

03,11

Температурная зависимость параметра решетки порошков Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$), полученных методом механохимического синтеза

© А.А. Иванов^{1,2,3}, И.В. Тарасова⁴, В.Т. Бублик⁴, Р.Х. Акчурина¹, И.В. Щетинин⁴,
Н.Ю. Табачкова⁴, Д.А. Пшенай-Северин^{5,¶}, В.Б. Освенский³

¹ Московский технологический университет „МИРЭА“,
Москва, Россия,

² НИЦ „Курчатовский институт“,
Москва, Россия

³ ОАО „Гиредмет“,
Москва, Россия,

⁴ Национальный исследовательский технологический университет „МИСиС“,
Москва, Россия,

⁵ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: D.Pshenay@mail.ru

(Поступила в Редакцию 14 мая 2018 г.)

В настоящей работе с помощью рентгеновской дифрактометрии исследованы порошки Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$), полученные методом механохимического синтеза. Проведен анализ температурных зависимостей параметра решетки, структуры и фазового состава в интервале температур $25\text{--}350^\circ\text{C}$ *in situ*. Показано, что составы полученных порошков отличаются от заложенных при шихтовании и сдвинуты в сторону уменьшения концентрации меди. Оценка полуширин пиков кубической β -фазы указывает на увеличение дефектности структуры после фазового перехода из α - в β -фазу Cu_{2-x}Se при $\sim 140^\circ\text{C}$. Показано, что в твердом растворе селенида меди при комнатной температуре находятся в термодинамическом равновесии суперпозиции растворов вычитания (вакансии меди) и внедрения (атомы меди в междоузлиях), соотношение которых меняется в зависимости от температуры и отклонения от стехиометрии. Изменение наклона зависимости параметра решетки порошковых образцов Cu_{2-x}Se от состава ($0.03 \leq x \leq 0.23$) в интервале температур $25\text{--}350^\circ\text{C}$, позволяет предположить, что с ростом температуры и увеличением отклонения от стехиометрии, концентрация междоузельных атомов меди растет.

DOI: 10.21883/FTT.2018.11.46673.131

1. Введение

В последнее время селенид меди состава Cu_{2-x}Se является предметом пристального внимания как перспективный материал для среднетемпературных термоэлектрических генераторов (ТЭГ). Высокие показатели термоэлектрической эффективности $ZT \sim 1.5\text{--}2.0$ [1–5] в области температур вблизи 700°C , отсутствие токсичных компонентов и относительная дешевизна выделяют его среди прочих как одного из наиболее пригодных материалов для массового использования. Однако, низкая термостабильность Cu_{2-x}Se , связанная с электродиффузией меди, высоким коэффициентом теплового расширения (КТР) и сублимацией селена при высоких температурах, создает ряд сложностей для успешного использования данного материала в термоэлектрических устройствах. Несмотря на это, селенид меди вызывает большой интерес благодаря уникальным транспортным и структурным особенностям, которые определяют его чрезвычайно высокие значения термоэлектрической добротности, вычисляемой по формуле $ZT = \alpha^2 \sigma / \kappa$, где α — коэффициент Зеебека, σ — электропроводность и κ — полная теплопроводность. Основной причиной высоких показателей ZT считается аномально низкая

теплопроводность селенида меди $\kappa \approx 0.4 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ при $T \approx 700^\circ\text{C}$, что связано с тем, что при нагреве до 140°C в селениде меди происходит фазовый переход из низкотемпературной α -фазы, имеющей моноклинную структуру, в высокотемпературную кубическую β -фазу. В структуре последней имеется жесткая гранцентрированная подрешетка селена и сильно разупорядоченная подрешетка подвижных ионов меди, с высоким коэффициентом диффузии, близким к соответствующим величинам в жидкой фазе. В частности, экспериментальные исследования теплоемкости селенида меди показали, что с ростом температуры происходит отклонение от закона Дюлонга и Пти: теплоемкость, как в жидкостях, начинает убывать. Это обусловлено тем, что при повышении температуры в жидкости исчезает часть поперечных мод по причине увеличения вероятности перескоков атомов, что позволяет отнести Cu_{2-x}Se к термоэлектрикам нового поколения типа „электронный кристалл–фононная жидкость“ [1]. Более подробно вопросы о теплоемкости и теплопроводности селенида меди обсуждались в наших работах [6,7]. При этом, несмотря на долгую историю исследований селенида меди, вопросы, связанные с кинетикой (диффузионной

