

СИНТЕЗ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА МЕДИ

Иванов А.А.¹, Освенский В.Б.¹, Пархоменко Ю.Н.¹, Сорокин А.И.¹,
Бублик В.Т.², Табачкова Н.Ю.², Булат Л.П.³

¹Государственный научный центр ОАО «Гиредмет», Москва

²ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», Москва

³ФГАОУ ВПО «Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет «ИТМО», Санкт-Петербург

E-mail: girlab22@mail.ru

Ключевой задачей термоэлектрического материаловедения является разработка термоэлектриков с добротностью ZT, существенно превышающей единицу. Наилучшие результаты в этом направлении были достигнуты за счет уменьшения решеточной теплопроводности $\alpha_{\text{реш}}$ термоэлектриков благодаря успешной реализации концепции нанокompозитов. Другие возможности сильного понижения $\alpha_{\text{реш}}$ и соответственно увеличения добротности открываются при использовании слоистых структур типа сверхрешетки. Одним из наиболее перспективных материалов с такой структурой является селенид меди Cu_2Se , в котором при нагреве до температуры порядка 140°C происходит фазовый переход из низкотемпературной α - фазы в высокотемпературную β - фазу [1,2]. Последняя кристаллизуется в слоистую кубическую структуру, где атомы селена, расположенные в узлах кристаллической решетки, образуют упорядоченный слой, а хаотически распределенные в междоузлиях атомы Cu - разупорядоченный слой. В литературе сообщается о получении Cu_2Se с добротностью ZT от 1,2 до 1,6 при температурах от 900 до 1000 K соответственно [1,2]. Таким образом, селенид меди рассматривается как перспективный генераторный материал для среднетемпературного диапазона 600 – 1000 K.

Цель данной работы – исследование влияния методов получения синтезированного селенида меди на термоэлектрические свойства и структуру объемного материала. Были опробованы как жидкофазные методы прямого сплавления компонентов, так и методы твердотельных реакций, включая механохимический синтез.

Температурные зависимости электропроводности и термоэдс измеряли в интервале температур 25 – 700 °C на установке ZEM 3 (Ulvac, Япония). Теплопроводность рассчитывали по формуле $\alpha = Dt \times C_p \times d$, где Dt

– температуропроводность, C_p – удельная теплоемкость, d – плотность. Температуропроводность и удельную теплоемкость измеряли методами лазерной вспышки на установках LFA 457 (Netzsch, Германия) и дифференциальной сканирующей калориметрии DSC-404C (Netzsch, Германия), соответственно. Плотность образцов измеряли методом Архимеда. Фазовый анализ и структурные исследования проводили методом рентгеновской дифрактометрии на установке Bruker D8 (Германия). В качестве исходных материалов использовали порошок Cu (99,9 % ат.) и гранулы Se (99,999 % ат.). Компактирование синтезированного материала проводили в установке искрового плазменного спекания SPS-511S (SPS Syntex Inc, Япония) при температуре 550 °C и давлении 50 МПа с использованием графитовой оснастки. Изображение структуры поверхности скола спеченных образцов наблюдали в растровом электронном микроскопе JSM-6480LV (JEOL, Япония).

Одним из распространенных методов синтеза селенида меди является метод прямого сплавления компонентов [1]. В настоящей работе исходные компоненты в виде гранул Se диаметром ≤ 8 мм и порошка Cu дисперсностью ~ 90 мкм в стехиометрическом соотношении помещали в кварцевую ампулу с использованием графитовой лодочки. Процесс синтеза проводили в инертной атмосфере печи с контролируемой скоростью нагрева и охлаждения. Материал выдерживали при температуре 1150 °C в течение 12 ч, после чего охлаждали до 800 °C и отжигали при этой температуре в течение 5 суток. Общее время синтеза составило 6 суток. Полученный после сплавления синтезированный слиток измельчили в порошок размером до 10 мкм, который затем компактировали методом искрового плазменного спекания (ИПС). Максимальное полученное значение добротности таких образцов при 700 °C составило $ZT=1,3$. Недостатками данного метода являются его длительность, высокая температура процесса синтеза, большая разница температур плавления компонентов и высокие энергозатраты.

Весьма перспективным методом синтеза является метод твердотельной реакции. В настоящей работе был опробован метод, предложенный для получения селенида меди в [3]. Основным его достоинством является простота и производительность. В соответствии с этим, в настоящей работе навеску тщательно перемешанных порошков Cu и Se микронных размеров подвергли холодному прессованию (давление 10 МПа) в квазигерметичной пресс-форме. Полученные таблетки помещали в кварцевую ампулу с защитной атмосферой и отжигали в течение 10 – 20 ч при температуре 700 °C. Синтезированные таблетки измельчали в порошок

до микронных размеров и компактировали методом ИПС. Фазовый анализ показал, что в порошке синтезированного материала до спекания, помимо α - и β - фаз Cu_2Se , присутствовала также медь, т.е. процесс синтеза прошел не полностью. При последующем спекании с пропуском электрического тока происходила электромиграция ионов меди к катоду, что привело к образованию избыточного слоя меди на поверхности таблетки со стороны катода. В объеме образца присутствовали только две фазы селенида меди (α и β). Недостатками предложенного метода являются сложность получения холоднопрессованной таблетки с равномерным распределением относительно крупных частиц исходных компонентов с большой разницей плотности, а также высокая вероятность получения неоднородного материала. Измерение термоэлектрических свойств неоднородных образцов полученного материала не проводили.

