

УДК 621.315.592

ПОЛУЧЕНИЕ МАТЕРИАЛА НА ОСНОВЕ СЕЛЕНИДА МЕДИ МЕТОДАМИ ПОРОШКОВОЙ МЕТАЛЛУРГИИ

Селенид меди — это перспективный материал для производства генераторов среднетемпературного диапазона 600–1000 К. Ряд особенностей системы Cu—Se, а именно: наличие фазового превращения в соединении Cu_2Se , высокая скорость диффузии ионов Cu, высокая упругость паров Se при повышенных температурах делают актуальным проведение комплекса экспериментальных исследований по разработке и оптимизации методологии получения объемного материала на основе селенида меди. Исследовано влияние режимов механохимического синтеза и способа последующего компактирования на термоэлектрические свойства и структуру селенида меди. Исходный материал получен методом механохимического синтеза, объемные образцы — методами горячего прессования и искрового плазменного спекания. Структура и фазовый состав исследованы методами рентгеновской дифрактометрии и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что увеличение времени механосинтеза до 5 ч приводит к обеднению порошков медью и образованию нестехиометрической β -фазы $\text{Cu}_{1,83}\text{Se}$, которая сохраняется и после искрового плазменного спекания. Сравнение структуры и свойств материалов, полученных методом искрового плазменного спекания и горячим прессованием, показало, что материал, изготовленный методом горячего прессования, обладает большей степенью дефектности зерен. Наибольшей термоэлектрической эффективностью $ZT = 1,8$ при температуре 600 °C обладает материал, полученный искровым плазменным спеканием. Показано, что основным фактором, влияющим на значение термоэлектрической эффективности ZT исследуемых материалов, является низкая теплопроводность. Разница в значениях теплопроводности у материалов, полученных разными методами, связана с электронной составляющей теплопроводности.

Ключевые слова: термоэлектрический материал, селенид меди, механохимический синтез, искровое плазменное спекание, горячее прессование, нанокompозитные материалы, термоэлектрические свойства

© 2016 г. А. А. Иванов^{1,2}, В. Б. Освенский²,
А. И. Сорокин², В. П. Панченко^{2,3},
Л. П. Булат⁴, Р. Х. Акчурин¹

¹Московский технологический университет «МИТХТ»,
просп. Вернадского, д. 78, 119454, Москва, Россия

²АО «Гиредмет»,
Б. Толмачевский пер., д. 5, стр. 1, 119017, Москва, Россия

³Национальный исследовательский
технологический университет «МИСиС»,
Ленинский просп., д. 4, 119149, Москва, Россия

⁴Санкт-Петербургский национальный
исследовательский университет «ИТМО»,
ул. Ломоносова, д. 9, 191002, Санкт-Петербург, Россия

Введение

Основной проблемой в решении задач термоэлектрической генерации электроэнергии, в том числе утилизации бросового тепла, а также термоэлектрического охлаждения, является поиск соответствующих материалов. Эти материалы должны удовлетворять следующим требованиям:

- относительно высокая термоэлектрическая добротность;
- отсутствие токсичных веществ;
- технологичность и относительно низкая себестоимость для обеспечения массового производства генераторов и охладителей.

Поиск и получение новых материалов с повышенной термоэлектрической эффективностью ZT представляют ключевую проблему, поскольку значение ZT материала определяет функ-

циональные возможности и эксплуатационные характеристики изготавливаемых на его основе термоэлектрических преобразователей энергии [1, 2]. Наилучшие результаты в этом направлении были достигнуты за счет уменьшения решеточной теплопроводности термоэлектрических материалов благодаря успешной реализации концепции нанокompозитов [3–5]. Другая концепция связана с созданием термоэлектрических материалов со сложной кристаллической структурой. Согласно этой концепции, нарушение периодичности [6] или добавление точечных структурных дефектов уменьшают длину свободного пробега фононов. Если бы удалось не только обеспечить уменьшение длины свободного пробега фононов, но и полностью исключить некоторые колебательные моды решетки (как в жидкой фазе), то это привело бы

Иванов Алексей Александрович^{1,2} — аспирант (1), младший научный сотрудник (2), e-mail: gir1ab22@mail.ru; **Освенский Владимир Борисович**² — доктор техн. наук, профессор, главный научный сотрудник; **Сорокин Александр Игоревич**² — канд. физ.-мат. наук, зав. лабораторией; **Панченко Виктория Петровна**² — младший научный сотрудник; **Булат Лев Петрович**⁴ — доктор физ.-мат. наук, профессор, зав. кафедрой «Электротехники и электроники», e-mail: bulat@irbt-itmo.ru; **Акчурин Рауф Хамзинович**¹ — доктор техн. наук, профессор кафедры «Материаловедение и технология функциональных материалов и структур», e-mail: rakchur@mail.ru

к дальнейшему уменьшению теплопроводности до значений, меньших, чем в аморфном материале. Для случая жидкостей это можно объяснить модификацией фононного спектра по сравнению с твердой фазой, приводящей к исчезновению поперечных фононных мод в области низких частот. Это, в свою очередь, приводит к снижению решеточной теплоемкости и теплопроводности материала. Одним из наиболее перспективных материалов с такой структурой является селенид меди Cu_2Se [7, 8]. В суперионной β -фазе селенида меди атомы меди обладают достаточно высокой подвижностью, практически, как в жидкой фазе. С одной стороны, это приводит к диффузии ионов меди и появлению вкладов в потоки частиц, заряда и тепла, а с другой — влияет на изменение решеточной теплоемкости и теплопроводности за счет модификации фононного спектра и рассеяния фононов [9, 10]. Селенид меди рассматривают как перспективный генераторный материал для среднетемпературного диапазона 600—1000 К. Так, в работах [11—15] сообщается о получении Cu_2Se с добротностью ZT от 1,2 до 1,8 при температурах от 900 до 1000 К соответственно.