подвижностью) ионов меди и структурой материала в широком диапазоне температур до сих пор являются предметом для дискуссии. Учитывая, что вероятно именно положение и амплитуды колебаний меди оказывают определяющее влияние на транспортные свойства рассматриваемого материала, необходимы комплексные исследования структуры и кинетических свойств в зависимости от ее концентрации в соединении. Целью настоящей работы является исследование температурной зависимости параметра решетки, структуры и фазового состава порошков Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$) в интервале температур $25\text{--}350^\circ\text{C}$ *in situ*, полученных методом механохимического синтеза.

2. Методика эксперимента

Порошковые образцы селенида меди с различным отклонением от стехиометрического состава получали методом механохимического синтеза с использованием планетарной шаровой мельницы РМ400 (Retsch, Германия). В качестве исходных материалов использовали порошки Cu (99.9%) и Se (99.999%), все операции с которыми проводили в перчаточном боксе с регулируемой атмосферой. Порошки в соотношениях, отвечающих составам $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.82}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$, помещали в герметичный стальной стакан со стальными шарами. Соотношение шаров и навески 10:1. Помол проводили при комнатной температуре в течение 2 h, со скоростью вращения мельницы 300 rev/min. Фазовый состав полученных порошков исследовали методом рентгеновской дифрактометрии на установке Rigaku Ultima IV (Япония) при комнатной температуре и при нагреве *in situ*, с использованием высокотемпературной приставки. По характеру температурной зависимости периода решетки кубической фазы судили об изменении структуры твердого раствора.

3. Обсуждение результатов

Рассмотрим фазовый состав порошков, непосредственно после механохимического синтеза. На рис. 1 приведены участки дифрактограмм синтезированных порошков различного состава при комнатной температуре. Видно, что порошок состава $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ при комнатной температуре представляет собой смесь кубической β -фазы и моноклинной α -фазы. Брегговские пики низкосимметричной α -фазы сильно размыты. Увеличение размытия с ростом углов дифракции свидетельствует о дефектности или высокой дисперсности зерен этой фазы. С дальнейшим отклонением состава от стехиометрического количество α -фазы уменьшается, а степень размытости ее пиков сохраняется. У состава $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$ пиков низкосимметричной α -фазы уже не видно, хотя по фазовой диаграмме на рис. 2 видно, что при комнатной температуре образец должны быть двухфазным. Два оставшихся соединения

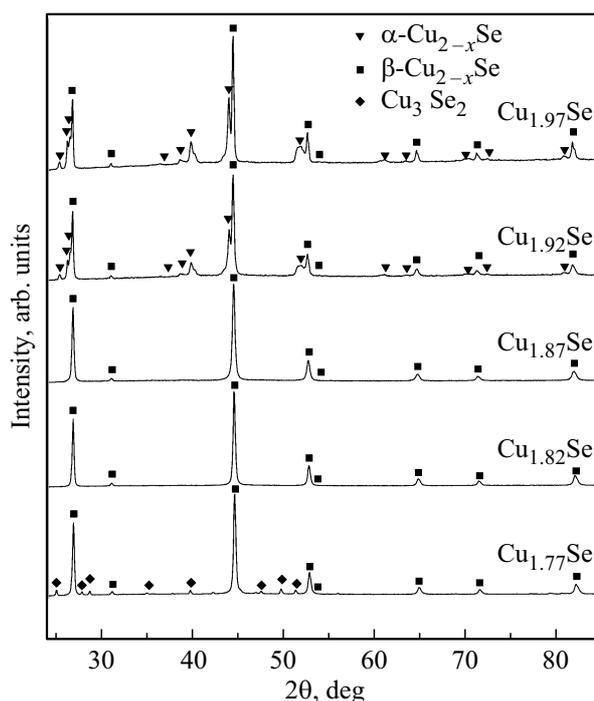


Рис. 1. Дифрактограммы порошков Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$), полученных после 2 h механохимического синтеза.

