

УДК 544.344.015.3: 546.56 + 546.86 + 661.691

Чорба О.Й., асп., Сабов М.Ю., к.х.н., доц., Філеп М.Й., к.х.н, с.н.с.
Погодін А.І., к.х.н, с.н.с., Малаховська Т.О., к.х.н., с.н.с.

ФАЗОВІ РІВНОВАГИ НА ПЕРЕРІЗИ $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$

ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,
88000, м. Ужгород, вул. Підгірна 46;
e-mail: onika164604@gmail.com

Складні селеніди відносяться до перспективних термоелектричних матеріалів у широкому температурному діапазоні. Оскільки одним із методів покращення термоелектричних параметрів матеріалу є зменшення теплопровідності шляхом статистичного заміщення складових компонентів у кристалічній структурі в процесі утворення твердих розчинів, то дослідження фазових рівноваг та встановлення областей гомогенності за участі перспективних з точки зору термоелектричної добротності сполук є актуальним. У даній роботі представлено результати дослідження фізико-хімічної взаємодії у системі $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$. Синтез сплавів системи $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ (0; 10; 30; 50% 70; 90; 100 мол. % Cu_3SbSe_4) здійснено прямим однотемпературним методом при максимальній температурі синтезу 1053 К. Одержані сплави досліджували методами рентгенівського фазового, диференційного термічного та мікроструктурного аналізів. За результатами проведених аналізів встановлено, що система $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ є частково квазібінарним перерізом квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$. Переріз $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ характеризується проходженням чотирьох моноваріантних процесів. Досліджуваний переріз перетинає область первинної кристалізації фази з конгруентним характером плавлення – $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ та область розшарування у рідкій фазі. Область граничних твердих розчинів на основі вихідних компонентів CuSe_2 та Cu_3SbSe_4 не перевищує 5 мол. %.

Ключові слова: селеніди; діаграма стану; термічний аналіз; фазові рівноваги.

Вступ

Складні селеніди відносяться до перспективних термоелектричних матеріалів у широкому температурному діапазоні [1-4]. Це пов'язано з низькою теплопровідністю та високою рухливістю носіїв заряду у даних матеріалах, що забезпечують високі значення термоелектричної добротності ZT. Одним із методів покращення термоелектричних матеріалів є пошук та дослідження матеріалів з низькою фононою теплопровідністю.

Тернарні селеніди Купруму володіють низькими значеннями фононної теплопровідності [3-6], що є необхідною умовою для ефективних термоелектричних матеріалів. Також характерним для складних Cu-вмісних селенідів є високі фотовольтаїчні параметри [7,8]. Оскільки, одним із методів покращення параметрів матеріалу є формування твердих розчинів на основі відповідних сполук, зокрема Cu_3SbSe_4 , дослідження фазових рівноваг у системах за

її участі та встановлення його областей гомогенності з подальшим вивченням впливу часткового заміщення на властивості є актуальним. Тернарна сполука Cu_3SbSe_4 відноситься до сполук з алмазоподібною структурою [9,10] та кристалізується у просторовій групі (ПГ) $I42m$ з параметрами елементарної комірки: $a = 5.736 \text{ \AA}$, $c = 11.411 \text{ \AA}$ [10]. Cu_3SbSe_4 утворюються всередині квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ [11] та характеризується інконгруентним характером плавлення [12]. Бінарний CuSe_2 кристалізується у орторомбічній сингонії, ПГ $Pn\bar{m}$, $a = 5.106 \text{ \AA}$, $b = 6.292 \text{ \AA}$, $c = 3.812 \text{ \AA}$ [13]. Згідно [11], всі перерізи квазіпотрійної системи $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ формуються за участю Cu_3SbSe_4 . Варто зазначити, що всі перерізи у даній квазіпотрійній системі є частково квазібінарними [11]. Дослідження характеру фізико-хімічної взаємодії у квазіпотрійній системі $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ було вирішено розпочати з дослідження фізико-

хімічної взаємодії у системі $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$.

Експериментальна частина

Для синтезу сплавів системи $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ (0; 10; 30; 50; 70; 90; 100 мол. % Cu_3SbSe_4) використано елементарні компоненти – Cu, Sb та Se високої чистоти (не менше 99.999 мас. %). Синтез здійснювали прямим одотемпературним методом у вакуумованих кварцових ампулах. Максимальна температура синтезу становила 1053 К (витримка 24 год), а гомогенізуючий відпал проводили протягом 168 год при 503 К. Одержані сплави досліджували методами РФА (ДРОН-4-07, $\text{CuK}\alpha$ -випромінювання, Ni-фільтр, $\Delta 2\theta = 0.02^\circ$, інтервал кутів $2\theta = 10-90^\circ$, експозиція 0.5 с), ДТА (термопар типу К, швидкість нагріву $12^\circ\text{C}/\text{хв}$) та МСА (ЛОМО Метам P1).