В настоящее время наиболее перспективным методом синтеза селенида меди является механохимический синтез с использованием высокоэнергетических шаровых мельниц [16]. Этот метод широко используют в термоэлектричестве, так как он позволяет получить порошки необходимого материала с определенным размером частиц при комнатной температуре после относительно малого времени обработки. Для компактирования синтезированного порошка обычно применяют методы горячего прессования (ГП) или искрового плазменного спекания (ИПС) [9, 10]. Первый метод отличается более высокой производительностью, простотой и относительно низкими энергетическими затратами. К минусам стоит отнести неизбежный рост зерен в процессе горячего прессования вследствие рекристаллизации [17]. Это в большинстве случаев негативно сказывается на термоэлектрических свойствах материала.

В свою очередь, использование метода ИПС для получения термоэлектрических материалов обусловлено стремлением сохранить тонкую нанокристаллическую структуру [18]. Под небольшим давлением через образец пропускаются импульсы постоянного тока, и на местах контакта зерен возникает искровой плазменный разряд. Таким образом, благодаря локализованному на границах зерен нагреву общая температура образца оказывается на сотни градусов ниже, чем температура, достигаемая в искровом промежутке. В результате процесс можно проводить гораздо быстрее и при температурах на 200—500 К ниже, чем при обычном спекании. Это позволяет эффективно подавить процесс рекристаллизации зерен. Недостатком этого метода является высокая стоимость и энергопотребление

оборудования, которое требуется для производства материала в промышленных объемах.

Ряд особенностей системы Cu—Se (наличие фазового превращения в соединении Cu_{2-x}Se , высокая скорость диффузии ионов Cu , высокая упругость паров Se при повышенных температурах и др.) делают необходимым проведение комплекса экспериментальных исследований по разработке и оптимизации методологии получения объемного материала на основе селенида меди, в том числе наноструктурированного. Цель работы — исследование влияния режимов механохимического синтеза и способа последующего компактирования на термоэлектрические свойства и структуру селенида меди.

Образцы и методы исследования

Механохимический синтез селенида меди проводили с использованием планетарной шаровой мельницы РМ400 (Retsch, Германия). Все операции с порошками исходных компонентов и синтезированного материала осуществляли в перчаточном боксе с регулируемой атмосферой. Порошки Cu (99,9 %) и Se (99,999 %) в стехиометрическом соотношении помещали в герметичный стальной стакан со стальными шарами. Соотношение шаров и навески составляло 10 : 1. Механоактивационную обработку проводили при комнатной температуре со скоростью вращения валика мельницы 300 об/мин.

Компактирование материала с помощью ИПС выполняли в установке SPS–511S (SPS Syntex Inc, Япония) при следующих условиях: температура 550 °С, время выдержки 10 мин, давление 50 МПа, в вакууме, с использованием графитовой оснастки. Для горячего прессования использовали пресс ИП–2500, оборудованный нагревателем. Процесс протекал в стальной оснастке на воздухе при давлении 600 МПа, температуре 450 °С и времени выдержки 10 мин. Компактированные образцы представляли собой таблетки высотой 3—4 мм и диаметром 20 (ИПС) и 30 (ГП) мм.

Температурные зависимости электропроводности и термоЭДС измеряли в интервале температур 25—600 °С на установке ZEM 3 (Ulvac, Япония). Теплопроводность рассчитывали по формуле

$$\kappa = D_t C_p d,$$

где D_t — 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). Структуру поверхности скола спеченных образцов изучали в растровом электронном микроскопе JSM-6480LV (JEOL, Япония).

Результаты и их обсуждение

Исследование фазового состава порошков Cu_2Se показало, что увеличение времени механосинтеза приводит к обеднению порошков медью и образованию после компактирования нестехиометрической β -фазы $\text{Cu}_{2-\delta}\text{Se}$. На рис. 1 приведены рентгеновские дифрактограммы от порошковых образцов Cu_2Se после разного времени помола. В порошках присутствует только низкотемпературная моноклинная фаза α - Cu_2Se . Размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) незначительно уменьшаются при увеличении времени помола. После помола в течение 2 ч средний размер ОКР составляет ~50 нм (см. рис. 1, а), после 5 ч — ~45 нм (см. рис. 1, б), после 10 ч помола — ~40 нм (см. рис. 1, в). В порошке после помола в течение 5 ч видна асимметрия отдельных дифрак-

ционных максимумов, которая может быть связана с изменением стехиометрического состава порошков из-за обеднения медью и с появлением кубической β -фазы. После 10 ч помола асимметрия увеличивается. Возможно, увеличивается количество β -фазы нестехиометрического состава. Компактирование полученных порошков и исследование фазового состава на спеченных образцах подтвердило предположение об изменении стехиометрического состава порошков после 5 и 10 ч помола.

На рис. 2 приведены дифрактограммы от образцов Cu_2Se , полученных методом ИПС из порошков после разного времени помола.