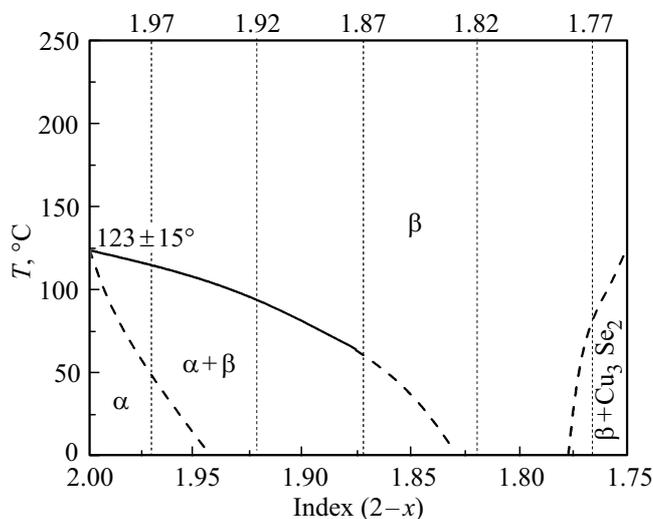


Рис. 2. Фазовая диаграмма системы $\text{Cu}\text{--}\text{Se}$ в области составов соответствующих $0.00 \leq x \leq 0.25$ соединения Cu_{2-x}Se [8]. Вертикальными штриховыми линиями обозначены исследуемые составы.

обладают фазовым составом полностью соответствующим диаграмме равновесия. Состав $\text{Cu}_{1.82}\text{Se}$ состоит из низкотемпературной β -фазы. На дифрактограмме порошка состава $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ видны слабые пики фазы Cu_3Se_2 . Таким образом, границы двухфазной области при механохимическом синтезе сдвинуты по сравнению с обозначенными на рис. 2.

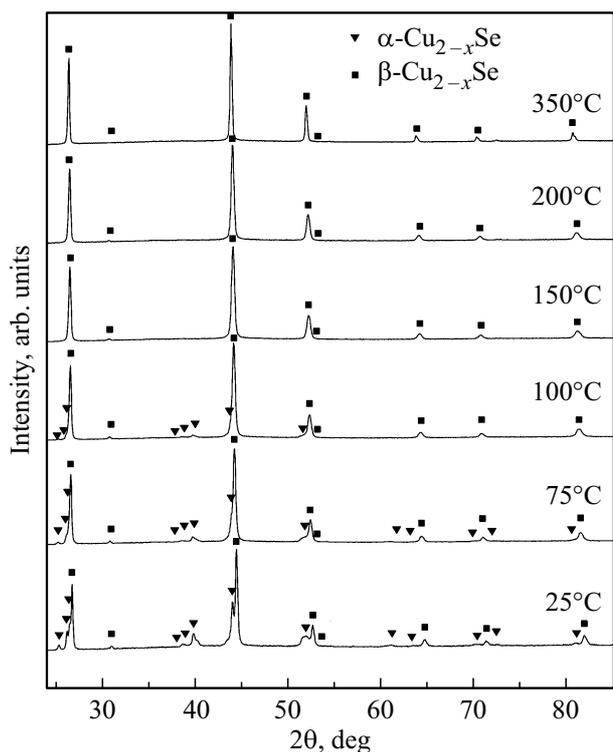


Рис. 3. Дифрактограммы порошка $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$, полученные при нагреве от 25 до 350°C *in situ*.

Для *in situ* исследования влияния состава Cu_{2-x}Se на фазовый переход *in situ* при повышении температуры полученные порошки нагревали в термокамере дифрактометра на воздухе в диапазоне температур от 25 до 350°C . Рис. 3 иллюстрирует изменение содержания фаз при нагреве образца состава $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$.