Результати

Дослідження сплавів методом ДТА вказує на складну фізико-хімічну взаємодію на перерізі $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$, що в першу чергу зумовлено властивостями вихідних компонентів. Як вже було зазначено вище, Cu_3SbSe_4 плавиться інконгруентно за реакцією $\text{Cu}_3\text{SbSe}_4 \leftrightarrow \text{L} + \text{Cu}_2\text{Se}$ [12].

Щодо фази CuSe_2 [13,14], то ситуація ускладнюється не лише її інконгруентним характером плавлення ($\text{CuSe}_2 \leftrightarrow \text{L} + \gamma\text{-CuSe}$), але і поступовим розкладом утвореної фази ($\text{CuSe} \leftrightarrow \text{L} + \beta\text{-Cu}_2\text{Se}$) та наявності області

розшарування у рідкій фазі ($\text{L} \leftrightarrow \text{L}_1 + \text{L}_2$) (Рис.1).

Криві нагріву сплавів складів 10; 30; 70 та 90 мол. % Cu_3SbSe_4 характеризуються наявністю чотирьох ендотермічних ефектів, а зразок з вмістом 50 мол. % Cu_3SbSe_4 – трьох. Дані ендотермічні ефекти спостерігаються при однакових температурах, що вказує на проходження моноваріантних процесів у системі $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$.

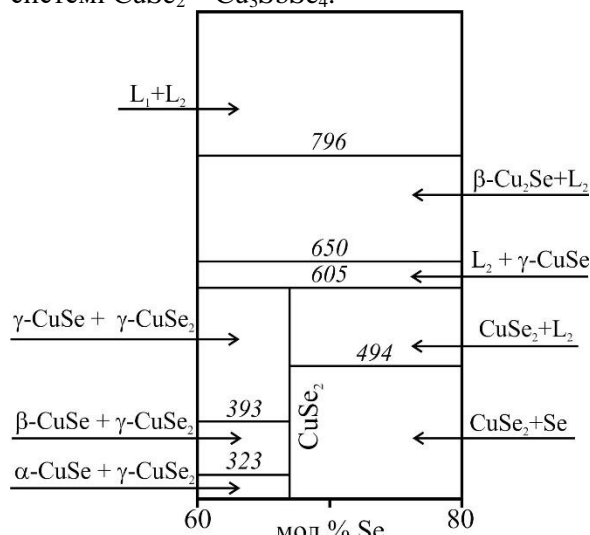


Рис.1. Діаграма стану системи Cu – Se у концентраційному інтервалі 60 – 80 мол.% Se у температурному діапазоні 300 – 1000 К [14].

Для встановлення фазових полів та меж граничних твердих розчинів здійснено дослідження одержаних сплавів методами РФА та МСА. Мікроструктурні дослідження одержаних сплавів (Рис.2) вказують на двофазність зразків, що підтверджує результати РФА.

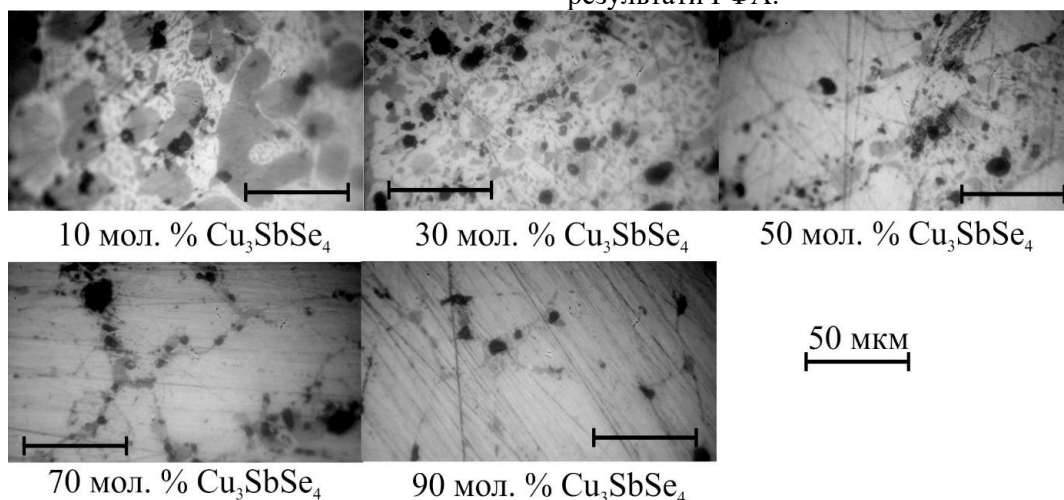


Рис. 2. Мікроструктура сплавів системи $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$.