В образце, полученном из порошка после помола в течение 2 ч, присутствует только моноклинная α -фаза Cu_2Se . В образцах, спеченных из порошков после 5 и 10 ч помола, кроме α -фазы Cu_2Se , появляется еще и кубическая β -фаза с параметром решетки $a = 0,5769$ нм, отвечающим составу $\text{Cu}_{1,83}\text{Se}$. Количество кубической β -фазы в образце, полученном из порошка после 10 ч помола, увеличивается по

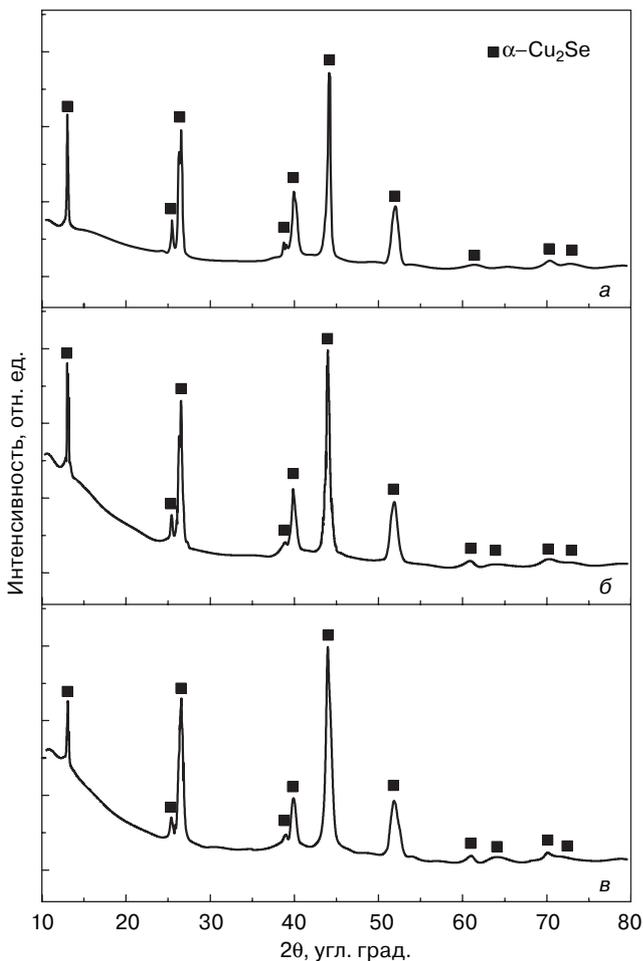


Рис. 1. Дифрактограммы порошковых образцов Cu_2Se после разного времени механосинтеза: а — 2 ч; б — 5 ч; в — 10 ч

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Cu_2Se powder specimens after mechanochemical synthesis for different time: (a) 2 h, (б) 5 h and (в) 10 h

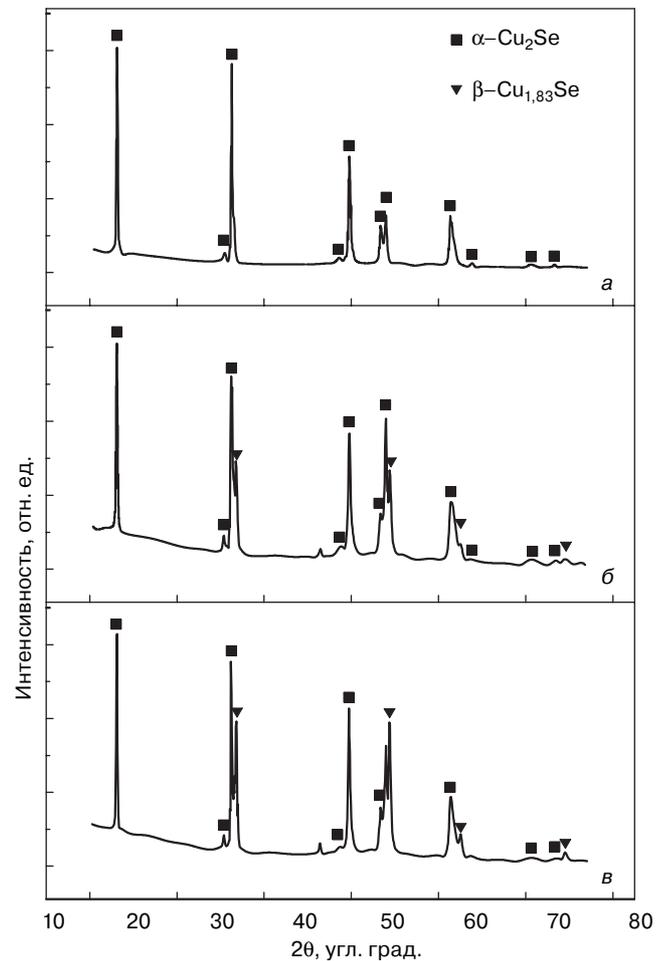


Рис. 2. Дифрактограммы образцов материала на основе Cu_2Se , полученных методом ИПС из порошков после разного времени механосинтеза: а — 2 ч; б — 5 ч; в — 10 ч

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Cu_2Se base material specimens obtained by powder spark plasma sintering after mechanochemical synthesis for different time: (a) 2 h, (б) 5 h and (в) 10 h