Согласно диаграмме состояния у порошков составов $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$ фазовый переход $\alpha \leftrightarrow \beta$ происходит в интервале температур $100\text{--}150^\circ\text{C}$, поэтому дифрактограммы, полученные для этих составов, имеют схожий характер. При нагреве уменьшается интенсивность пиков без их сужения, что говорит о растворении дисперсных частиц без их укрупнения. На рис. 3 видно, что у состава $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$ при 100°C еще видны слабые пики α -фазы. С дальнейшим увеличением температуры в порошке присутствует только высокотемпературная β -фаза. В образцах $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.82}\text{Se}$ в исследуемом интервале температур не происходит никаких изменений фазового состава. На рис. 4 показано, что у порошка состава $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ происходит фазовый переход $\beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se} + \text{Cu}_3\text{Se}_2 \leftrightarrow \beta\text{-Cu}_{2-x}\text{Se}$ в промежутке между 100 и 150°C .

Все составы при температуре выше 200°C однофазны и состоят только из кубической β -фазы. Однако образование этой однофазной области возможно путем растворения определенной совокупности точечных дефектов, что определяет величину периода решетки кубической фазы.

Для анализа дефектной структуры зерен кубической фазы была оценена зависимость полуширины дифракционных линий отражения (511) от состава образца при температурах 25 и 200°C (рис. 5).

Увеличение значений полуширин пиков кубической β -фазы составов $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$ при температуре 200°C (рис. 5) может быть связано с фазовым превращением, которое наблюдается в этих образцах в диапазоне температур $100\text{--}150^\circ\text{C}$. На рис. 1 видно, что у двухфазных порошков при температуре 25°C пики низкосимметричной α -фазы уширены по сравнению с пиками кубической β -фазы. Очевидно, что в двухфазной смеси α -фаза менее механически прочная и измельчается в первую очередь, поэтому полуширина пиков

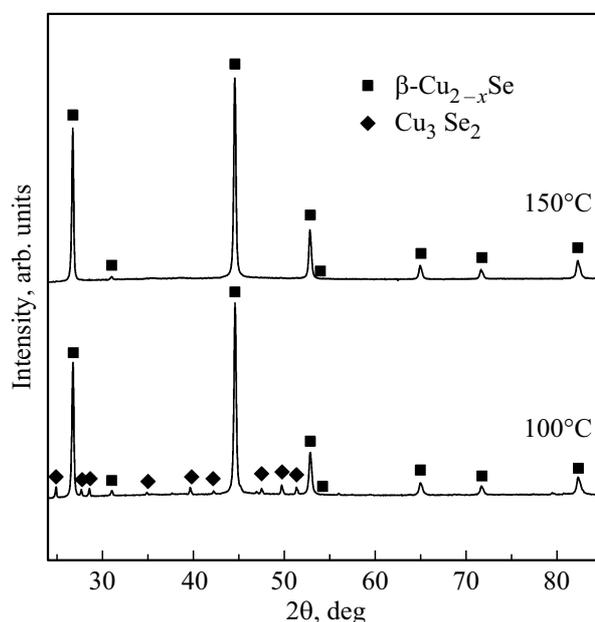


Рис. 4. Изменение фазового состава порошка $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ в интервале температур $100\text{--}150^\circ\text{C}$.

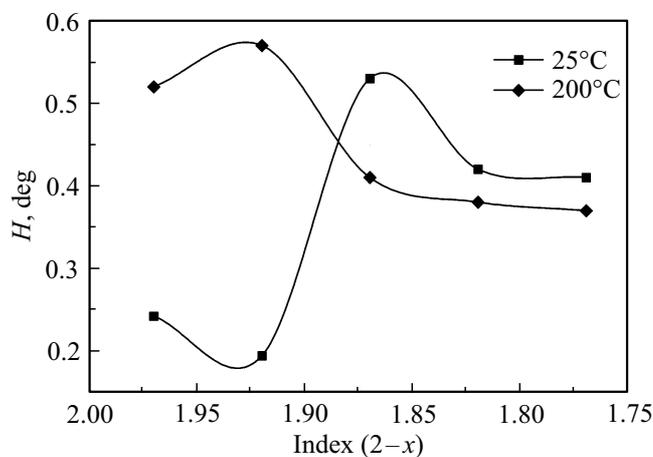


Рис. 5. Зависимость полуширин пиков кубической β -фазы от состава порошков Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$) при температурах 25 и 200°C .