Дифрактограми сплавів системи CuSe_2 – Cu_3SbSe_4 характеризуються наявністю двох систем рефлексів, що відповідають орторомбічному CuSe_2 та тетрагональному Cu_3SbSe_4 .

Таким чином, за результатами методів ДТА, РФА та МСА встановлено характер фізико-хімічної взаємодії на перерізі CuSe_2 – Cu_3SbSe_4 та побудовано відповідну діаграму стану (Рис.3).

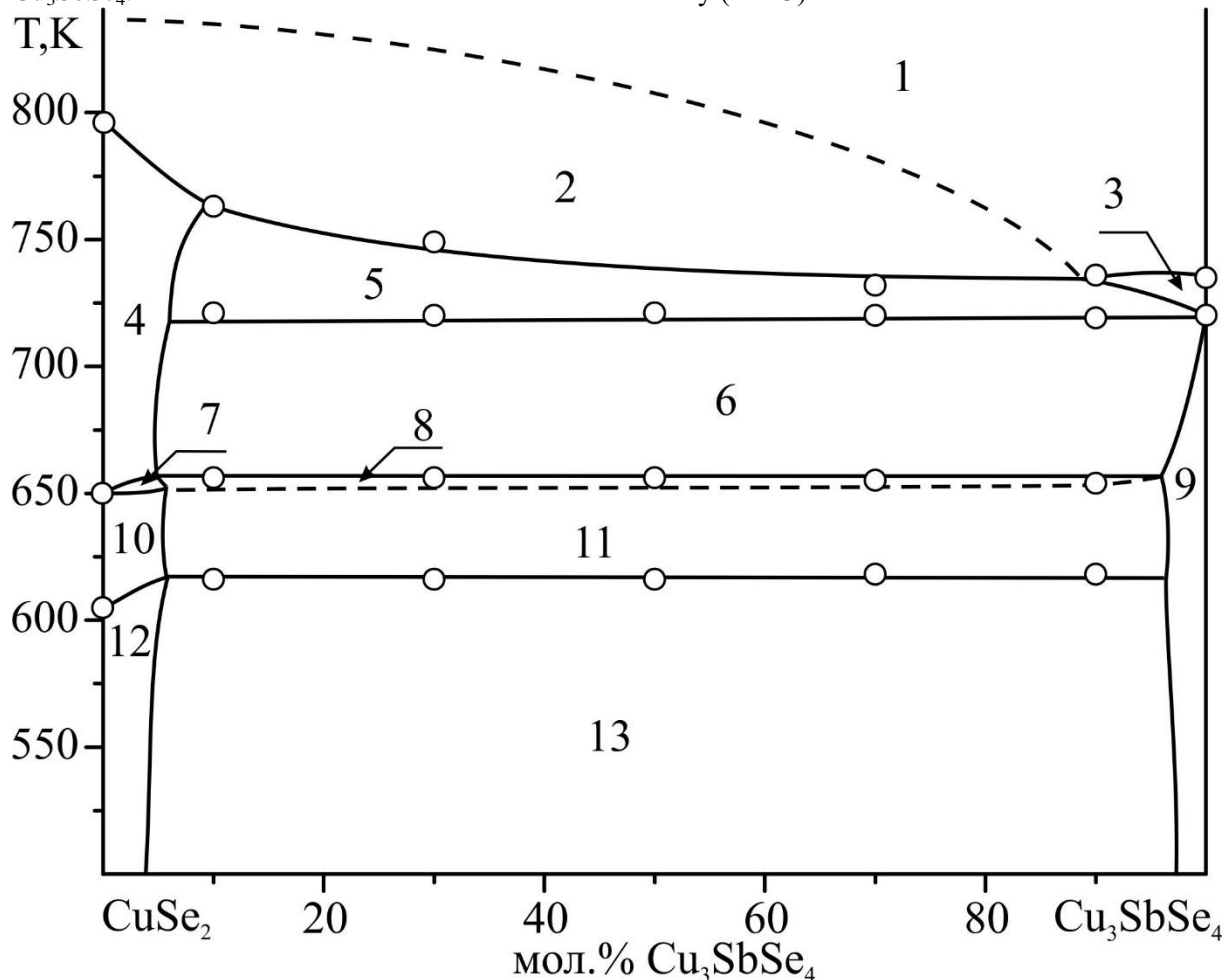


Рис. 3. Діаграма стану перерізу CuSe_2 – Cu_3SbSe_4 : 1 – L; 2 – L_1+L_2 ; 3 – $L+\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$; 4 – $L+\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$; 5 – $L_1+L_2+\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$; 6 – $L+\beta\text{-Cu}_2\text{Se}+\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$; 7 – $L+\beta\text{-Cu}_2\text{Se}+\gamma\text{-CuSe}$; 8 – $L+\beta\text{-Cu}_2\text{Se}+\gamma\text{-CuSe}+\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$; 9 – Cu_3SbSe_4 ; 10 – $L+\gamma\text{-CuSe}$; 11 – $L+\gamma\text{-CuSe}+\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$; 12 – CuSe_2 ; 13 – $\text{CuSe}_2+\text{Cu}_3\text{SbSe}_4$.

Досліджуваний переріз перетинає область первинної кристалізації фази з конгруентним характером плавлення – $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ та область розшарування у рідкій фазі (L_1+L_2). Даний монотектичний процес, що розпочинається в бінарній системі Cu-Se [14] (Рис.1) на перерізі CuSe_2 – Cu_3SbSe_4 проходить з пониженням температури (від 796 до 731 К).

Перитектичні процеси утворення обох бінарних селенідів $\gamma\text{-CuSe}$ (650 – 656 К) та CuSe_2 (605 – 616 К) проходять з підвищенням температури (Рис.3). Перитектичний процес утворення CuSe_2 , який у бінарній системі Cu-Se є нонваріантним, у системі CuSe_2 –

Cu_3SbSe_4 переходить у моноваріантний. Однак, даний процес проходить із стехіометричним використанням обох компонентів L та $\gamma\text{-CuSe}$ при утворенні CuSe_2 (Рис.3). Подальше зростання концентрації Cu_3SbSe_4 зумовлює те, що даний процес проходить при сталій температурі 616 К. Перитектичний процес утворення тернарної фази Cu_3SbSe_4 проходить без помітної зміни температури (720 К).