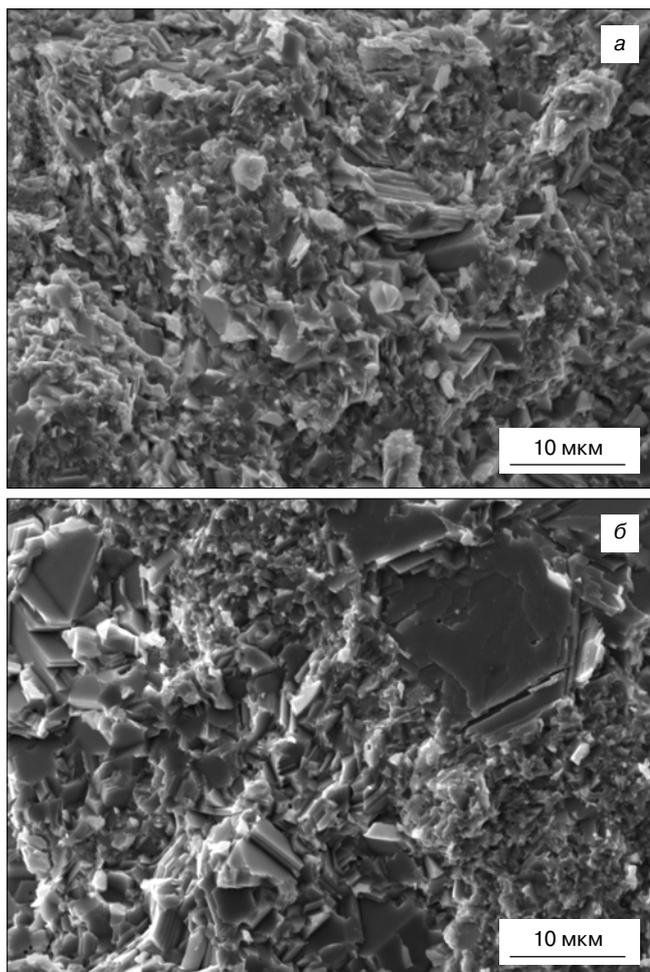


Рис. 3. Изображения структуры поверхности скола образцов материала на основе Cu_2Se , полученных методами ИПС (а) и ГП (б)

Fig. 3. Cleave surface images of Cu_2Se base material specimens obtained by (a) spark plasma sintering and (б) hot pressing

сравнению с образцом, спеченным из порошка после 5 ч помола. Но параметр решетки ее не изменяется и также соответствует составу $\text{Cu}_{1,83}\text{Se}$. Таким образом, образцы, полученные после 5 и 10 ч помола, представляют собой смесь кубической β -фазы с параметром $a = 0,5769$ нм, отвечающим составу $\text{Cu}_{1,83}\text{Se}$, и моноклинной α -фазы Cu_2Se .

Для исследования фазовых переходов в зависимости от температуры объемные образцы, полученные из порошков после 5 и 10 ч помола, нагревали в термокамере дифрактометра в диапазоне температур от 25 до 500 °С. Результаты фазового анализа показали, что при нагреве уже при температуре 100 °С дифракционные максимумы от фазы $\text{Cu}_{1,83}\text{Se}$ отсутствуют. Происходит гомогенизация фазового состава, остается только α -фаза Cu_2Se , но с измененным параметром решетки. При температуре 140 °С начинается переход α -фазы Cu_2Se в β -фазу Cu_2Se . Но он происходит не сразу во всем объеме. Еще при температуре 150 °С на дифрактограмме видны линии α -фазы. При охлаждении образца фазовый состав изменялся в обратной последовательности по отношению к нагреву. Но после охлаждения нестехио-

метрическая кубическая фаза $\text{Cu}_{1,83}\text{Se}$ не выпадала, образцы оставались однофазными.

Для сравнения структуры и свойств образцов, полученных разными методами консолидации (ИПС- и ГП-образцы), для компактирования были выбраны однофазные порошки, полученные после помола в течение 2 ч. Фазовый состав после компактирования не изменился, объемные материалы, полученные и методом ИПС, и ГП, были однофазными. Оценка размеров ОКР и микродеформаций по уширению дифракционных линий показала, что размеры ОКР не вносят вклад в уширение линий, размеры структурных элементов объемных материалов достаточно крупные независимо от метода компактирования, а микродеформация была больше почти в 2 раза в ГП-образцах. Оценка тонкой структуры материалов, изготовленных разными методами, говорит о большей степени дефектности зерен в образцах после ГП, чем после ИПС.

На рис. 3 показаны изображения структуры поверхности сколов ИПС- и ГП-образцов. Средний размер структурных элементов составляет порядка 1–5 мкм. В образце, полученном методом ГП, встречаются отдельные крупные зерна размером ~10 мкм. Структура образца, изготовленного методом ИПС, более однородна. Но по изображениям поверхности скола хорошо видно, что подавить процесс рекристаллизации зерен при компактировании порошков Cu_2Se методом ИПС не удалось. Размеры структурных элементов в образцах после ИПС сопоставимы с размерами зерен в образцах после ГП.

На рис. 4 приведены температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов Cu_2Se , полученных методами ИПС и ГП. Перегиб на кривых выше 100 °С связан с фазовым превращением α -фазы Cu_2Se в β -фазу Cu_2Se . Из рис. 4 видно, что во всем интервале температур электропроводность ГП-образца выше, чем ИПС-образца. При температуре 600 °С электропроводность ГП-образцов составляет ~ 535 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а ИПС-образцов — порядка 320 $\text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Данные рентгеноструктурного анализа показали более дефектную структуру зерен в образцах. Подвижность носителей заряда не может увеличиваться с ростом концентрации дефектов. Следовательно, увеличение электропроводности в ГП-образцах по сравнению с ИПС-образцами — следствие увеличения концентрации носителей заряда. Это позволяет сделать вывод, что рост электропроводности связан с образованием множества точечных дефектов в процессе горячего прессования, ввиду сильной деформации частиц порошка под действием высокого давления. В свою очередь, значение термоЭДС выше у ИПС-образца: при 600 °С оно составляет ~ 206 мкВ/К, а у ГП-образца — порядка 160 мкВ/К. Таким образом, значение фактора мощности ($\alpha^2\sigma$) при максимальной температуре у образцов, полученных разными методами компактирования, примерно