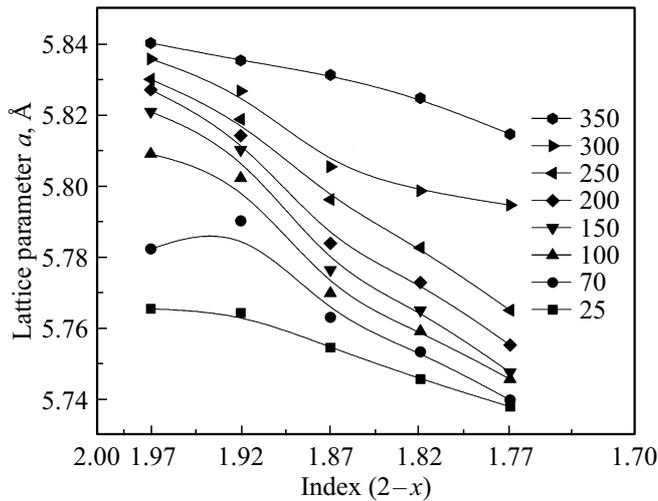


Рис. 6. Зависимость параметра решетки кубической β -фазы порошков Cu_{2-x}Se от состава ($0.03 \leq x \leq 0.23$) при температурах 25–350°C.

кубической фазы в однофазных порошках меньше. При нагреве дефектная α -фаза легко растворяется. Одновременно с этим такой скачок полуширин пиков кубической β -фазы у $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$ (рис. 5), возможно, связан с образованием внутренних границ зерен с ростом температуры. Все это указывает на увеличение дефектности структуры после фазового превращения. В порошковых образцах $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.82}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ полуширины пиков в зависимости от температуры практически не изменились. Растворение малого количества фазы Cu_3Se_2 не сказывается на изменениях полуширины пиков.

По полученным данным рентгенодифракционного анализа, было рассчитано изменение параметра решетки кубической β -фазы в интервале температур от 25 до 350°C для синтезированных порошков селенида меди. На рис. 6 видно, что с уменьшением содержания меди, период решетки при комнатной температуре у двухфазных образцов $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$ остается практически постоянным. Затем, с переходом в область составов $(2-x) < 1.92$ параметр решетки монотонно уменьшается.

Увеличение наклона зависимостей периода решетки от состава с ростом температуры от 25 до 200°C позволяет предположить следующее. Твердый раствор при комнатной температуре состоит из суперпозиции растворов вычитания (вакансии меди) и внедрения (атомы меди в междоузлиях). Вакансии уменьшают, а междоузельные атомы увеличивают параметр решетки a по сравнению со значением в отсутствие дефектов a_0 , частично компенсируя влияние вакансий:

$$a = a_0(1 + (\Delta r/r)_i x_i (\Delta r/r)_v x_v),$$

где $-(\Delta r/r)_v$ — относительное эффективное уменьшение размера вакансии по сравнению с радиусом замещаемого атома, $(\Delta r/r)_i$ — относительная эффективная

разница радиусов тетраэдрической поры и атома меди в ней, x_i и x_v — концентрации междоузельных атомов и вакансий соответственно.

С ростом температуры до 200°C большой вклад вносит отрицательное вакансионное слагаемое для всего интервала составов. Однако при дальнейшем повышении температуры ($T > 300^\circ\text{C}$) для порошков составов $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$, $\text{Cu}_{1.82}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ начинается рост концентрации атомов Cu в междоузлии, и при 350°C это наблюдается для всех составов.