У підсолідусній частині наявна двофазна область співіснування кристалів CuSe_2 та Cu_3SbSe_4 , яка розділяє дві однофазні області існування кристалів CuSe_2 та Cu_3SbSe_4 . Це вказує на квазібінарність

перерізу $\text{CuSe}_2\text{-Cu}_3\text{SbSe}_4$ у температурному діапазоні існування інконгруентних фаз (підсолідусна частина). Область граничних твердих розчинів на основі CuSe_2 та Cu_3SbSe_4 не перевищує 5 мол. %.

Висновки

Здійснено синтез та дослідження методами ДТФ, РФА та МСА сплавів системи $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ (0; 10; 30; 50% 70; 90; 100 мол. % Cu_3SbSe_4). За результатами досліджень встановлено характер фізико-хімічної взаємодії та побудовано відповідну діаграму стану системи $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$.

Список використаних джерел

1. Ghosh T., Dutta M., Biswas K.. High-performance thermoelectrics based on metal selenides. In: Funahashi R. (ed.). *Thermoelectric Energy Conversion*. Woodhead Publishing. 2021, 217–246. Doi: 10.1016/B978-0-12-818535-3.00017-7.
2. Theja V.C.S., Karthikeyan V., Musah J.-D., Wu C.-M. L., Roy, V.A.L. Thermoelectric properties of sulfide and selenide-based materials. In: Dalapati G., Wong S.T., Kundu S., Chakraborty A., Zhuk S. (eds.). *Sulfide and Selenide Based Materials for Emerging Applications*, Elsevier. 2022, 293–328. Doi: 10.1016/B978-0-323-99860-4.00009-5.
3. Wei T. R., Wu C. F., Li F., Li, J.F. Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials. *J. Materiomics*. 2018, 4(4), 304–320. Doi: 10.1016/j.jmat.2018.07.001.
4. Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials. *Energy Storage Mater.* 2016, 3, 85–97. Doi: 10.1016/j.ensm.2016.01.009.
5. Peng P., Gong Z.N., Liu F.S., Huang M.J., Ao W.Q., Li Y., Li J.Q. Structure and thermoelectric performance of $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ doped with Fe, Ni, Mn, In, Zn or Sm. *Intermetallics*. 2016, 75, 72–78. Doi: 10.1016/j.intermet.2016.05.012.