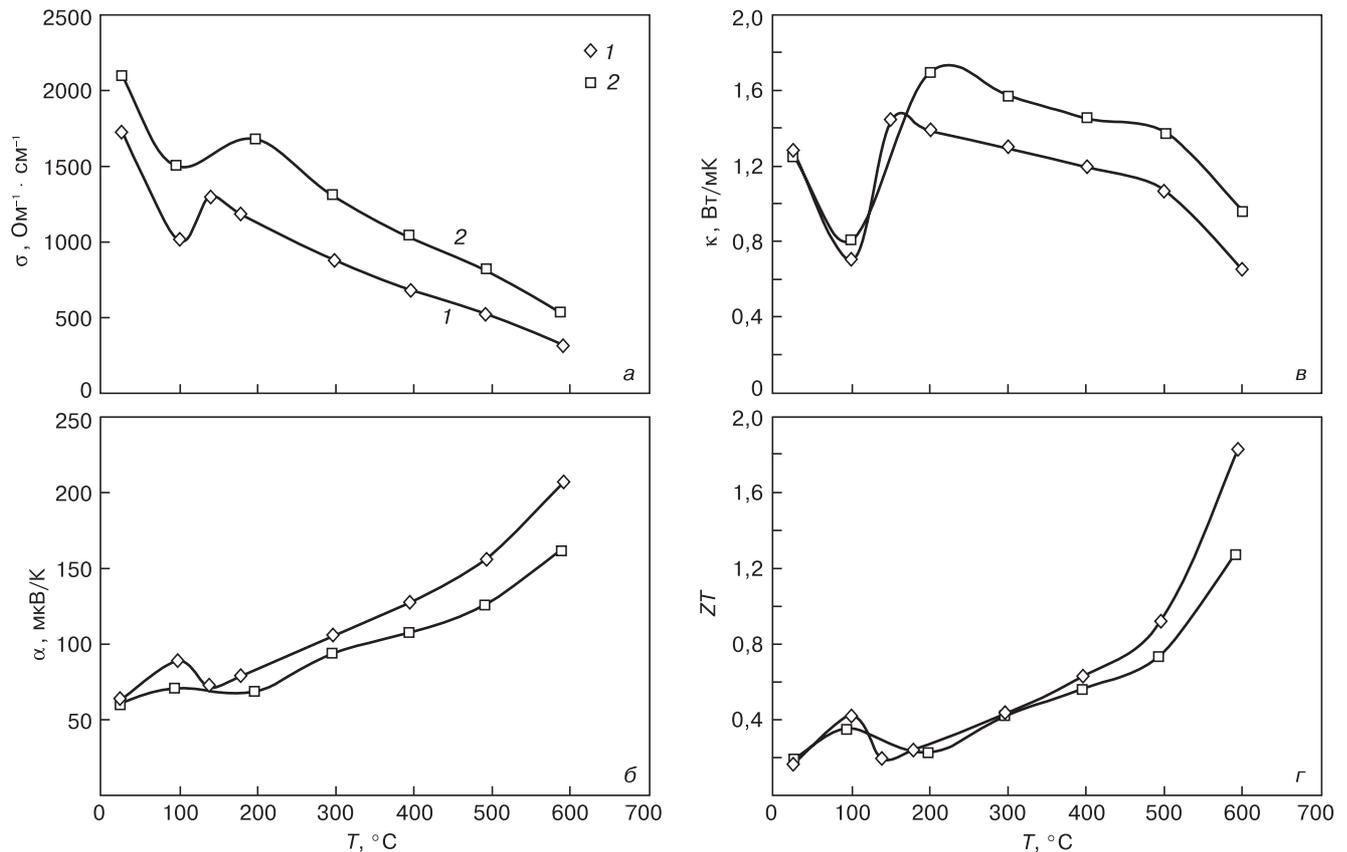


Рис. 4. Температурные зависимости термоэлектрических свойств образцов Cu_2Se , полученных методами ИПС (1) и ГП (2): а — электропроводность; б — термоЭДС; в — теплопроводность; г — термоэлектрическая эффективность

Fig. 4. Temperature functions of the thermoelectric properties of Cu_2Se specimens obtained by (1) spark plasma sintering and (2) hot pressing: (a) electrical conductivity, (б) thermo-emf, (в) heat conductivity and (r) thermoelectric efficiency

одинаково и составляет $\sim 13,8 \text{ мкВт} \cdot \text{К}^{-2} \cdot \text{см}^{-1}$. Следовательно, решающим фактором, влияющим на термоэлектрическую добротность ZT полученных материалов, является значение теплопроводности. Из рис. 4, в видно, что у образца при 600°C

$\kappa = 0,95 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$, а у спеченного $\kappa = 0,6 \text{ Вт/м} \cdot \text{К}$. Для того, чтобы выяснить причину такой разницы значений теплопроводности, было вычислено, как изменяются с температурой электронная (κ_e) и решеточная (κ_l) составляющие теплопроводности у полученных материалов. Как видно на рис. 5, электронная составляющая теплопроводности превалирует над решеточной. При сопоставимых значениях решеточной теплопроводности для материалов, полученных методами ИПС и ГП, значение электронной составляющей теплопроводности выше для ГП-образцов. Таким образом, причиной общей высокой теплопроводности материала, полученного методом ГП, является ее более высокая электронная составляющая.