На рис. 7 изображено влияние нагрева на период решетки кубической β -фазы порошков разного состава. Резкое увеличение периода решетки у составов $\text{Cu}_{1.97}\text{Se}$ и $\text{Cu}_{1.92}\text{Se}$ при нагреве до 100°C, по-видимому, связано с увеличением концентрации междоузельных атомов меди при растворении моноклинной α -фазы. Затем, когда образцы становятся однофазными, параметр растет линейно и определяется ангармонизмом решеточных колебаний вплоть до 350°C, при этом КТР $\sim 2 \cdot 10^{-5}$, что соответствует данным, полученным в работе [9]. Период решетки однофазного образца состава $\text{Cu}_{1.87}\text{Se}$ растет линейно в интервале температур 25–200°C (КТР $\sim 3 \cdot 10^{-5}$), однако при температуре больше 250°C происходит резкий скачок (КТР $\sim 6 \cdot 10^{-5}$) в область значений составов более близких к стехиометрическому. С дальнейшим уменьшением концентрации меди данная тенденция сохраняется, и у состава $\text{Cu}_{1.77}\text{Se}$ резкое повышение параметра решетки начинается уже при 200°C. Поскольку никаких фазовых превращений при температурах больше 150°C не наблюдалось, такое может происходить по двум причинам: происходит усиление ангармонизма колебаний решетки из-за роста концентрации вакансий или же увеличивается концентрация междоузельного компонента в твердом растворе.

Согласно литературным данным, в суперионной β -фазе катионы меди преимущественно распределены по

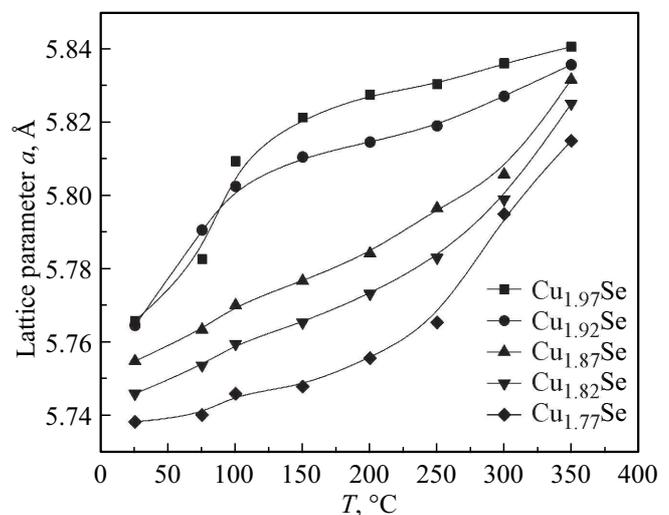


Рис. 7. Зависимость параметра решетки кубической β -фазы порошков Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$) от температуры.

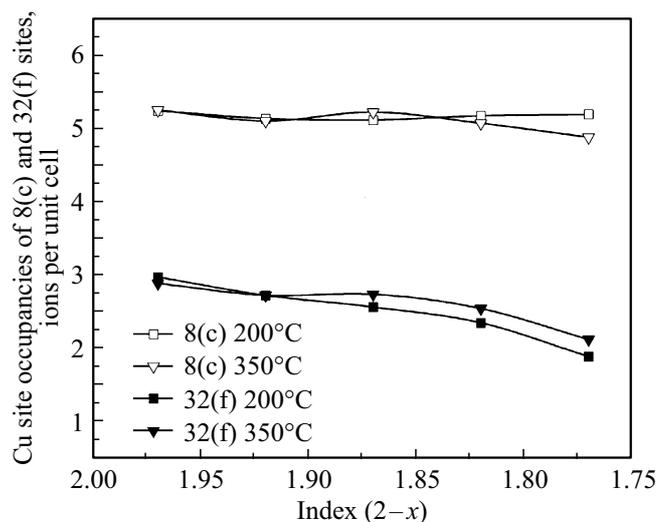


Рис. 8. Зависимость числа ионов Cu в решетке от состава у порошков Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$), рассчитанная методом Ритвельда.