6. Byeon D., Sobota R., Delime-Codrin K., Choi S., Hirata K., Adachi M., Takeuchi T. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic Cu_2Se . *Nat. Commun.* 2019, 10(1), 1–7. Doi: 10.1038/s41467-018-07877-5.
7. Jackson P., Wuerz R., Hariskos D., Lotter E., Witte W., Powalla M. Effects of heavy alkali elements in Cu(In,Ga)Se_2 solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Phys. Status Solidi RRL*. 2016, 10, 583–586. Doi: 10.1002/pssr.201600199.
8. Rampino S., Pattini F., Bronzoni M., Mazzer M., Sidoli M., Spaggiari G., Gilioli E. CuSbSe_2 thin film solar cells with ~4% conversion efficiency grown by low-temperature pulsed electron deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018, 185, 86–96. Doi: 10.1016/j.solmat.2018.05.024.
9. Qiu W., Wu L., Ke X., Yang J., Zhang, W. Diverse lattice dynamics in ternary Cu-Sb-Se compounds. *Sci. Rep.* 2015, 5, 13643. Doi: 10.1038/srep13643.
10. Min L., Ying P., Li X., Cui J. Regulation of both the crystal structure and carrier concentration leading to the improved thermoelectric performance of Cu_3SbSe_4 -based chalcogenides. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020, 53, 075304. Doi:10.1088/1361-6463/ab590e.
11. Мункачі О.Й., Філеп М.Й., Погодін А.І., Малаховська Т.О., Сабов М.Ю., Тріангуляція системи Cu-Sb-Se. *Наук. вісник Ужгород. ун-ту Сер. Хімія*. 2020, 2(44), 25–31. Doi:10.24144/2414-0260.2020.2.25-31.
12. Scott W., Kench J.R. Phase diagram and properties of Cu_3SbSe_4 and other $\text{A}_3\text{B}^{\text{V}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ compounds. *Mat. Res. Bull.* 1973, 8(10), 1257–1267. Doi: 10.1016/0025-5408(73)90164-5.
13. Kjekshus A., Rakke T., Andresen A.F. Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure. IX. Structural Data for FeAs_2 , FeSe_2 , NiAs_2 , NiSb_2 , and CuSe_2 . *Acta Chemica Scandinavica*. 1974, 28a, 996–1000. Doi: 10.3891/acta.chem.scand.28a-0996.
14. ASM International Handbook Committees. ASM handbook. Vol.3, Alloy phase diagrams (8th Edition). Materials Park. Ohio: ASM International, 1992. P. 1741.

Стаття надійшла до редакції: 12.06.2023.

PHASE EQUILIBRIA IN THE SECTION $\text{Cu}_2\text{Se} - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$

Chorba O.J., Sabov M.Yu., Filep M.J., Pogodin A.I., Malakhovska T.O.

*Uzhhorod National University, Pidgirna St. 46, 88000, Uzhhorod; Ukraine,
e-mail: onika164604@gmail.com*

Complex selenides are promising thermoelectric materials in a wide temperature range. Since one of the methods for improving material parameters is the formation of solid solutions, the study of

phase equilibria and the determination of the homogeneity regions of the components is relevant. This paper presents the results of a study of the physico-chemical interaction in the $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ system. The synthesis of alloys of the $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ system (0; 10; 30; 50% 70; 90; 100 mol. % Cu_3SbSe_4) was carried out by a direct one-temperature method at a maximum synthesis temperature of 1053 K. The obtained alloys were studied by X-ray phase, differential thermal and microstructural analyses. Based on the results of the analyses, it was found that $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ system is a partially quasi-binary section of the quasi-ternary $\text{Cu}_2\text{Se}-\text{Sb}_2\text{Se}_3-\text{Se}$ system. The section of $\text{CuSe}_2 - \text{Cu}_3\text{SbSe}_4$ is characterized by the passage of four nonvariant processes. The studied section crosses the region of primary crystallization of the phase with congruent melting character - $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ and the miscibility gap in liquid phase. The region of boundary solid solutions based on the initial components CuSe_2 and Cu_3SbSe_4 does not exceed 5 mol.%.