На рис. 4, г изображен график температурной зависимости термоэлектрической эффективности ZT ИПС- и ГП-образцов. Отметим прежде всего исключительно высокое значение термоэлектрической эффективности $ZT \approx 1,8$ при $T = 600^\circ\text{C}$ у материала, полученного методом ИПС, что обусловлено очень низкой теплопроводностью. У горячепрессованного материала более низкий показатель добротности $ZT \approx 1,3$. Таким образом, более высокое значение термоэлектрической эффективности можно получить, используя в качестве метода консолидации порошков метод ИПС.

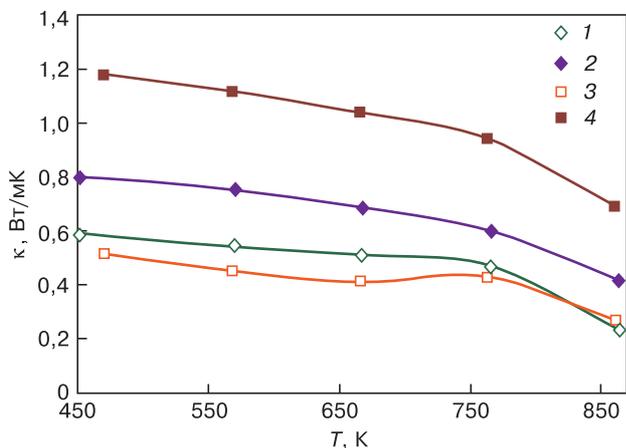


Рис. 5. Изменение решеточной (κ_l) (1, 3) и электронной (κ_e) (2, 4) составляющих теплопроводности с увеличением температуры образцов материала на основе Cu_2Se , полученных методами ИПС (1, 2) и ГП (3, 4)

Fig. 5. Change in (1 and 3) lattice (κ_l) and (2 and 4) electron (κ_e) heat conductivity components with an increase in Cu_2Se base material specimen temperature obtained by (1 and 2) spark plasma sintering and (3 and 4) hot pressing

Заключение

Исследование фазового состава порошков Cu_2Se показало, что увеличение времени механо-синтеза до 5 ч приводит к обеднению порошков медью и образованию нестехиометрической β -фазы $\text{Cu}_{1,83}\text{Se}$, которая сохраняется и после ИПС. Показано, что компактирование порошков методами ИПС и ГП не влияет на фазовый состав объемных образцов, но материал, полученный методом ГП, обладает большей степенью дефектности зерен. Исследование образцов, содержащих при комнатной температуре α -фазу Cu_2Se и нестехиометрическую β -фазу $\text{Cu}_{1,83}\text{Se}$, которые прошли нагрев и охлаждение непосредственно в термокамере дифрактометра, показало, что возможна гомогенизация структуры и образование однофазного материала уже при температуре ~ 100 °С. Фазовый переход α -фазы Cu_2Se в кубическую β -фазу происходит при температуре 140–150 °С.

Сравнение термоэлектрических свойств образцов, компактированных методом ИПС и ГП, показало, что наибольшей термоэлектрической эффективностью $ZT = 1,8$ при температуре 600 °С обладает материал, полученный ИПС. Установлено, что основным фактором, влияющим на термоэлектрическую эффективность исследуемых материалов, является низкое значение теплопроводности. Разница в значениях теплопроводности у материалов, полученных разными методами, связана с электронной составляющей теплопроводности.

