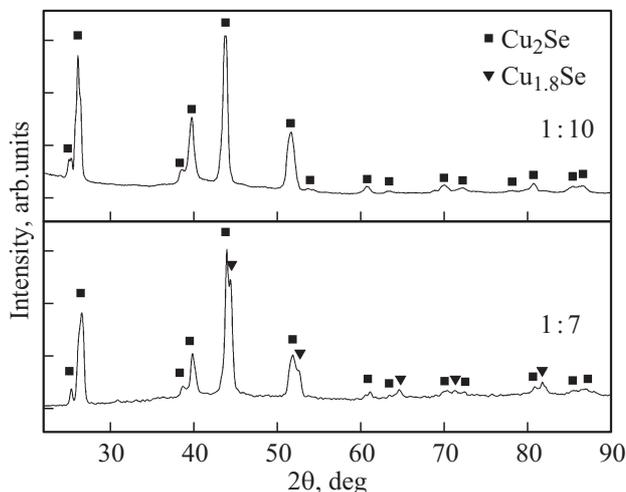


Рис. 1. Изменение фазового состава  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , полученного методом МХС, при соотношении шаров и порошка 10:1 и 7:1.

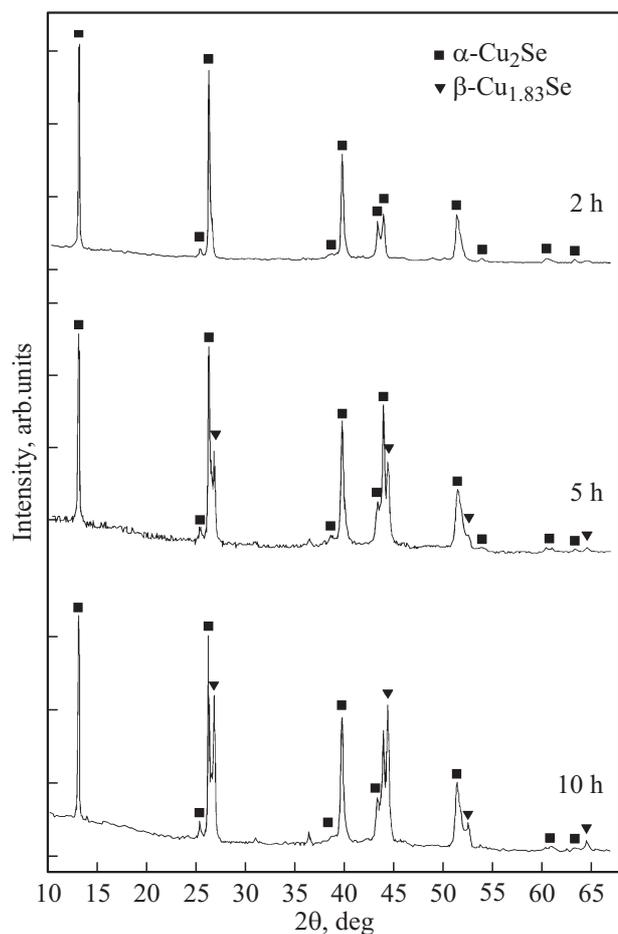


Рис. 2. Изменение фазового состава  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , полученного методом МХС, с увеличением времени синтеза.

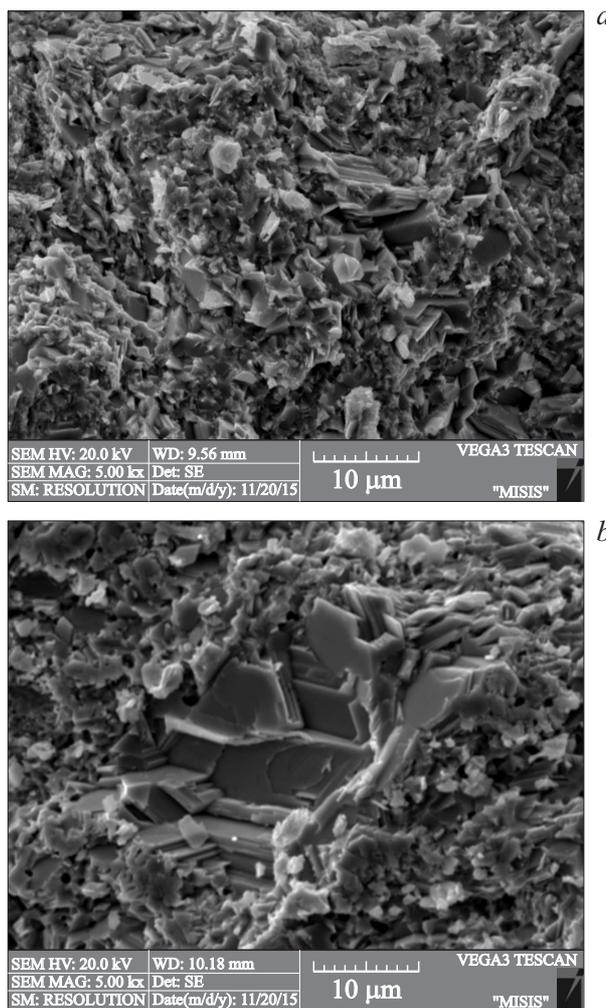


Рис. 3. *a* — изображение поверхности скола образца  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , полученного методом ГП. *b* — изображение поверхности скола образца  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , полученного методом ГП, после термообработки.