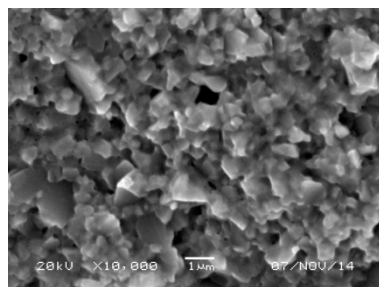


Рис.1. Изображение структуры поверхности скола спеченного образца

В настоящей работе для получения Cu_2Se применили схему получения наноструктурированного объемного материала, ранее с успехом использованную нами для получения образцов твердого раствора на основе $(\text{Bi,Sb})_2\text{Te}_3$ с высокой термоэлектрической эффективностью [4,5].

Механохимический синтез селенида меди проводили с использованием планетарной шаровой мельницы PM400 (Retsch, Германия). Все операции с порошками исходных компонентов и синтезированного материала проводили в перчаточном боксе с регулируемой атмосферой. Порошки исходных компонентов в стехиометрическом соотношении помещали в герметичный стальной стакан со стальными шарами. Механоактивационную обработку проводили при комнатной температуре в течение 5 – 10 ч, со скоростью вращения барабана мельницы 300 об/мин. Средний размер областей когерентного рассеяния частиц синтезированного порошка составил для различного времени механоактивации от 40 до 50 нм. Консолидацию порошков проводили методом ИПС.

На рис.1. представлено изображение в растровом электронном микроскопе поверхности скола синтезированного образца. Размеры зерен варьируются от 0.3 до 1 мкм. Помимо основного метода ИПС,

консолидацию нанопорошка для сравнения проводили методом горячего прессования (ГП) при температуре 450 °С.

По результатам рентгеновского дифракционного анализа, при комнатной температуре, как частицы порошка, так и компактированные методами ИПС и ГП образцы представляли смесь двух фаз: α и β . Анализ дифрактограмм, полученных *in situ* в процессе нагрева спеченных образцов до 200 °С, показал, что при температурах выше 140 °С образцы становятся однофазными (β - фаза).

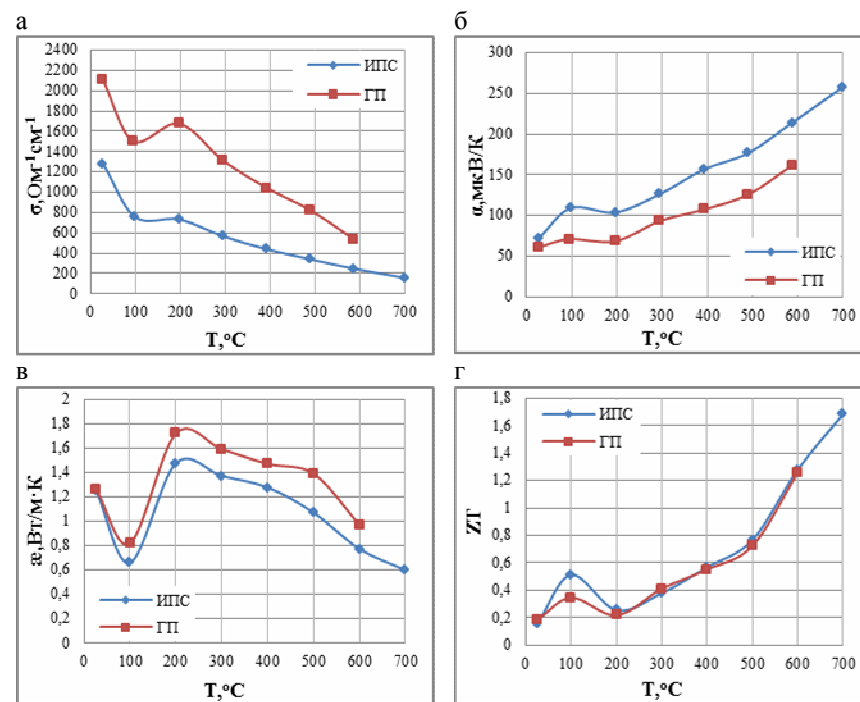


Рис.2. Температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов Cu_2Se , полученных методами ИПС и ГП. а – электропроводность; б – термоэдс; в, – теплопроводность; г – термоэлектрическая эффективность.

Отметим, что параметр решетки кубической β - фазы с повышением температуры от 25 до 500°С увеличивается от 0,5830 до 0,5899 нм вследствие высокого коэффициента термического расширения Cu_2Se ($22 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Плотность компактированного материала при комнатной

температуре равна $6,75 \text{ г/см}^3$, что составляет ~97% от теоретического значения для Cu_2Se .