Библиографический список

1. Snyder, G. J. Complex thermoelectric materials / G. J. Snyder, E. S. Toberer // Nature Mater. – 2008. – V. 7. – P. 105–114. DOI: 10.1038/nmat2090
2. Sootsman, J. R. New and old concepts in thermoelectric materials / J. R. Sootsman, D. Y. Chung, M. G. Kanatzidis // Angewandte Chemie International Edition. – 2009. – V. 48, N 46. – P. 8616–8639. DOI: 10.1002/anie.200900598
3. Bulat, L. P. Bulk nanostructured polycrystalline p -Bi–Sb–Te thermoelectrics obtained by mechanical activation method with hot pressing / 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. Electronic Mater. – 2010. – V. 39, N 9. – P. 1650–1653. DOI: 10.1007/s11664-010-1250-0
4. Minnich, A. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects / A. Minnich, M. Dresselhaus, Z. Ren, G. Chen // Energy Environ. Sci. – 2009. – V. 2, N 5. – P. 466–479. DOI: 10.1039/B822664B
5. Ma, Y. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p -type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental chunks / Y. Ma, Q. Hao, B. Poudel, Y. Lan, B. Yu, D. Wang, G. Chen, Z. Ren // Nano Lett. – 2008. – V. 8, N 8. – P. 2580–2584. DOI: 10.1021/nl8009928
6. Hicks, L. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit / L. Hicks, T. Harman, X. Sun, M. Dresselhaus // Phys. Rev. B: Condensed Matter. – 1996. – V. 53, N 16. – P. R10493–R10496. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.R10493
7. Glazov, V. M. Phase equilibria in the Cu–Se system / V. M. Glazov, A. S. Pashinkin, V. A. Fedorov // Inorgan. Mater. – 2000. – V. 36, N 7. – P. 641–652. DOI: 10.1007/BF02758413
8. Yamamoto, K. X-ray study of the average structures of Cu_2Se and $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$ in the room temperature and the high temperature phases / K. Yamamoto, S. Kashida // J. Solid State Chem. – 1991. – V. 93, N 1. – P. 202–211. DOI: 10.1016/0022-4596(91)90289-T
9. Liu, H. Copper ion liquid-like thermoelectrics / H. Liu, X. Shi, F. Xu, L. Zhang, W. Zhang, L. Chen, Q. Li, C. Uher, T. Day, G. J. Snyder // Nature Mater. – 2012. – V. 11. – P. 422–425. DOI: 10.1038/nmat3273
10. Kim, H. Ultralow thermal conductivity of β - Cu_2Se by atomic fluidity and structure distortion / H. Kim, S. Ballikaya, H. Chi, J.-P. Ahn, K. Ahn, C. Uher, M. Kaviani // Acta Materialia. – 2015. – V. 86. – P. 247–253. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.12.008
11. Yu, B. Thermoelectric properties of copper selenide with ordered selenium layer and disordered copper layer / B. Yu, W. Liu, S. Chen, Hu. Wang, H. Wang, G. Chen, Z. Ren // Nano Energy. – 2012. – V. 1, N 3. – P. 472–478. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.02.010
12. Tyagi, K. Enhanced thermoelectric performance of spark plasma sintered copper-deficient nanostructured copper selenide / K. Tyagi, B. Gahtori, S. Bathula, M. Jayasimhadri, N. K. Singh, S. Sharma, D. Haranath, A. K. Srivastava, A. Dhar // J. Phys. and Chem. of Solids. – 2015. – V. 81. – P. 100–105. DOI: 10.1016/j.jpcs.2015.01.018
13. Ballikaya, S. Thermoelectric properties of Ag-doped Cu_2Se and Cu_2Te / S. Ballikaya, H. Chi, J. R. Salvador, C. Uher // J. Mater. Chem. A. – 2013. – V. 1, N 40. – P. 12478–12484. DOI: 10.1039/C3TA12508D
14. Yang, L. High-performance thermoelectric Cu_2Se nanoplates through nanostructure engineering / L. Yang, Z.-G. Chen, G. Hana, M. Hong, Y. Zou, J. Zou. // Nano Energy. – 2015. – V. 16. – P. 367–374. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.07.012
15. Gahtori, B. Giant enhancement in thermoelectric performance of copper selenide by incorporation of different nanoscale dimensional defect features / B. Gahtori, S. Bathula, K. Tyagi, M. Jayasimhadri, A. K. Srivastava, S. Singh, R. C. Budhani, A. Dhar. // Nano Energy. – 2015. – V. 13. – P. 36–46. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.02.008
16. Machado, K. D. Structural study of Cu_{2-x}Se alloys produced by mechanical alloying / K. D. Machado, J. C. de Lima, T. A. Grandi, C. E. M. Campos, C. E. Maurmann, A. A. M. Gasperini, S. M. Souza, A. F. Pimenta // Acta Crystallographica. B: Structural Sci. – 2004. – V. 60, Pt. 3. – P. 282–286. DOI: 10.1107/S0108768104007475
17. Сабо, Е. П. Технология термоэлектрических материалов. Прессование / Е. П. Сабо // Термоэлектричество. – 2005. – № 1. – С. 50–63.
18. Bulat, L. P. Bulk nanocrystalline thermoelectrics based on Bi–Sb–Te solid solution / 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. – InTech, 2012. – Ch. 21. – P. 454–486. DOI: 10.5772/34829

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

Obtaining a copper selenide base material by powder metallurgy methods

A. A. Ivanov^{1,2}, V. B. Osvenskii², A. I. Sorokin², V. P. Panchenko^{2,3}, L. P. Bulat⁴, R. Kh. Akchurin¹¹Moscow Technological University (MIREA), 78 Prospekt Vernadskogo, Moscow 119454, Russia²JSC «Giredmet», 5–1 B. Tolmachevsky Per., Moscow 119017, Russia³National University of Science and Technology MISiS, 4 Leninsky Prospekt, Moscow 119049, Russia⁴ITMO University, St. Petersburg, 9 Lomonosov Str., St. Petersburg 191002, Russia

Abstract. Copper selenide is a promising material for power generation in medium–temperature range 600–1000 K. A number of features of the Cu–Se system, i.e. the existence of a phase transition in Cu₂Se compound, the high speed of Cu ion diffusion and the high vapor pressure of Se at high temperatures, necessitate massive experimental investigations aimed to develop and optimize a method for obtaining a copper selenide base bulk material. In this work the effect of mechanochemical synthesis mode and subsequent compaction method on the thermoelectric properties and structure of copper selenide were studied. The source material was obtained by mechanochemical synthesis. The hot pressing and spark plasma sintering methods were used for obtaining the bulk samples. The structure and phase composition were studied by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. We show that increasing the time of mechanochemical synthesis to 5 hours leads to copper depletion of the powders and the formation of nonstoichiometric phase Cu_{1.83}Se which persists after spark plasma sintering. Comparison of the structure and properties of the material obtained by spark plasma sintering and hot pressing showed that the material obtained by hot pressing has a greater degree of the grain defects. The highest thermoelectric efficiency $ZT = 1.8$ at 600 °C was observed in the material obtained by spark plasma sintering. We show that the main factor affecting the value of the thermoelectric efficiency ZT of the studied materials is the low thermal conductivity. The difference in thermal conductivities of the materials obtained by different methods is attributed to the electronic component of thermal conductivity.