На рис. 2 видно, что в образцах, спеченных из порошков после 5 и 10 ч МХС, помимо  $\alpha$ -фазы появляется кубическая  $\beta$ -фаза с параметром решетки  $a = 0.5769$  нм, отвечающим составу  $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$ . Количество кубической  $\beta$ -фазы в образце, полученном из порошка после 10 ч синтеза, увеличивается по сравнению с образцом, спеченным из порошка после 5 ч синтеза. Но параметр решетки ее не меняется и также соответствует составу  $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$ . Таким образом, образцы, полученные после 5 и 10 ч МХС, представляют собой смесь кубической  $\beta$ -фазы состава  $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$  и моноклинной  $\alpha$ -фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$ .

Для проведения исследования влияния метода и режима компактирования на структуру и фазовый состав  $\text{Cu}_2\text{Se}$  был использован исходный порошок, полученный после 2 ч синтеза. Рентгенодифракционный анализ показал, что с изменением температуры спекания фазовый состав полученных образцов не изменялся. Анализ сним-

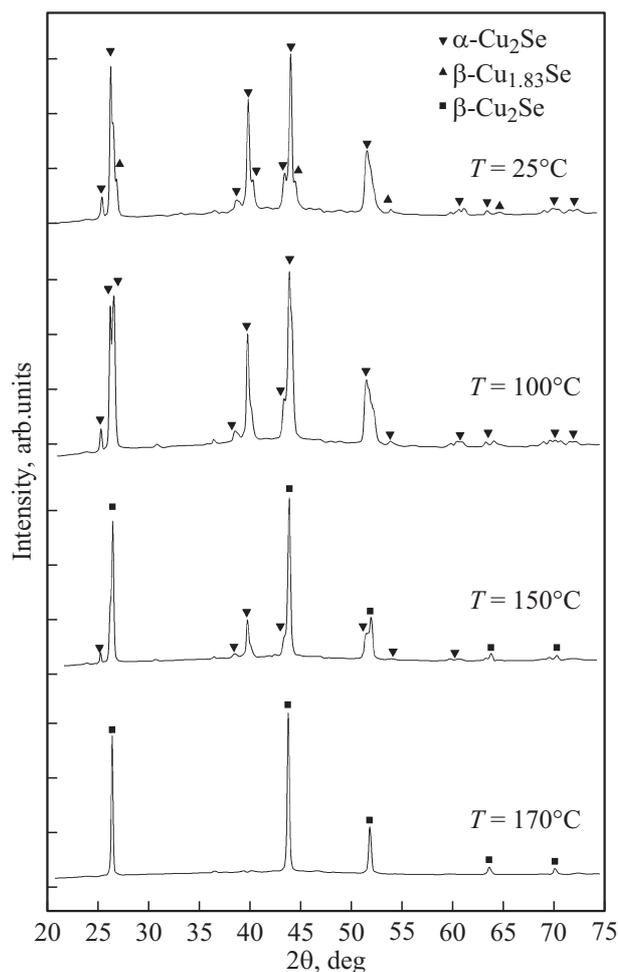


Рис. 4. Изменение фазового состава при нагреве *in situ* образца  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , полученного методом ИПС.

ков растрового электронного микроскопа со скола показал, что после спекания при  $450^\circ\text{C}$  размеры элементов структуры изменяются в пределах 1–5 мкм, есть поры в основном по границам зерен. У образца, спекенного при  $500^\circ\text{C}$ , появилось больше ограненных элементов структуры, остались поры, но размер зерен практически не изменился. После спекания при 550 и  $600^\circ\text{C}$  образцы разнотернистые, встречаются элементы структуры размером  $\sim 10$  мкм. У образцов, полученных методом ГП, фазовый состав и структура не меняются в зависимости от режима, а размер зерен составляет 2–3 мкм.

Полученные методами ГП и ИПС образцы были подвержены термообработке в процессе циклирования температуры в интервале от 200 до  $600^\circ\text{C}$  (5 циклов). На рис. 3 показано изображение скола образца, полученного методом ГП (700 МПа,  $400^\circ\text{C}$ ), до и после термоциклирования. Структура образцов разнотернистая. В образце после термообработки появились отдельные крупные элементы структуры размером  $\sim 10$ –20 мкм. По сравнению с исходными образцами, увеличилось количество пор и их размеры. Данный эффект не зависит от

метода компактирования. Встречаются поры размером до 1 мкм.

У образцов, состоящих из одной фазы  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ , фазовый состав после термоциклирования не изменялся. Изменения параметра решетки, в пределах ошибки измерений, также не было обнаружено. Однако у образцов, изначально состоящих из двух фаз ( $\alpha$ - и  $\beta$ -фазы), после термообработки оставалась только одна  $\alpha$ -фаза. Для исследования этого эффекта, образец, полученный методом ИПС при  $550^\circ\text{C}$ , нагревали в камере дифрактометра в диапазоне температур от 25 до  $500^\circ\text{C}$ .