Keywords: selenides; phase diagram; thermal analysis; phase equilibria.

References

1. Ghosh T., Dutta M., Biswas K. High-performance thermoelectrics based on metal selenides. In: Funahashi R. (ed.). *Thermoelectric Energy Conversion*. Woodhead Publishing. 2021, 217–246. Doi: 10.1016/B978-0-12-818535-3.00017-7.
2. Theja V.C.S., Karthikeyan V., Musah J.-D., Wu C.-M. L., Roy, V.A.L. Thermoelectric properties of sulfide and selenide-based materials. In: Dalapati G., Wong S.T., Kundu S., Chakraborty A., Zhuk S. (eds.). *Sulfide and Selenide Based Materials for Emerging Applications*, Elsevier. 2022, 293–328. Doi: 10.1016/B978-0-323-99860-4.00009-5.
3. Wei T. R., Wu C. F., Li F., Li, J.F. Low-cost and environmentally benign selenides as promising thermoelectric materials. *J. Materiomics*. 2018, 4(4), 304–320. Doi: 10.1016/j.jmat.2018.07.001.
4. Qiu P., Shi X., Chen L. Cu-based thermoelectric materials. *Energy Storage Mater.* 2016, 3, 85–97. Doi: 10.1016/j.ensm.2016.01.009.
5. Peng P., Gong Z.N., Liu F.S., Huang M.J., Ao W.Q., Li Y., Li J.Q. Structure and thermoelectric performance of $\beta\text{-Cu}_2\text{Se}$ doped with Fe, Ni, Mn, In, Zn or Sm. *Intermetallics*. 2016, 75, 72–78. Doi: 10.1016/j.intermet.2016.05.012.
6. Byeon D., Sobota R., Delime-Codrin K., Choi S., Hirata K., Adachi M., Takeuchi T. Discovery of colossal Seebeck effect in metallic Cu_2Se . *Nat. Commun.* 2019, 10(1), 1–7. Doi: 10.1038/s41467-018-07877-5.
7. Jackson P., Wuerz R., Hariskos D., Lotter E., Witte W., Powalla M. Effects of heavy alkali elements in $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$ solar cells with efficiencies up to 22.6%. *Phys. Status Solidi RRL*. 2016, 10, 583–586. Doi: 10.1002/pssr.201600199.
8. Rampino S., Pattini F., Bronzoni M., Mazzer M., Sidoli M., Spaggiari G., Gilioli E. CuSbSe_2 thin film solar cells with ~4% conversion efficiency grown by low-temperature pulsed electron deposition. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 2018, 185, 86–96. Doi: 10.1016/j.solmat.2018.05.024.
9. Qiu W., Wu L., Ke X., Yang J., Zhang, W. Diverse lattice dynamics in ternary Cu-Sb-Se compounds. *Sci. Rep.* 2015, 5, 13643. Doi: 10.1038/srep13643.
10. Min L., Ying P., Li X., Cui J. Regulation of both the crystal structure and carrier concentration leading to the improved thermoelectric performance of Cu_3SbSe_4 -based chalcogenides. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020, 53, 075304. Doi:10.1088/1361-6463/ab590e.
11. Munkachi O.I., Filep M.I., Pohodin A.I., Malakhovska T.O., Sabov M.Iu, Trianhuliatsiia systemy Cu-Sb-Se. *Nauk. visnyk Uzhhorod. un-tu Ser. Khimii*. 2020, 2(44), 25–31. Doi:10.24144/2414-0260.2020.2.25-31 (in Ukr.).
12. Scott W., Kench J.R. Phase diagram and properties of Cu_3SbSe_4 and other $\text{A}_3\text{B}^{\text{V}}\text{C}_4^{\text{VI}}$ compounds. *Mat. Res. Bull.* 1973, 8(10), 1257–1267. Doi: 10.1016/0025-5408(73)90164-5.
13. Kjekshus A., Rakke T., Andresen A.F. Compounds with the Marcasite Type Crystal Structure. IX. Structural Data for FeAs_2 , FeSe_2 , NiAs_2 , NiSb_2 , and CuSe_2 . *Acta Chemica Scandinavica*. 1974, 28a, 996–1000. Doi: 10.3891/acta.chem.scand.28a-0996.
14. ASM International Handbook Committees. ASM handbook. Vol.3, Alloy phase diagrams (8th Edition). Materials Park, Ohio: ASM International, 1992. P. 1741.