тетраэдрическим позициям 8с и октаэдрическим пустотам 32f [10]. При этом заселенность междоузлий напрямую зависит от концентрации меди в составе [11]. Таким образом, с увеличением отклонения Cu_{2-x}Se от стехиометрического состава, в первую очередь, уменьшается количество катионов в междоузлиях, что подтверждает полнопрофильный анализ дифрактограмм полученных порошков методом Ритвельда, приведенный на рис. 8. На нем изображена зависимость числа ионов Cu в узлах (8с) и в междоузлиях (32f) в β -фазе от состава образцов при температурах 200 и 350°C. Из сравнения наклонов кривых, видно, что с ростом отклонения от стехиометрии, концентрация Cu в междоузлиях снижается сильнее, чем заселенность узлов. Кроме того, начинает проявляться температурная зависимость заселенности: при 350°C концентрация атомов меди в междоузлиях (32f) возрастает, а заселенность позиций 8с уменьшается.

4. Заключение

В настоящей работе было проанализировано изменение структуры порошковых образцов Cu_{2-x}Se с отклонением от стехиометрического состава ($0.03 \leq x \leq 0.23$), полученных методом механохимического синтеза. Получены результаты исследования фазового состава и периода решетки кубической β -фазы в интервале температур от 25 до 350°C.

Изменение наклона зависимости параметра решетки порошковых образцов Cu_{2-x}Se от состава ($0.03 \leq x \leq 0.23$) в интервале температур 25–350°C, позволяет предположить, что с ростом температуры и увеличением отклонения от стехиометрии, концентрация междоузельных атомов меди растет. Анализ тем-

пературной зависимости параметра решетки порошков Cu_{2-x}Se ($0.03 \leq x \leq 0.23$) показывает, что в твердом растворе в термодинамическом равновесии находится два типа дефектов: суперпозиция растворов вычитания (вакансии меди) и внедрения (атомы меди в междоузлиях). Соотношение этих типов растворов меняется в зависимости от температуры и отклонения от стехиометрии.

Список литературы

- [1] H. Liu, X. Shi, F. Xu. *Nature Mater.* **11**, 422 (2012).
- [2] А.А. Иванов, В.Б. Освенский, Ю.Н. Пархоменко, А.И. Сорокин, В.Т. Бублик, Н.Ю. Табачкова, Л.П. Булат. Сб. докл. межгос. конф. „Термоэлектрики и их применение“, ФТИ им. Иоффе, Санкт-Петербург (2015). С. 373–378,
- [3] B. Gahtori, S. Bathula, K. Tyagi, M. Jayasimhadri, A.K. Srivastava, S. Singh, A. Dhar. *Nano Energy* **13**, 36 (2015).
- [4] L. Yang, Z.-C. Chen, G. Han, M. Hong, J. Zou. *Acta Mater.* **113**, 140 (2016).
- [5] L.P. Bulat, V.B. Osvenskii, A.A. Ivanov, A.I. Sorokin, D.A. Pshenay-Severin, V.T. Bublik, M.G. Lavrentev. *Semiconductors* **51**, 7, 854 (2017).
- [6] L.P. Bulat, D.A. Pshenay-Severin, A.A. Ivanov, V.B. Osvenskii, Y.N. Parkhomenko. *J. Electron. Mater.* **46**, 5, 2778 (2017).
- [7] L.P. Bulat, A.A. Ivanov, V.B. Osvenskii, D.A. Pshenay-Severin, A.I. Sorokin. *Phys. Solid State* **59**, 10, 2097 (2017).
- [8] D.J. Chakrabarti, D.E. Laughlin. *Bull. Alloy Phase Diagrams* **3**, 2, 305 (1981).
- [9] H. Kim, S. Ballikaya, H. Chi, J.-P. Ahn, K. Ahn, C. Uher, M. Kaviani. *Acta Mater.* **86**, 247 (2015).
- [10] E. Eikeland, A.B. Blichfeld, K.A. Borup, K. Zhao, J. Overgaard, X. Shi, B.B. Iversen. *Int. Union Crystallography J.* **4**, 476 (2017).
- [11] A.N. Skomorokhov, D.M. Trots, M. Knapp, N.N. Bickulova, H. Fuess. *J. Alloys Comp.* **421**, 1–2, 64 (2006).

Редактор К.В. Емцев