На рис. 4 приведены дифрактограммы, иллюстрирующие изменение фазового состава при нагреве образца *in situ*. При комнатной температуре образец двухфазный. Но уже при температуре  $100^\circ\text{C}$  дифракционных максимумов от фазы  $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$  не обнаружено. При температуре  $140^\circ\text{C}$  начинается переход  $\alpha$ -фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  в  $\beta$ -фазу  $\text{Cu}_2\text{Se}$ , но он происходит не сразу во всем объеме. При температуре  $150^\circ\text{C}$  на дифрактограмме еще видны линии  $\alpha$ -фазы. При охлаждении образца фазовый состав изменялся в обратной последовательности по отношению к нагреву. После охлаждения нестехиометрическая кубическая фаза  $\text{Cu}_{1.83}\text{Se}$  в образце отсутствовала, а параметр решетки  $\alpha$ -фазы  $\text{Cu}_2\text{Se}$  изменился по сравнению с параметром решетки до нагрева.

#### 4. Заключение

Таким образом, проведение фазового анализа методом рентгеновской дифрактометрии показало, что после 2 ч МХС был получен материал, содержащий одну фазу  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$ . Однако после 5 ч МХС появляется вторая нестехиометрическая фаза  $\beta\text{-Cu}_{1.83}\text{Se}$ , количество которой увеличивается с увеличением времени помола до 10 ч. Анализ объемных образцов селенида меди, полученных в ходе исследования, показал, что их фазовый состав не изменялся в зависимости от режимов и методов компактирования (ИПС и ГП). На снимках поверхности скола видно, что образцы, полученные методами ИПС и ГП, разнотернистые, есть поры, размер структурных элементов в зависимости от режима компактирования изменяется слабо, в пределах 1–5 мкм. После термообработки при  $600^\circ\text{C}$  увеличивается количество пор и их размеры, встречаются элементы структуры  $\sim 10$  мкм. Проведение фазового анализа при нагреве *in situ* показало, что после фазового перехода при температуре  $\sim 140^\circ\text{C}$ , у образцов, в состав которых входило две фазы  $\alpha\text{-Cu}_2\text{Se}$  и  $\beta\text{-Cu}_{1.83}\text{Se}$ , остается только одна высокотемпературная фаза  $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ . После охлаждения нестехиометрическая  $\beta$ -фаза отсутствует, а у оставшейся  $\alpha$ -фазы изменился параметр решетки.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (субсидия № RFMEFI57914X0039-14.579.21.0039 и задание № 3/912/2014/К).

## Список литературы

- [1] H. Liu., X. Shi., F. Xu., L. Zhang., W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G.J. Snyder. *Nature Materials*, **11**, 422 (2012).
- [2] B. Yu, W. Liu, S. Chen, H. Wang, H. Wang, G. Chen, Z. Ren. *Nano Energy*, **1** (3), 472 (2012).
- [3] M.C. Nguyen, J.-H. Choi, X. Zhao, C.-Z. Wang, Z. Zhang, K.-M. Ho. *Phys. Rev. Lett.*, **111** (16), 165502 (2013).
- [4] S. Kashida, W. Shimosaka, M. Mori, D. Yoshimura. *J. Phys. Chem. Sol.*, **64** (12), 2357 (2003).
- [5] L.P. Bulat, D.A. Pshenai-Severin, V.V. Karatayev, V.B. Osvenskii, M. Lavrentev, A. Sorokin, V.D. Blank, G.I. Pivovarov, V.T. Bublik., N.Yu. Tabachkova. В сб.: *Delivery Nanoparticles* (Rijeca. In Tech., 2012) p. 454.
- [6] L.P. Bulat, V.T. Bublik, I.A. Drabkin, V.V. Karatayev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, G.I. Pivovarov, D.A. Pshenai-Severin, N.Yu. Tabachkova. *J. Electron. Mater.*, **39** (9), 1650 (2012).

Редактор А.Н. Смирнов

## The structure of Cu<sub>2</sub>Se prepared by different methods

A.A. Ivanov<sup>1,2</sup>, A.I. Sorokin<sup>1</sup>, V.P. Panchenko<sup>1,3</sup>,  
I.V. Tarasova<sup>3</sup>, N.Yu. Tabachkova<sup>3</sup>, V.T. Bublik<sup>3</sup>,  
R.H. Akchurin<sup>2</sup>

<sup>1</sup> JSC „Giredmet“,  
119017 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Moscow Technological University (MIREA),  
119454 Moscow, Russia

<sup>3</sup> National University of Science and Technology  
„MISiS“,  
119991 Moscow, Russia

**Abstract** The samples of Cu<sub>2</sub>Se were prepared using mechanochemical synthesis and compacted by means of spark plasma sintering and hot pressing. The structure and phase composition before and after heat treatment were investigated with methods of X-ray diffractometry and raster electron microscopy. It is shown how the shape and size of structural elements changes in prepared samples. The changes of phase composition in temperature range 25–500°C were investigated *in situ*.