Keywords: thermoelectric material, copper selenide, mechanochemical synthesis, spark plasma sintering, hot pressing, nanocomposite materials, thermoelectric properties

References

1. Snyder G. J., Toberer E. S. Complex thermoelectric materials. *Nature Materials*, 2008, vol. 7, pp. 105–114. DOI: 10.1038/nmat2090
2. Sootsman J. R., Chung D. Y., Kanatzidis M. G. New and old concepts in thermoelectric materials. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, vol. 48, no. 46, pp. 8616–8639. DOI: 10.1002/anie.200900598
3. Bulat L. P., Bublik V. T., Drabkin I. A., Karatayev V. V., Osvenskii V. B., Parkhomenko Yu. N., Pivovarov G. I., Pshenai-Severin D. A., Tabachkova N. Yu. Bulk nanostructured polycrystalline p–Bi–Sb–Te thermoelectrics obtained by mechanical activation method with hot pressing. *J. Electronic Mater.*, 2010, vol. 39, no. 9, pp. 1650–1653. DOI: 10.1007/s11664-010-1250-0
4. Minnich A., Dresselhaus M., Ren Z., Chen G. Bulk nanostructured thermoelectric materials: current research and future prospects. *Energy Environ. Sci.*, 2009, vol. 2, no. 5, pp. 466–479. DOI: 10.1039/B822664B
5. Ma Y., Hao Q., Poudel B., Lan Y., Yu B., Wang D., Chen G., Ren Z. Enhanced thermoelectric figure-of-merit in p–type nanostructured bismuth antimony tellurium alloys made from elemental

chunks. *Nano Lett.*, 2008, vol. 8, no. 8, pp. 2580–2584. DOI: 10.1021/nl8009928

6. Hicks L., Harman T., Sun X., Dresselhaus M. Experimental study of the effect of quantum-well structures on the thermoelectric figure of merit. *Phys. Rev. B, Condensed Matter*, 1996, vol. 53, no. 16, pp. R10493–R10496. DOI: 10.1103/PhysRevB.53.R10493

7. Glazov V. M., Pashinkin A. S., Fedorov V. A. Phase equilibria in the Cu–Se system. *Inorganic Materials*, 2000, vol. 36, no. 7, pp. 641–652. DOI: 10.1007/BF02758413

8. Yamamoto K., Kashida S. X-ray study of the average structures of Cu₂Se and Cu_{1.8}S in the room temperature and the high temperature phases. *J. Solid State Chem.*, 1991, vol. 93, no. 1, pp. 202–211. DOI:10.1016/0022-4596(91)90289-T

9. 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, vol. 11, pp. 422–425. DOI: 10.1038/nmat3273

10. Kim H., Ballikaya S., Chi H., Ahn J.–P., Ahn K., Uher C., Kaviani M. Ultralow thermal conductivity of β–Cu₂Se by atomic fluidity and structure distortion. *Acta Materialia*, 2015, vol. 86, pp. 247–253. DOI: 10.1016/j.actamat.2014.12.008

11. Yu B., Liu W., Chen S., Wang Hu., Wang H., Chen G., Ren Z. Thermoelectric properties of copper selenide with ordered selenium layer and disordered copper layer. *Nano Energy*, 2012, vol. 1, no. 3, pp. 472–478. DOI: 10.1016/j.nanoen.2012.02.010

12. Tyagi K., Gahtori B., Bathula S., Jayasimhadri M., Singh N. K., Sharma S., Haranath D., Srivastava A. K., Dhar A. Enhanced thermoelectric performance of spark plasma sintered copper-deficient nanostructured copper selenide. *J. Physics and Chemistry of Solids*, 2015, vol. 81, pp. 100–105. DOI: 10.1016/j.jpcs.2015.01.018

13. Ballikaya S., Chi H., Salvador J. R., Uher C. Thermoelectric properties of Ag-doped Cu₂Se and Cu₂Te. *J. Mater. Chem. A*, 2013, vol. 1, no. 40, pp. 12478–12484. DOI: 10.1039/C3TA12508D

14. Yang L., Chen Z.–G., Hana G., Hong M., Zou Y., Zou J. High-performance thermoelectric Cu₂Se nanoplates through nanostructure engineering. *Nano Energy*, 2015, vol. 16, pp. 367–374. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.07.012

15. 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, vol. 13, pp. 36–46. DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.02.008

16. Machado K. D., de 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 Cu_{2–x}Se alloys produced by mechanical alloying. *Acta Crystallographica Section B. Structural Science*, 2004, vol. 60, no. 3, pp. 282–286. DOI: 10.1107/S0108768104007475

17. Sabo Y. P. Technology of chalcogen thermoelements. Physical foundations. Ch. 2. Technology of thermoelectric materials. 2.3. Pressing. *J. Thermoelectricity*. 2005, no. 1 pp. 48–59.

18. Bulat L. P., Pshenai-Severin D. A., Karatayev V. V., Osvenskii V. B., Parkhomenko Yu. N., Lavrentev M. G., Sorokin A. I., Blank V. D., Pivovarov G. I., Bublik V. T., Tabachkova N. Yu. Ch. 21. Bulk nanocrystalline thermoelectrics based on Bi–Sb–Te solid solution. In book: *The Delivery of Nanoparticles*. Ed. by A. A. Hashim. InTech, 2012, pp. 454–486. DOI: 10.5772/34829

Aleksei A. Ivanov^{1,2} — Postgraduate Student(1), Junior Researcher(2) (girlab22@mail.ru); **Vladimir B. Osvenskii**² — Dr. Sci. (Eng.), Professor, Chief Researcher; **Alexander I. Sorokin**² — Cand. Sci. (Phys.–Math.), Head of Laboratory; **Viktoriya P. Panchenko**^{2,3} — Junior Researcher; **Lev P. Bulat**⁴ — Dr. Sci. (Phys.–Math.), Professor, Head of Department (bulat@irbt-itmo.ru); **Rauf Kh. Akchurin**¹ — Dr. Sci. (Eng.), Professor (rakchur@mail.ru)

Acknowledgements. The work was performed with financial support of the Ministry of Education and Science of the Russian Federation (Subsidy Agreement No. 14.579.21.0039).