На рис.2. приведены температурные зависимости термоэлектрических свойств (электропроводности, коэффициента термоэдс, теплопроводности и термоэлектрической эффективности) образцов Cu_2Se , полученных методами ИПС и ГП. Перегиб на кривых выше $100 \text{ }^\circ\text{C}$ связан с фазовым превращением $\alpha \rightarrow \beta$.

Отметим, прежде всего, исключительно высокую величину термоэлектрической эффективности $ZT \approx 1,65$ материала, полученного методом ИПС, при $T = 700 \text{ }^\circ\text{C}$. При температуре $600 \text{ }^\circ\text{C}$ (до которой проводилось измерение) материал, полученный методом ГП, имеет практически такую же добротность $ZT \approx 1,3$, как и материал ИПС. При этом для ГП-материала теплопроводность несколько выше, что компенсируется более высоким фактором мощности, по сравнению с ИПС-материалом. Основной причиной столь высокой ZT является очень низкая теплопроводность ($0,6 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$ при $700 \text{ }^\circ\text{C}$). Оценка показывает, что при этом решеточная теплопроводность находится на уровне $\sim 0,4 \text{ Вт/м}\cdot\text{К}$. Такие свойства, обусловленные специфической слоистой структурой селенида меди, позволяют относить его к классу термоэлектриков «электронный кристалл – фононная жидкость».

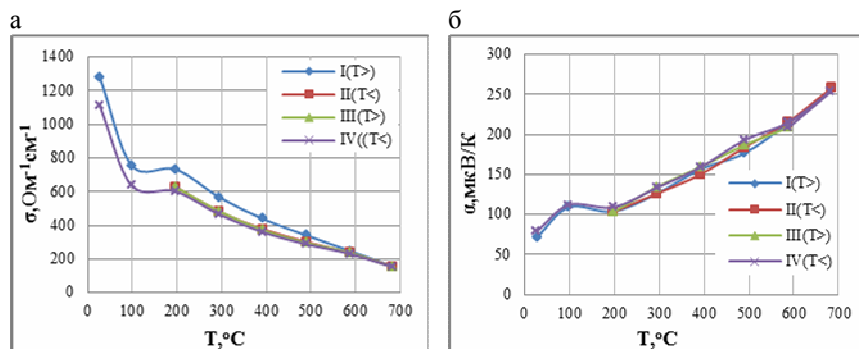


Рис.3. Изменение электропроводности (а) и термоэдс (б) в процессе циклирования температуры в образцах, полученных методом ИПС.

В качестве первого шага в исследовании термостабильности полученного материала в настоящей работе были проведены измерения термоэлектрических свойств (электропроводности и термоэдс) в процессе циклирования температуры в интервале от комнатной температуры до $600 \text{ }^\circ\text{C}$. На рис.3 представлены результаты для образцов, полученных

методом механохимического синтеза с последующим ИПС. При этом образцы охлаждали от $600 \text{ }^\circ\text{C}$ как до $200 \text{ }^\circ\text{C}$ (без фазового превращения), так и до комнатной температуры (с превращением $\beta \rightarrow \alpha$). Величина σ изменилась только в первом цикле, а α в обоих циклах оставалась практически неизменной. Это означает, что полученные указанным методом образцы Cu_2Se при нагреве и охлаждении в интервале до $600 \text{ }^\circ\text{C}$ оставались достаточно термостабильными.

В образцах, компактированных методом ГП, изменение α и σ в процессе термоциклирования оказалось больше.

К этому следует добавить, что в наноструктурированных образцах даже после спекания при пропускании электрического тока не наблюдалось выделения меди на катоде, а фазовый состав не изменялся в объеме образца. В этом было существенное отличие от образцов, в которых синтез проводился в процессе отжига таблеток, полученных холодным прессованием микронных порошков, с последующим ИПС. Однако требуется дальнейшее всестороннее изучение проблемы термостабильности селенида меди, чтобы сделать вывод о его практической пригодности в качестве материала для р-ветви ТЭГ для среднего диапазона температур.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства Образования и Науки РФ (соглашение № 14.579.21.0039 о предоставлении субсидии).

ЛИТЕРАТУРА

- Huili Liu., Xun Shi., Fangfang Xu., Linlin Zhang., Wenqing Zhang., Lidong Chen., Qiang Li., Ctirad Uher., Tristan Day & G. Jeffrey Snyder. // *Nat. Mater.*, vol. 11, p. 422–425, 2012.
- Bo Yua., Weishu Liua., Shuo Chen., Hui Wanga., Hengzhi Wanga., Gang Chenb., Zhifeng Rena. // *Nano Energy*, vol 1, issue 3, p 472–478, 2012.
- Xinfeng Tang; You Wu; Wenjie Xie et al., patent № CN102674270 A, China, 2012.
- L.P. Bulat., D.A. Pshenai-Severin., V.V. Karatayev., V.B. Osvenskii., Yu.N. Parkhomenko., M. Lavrentev., A. Sorokin., V.D. Blank., G.I. Pivovarov., V.T. Bublik., N.Yu. Tabachkova. // *The Delivery of Nanoparticles*, p 454 – 486, 2012.
- 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. // *Journal of Electronic Materials*, vol. 39, №9, p. 1650-1653, 2012.