

07

## Анизотропные слоистые высокотемпературные термоэлектрические материалы на базе двухфазной системы $\text{CrSi}_2$ , $\beta\text{-FeSi}_2$

© Ф.Ю. Соломкин,<sup>1</sup> В.К. Зайцев,<sup>1</sup> С.В. Новиков,<sup>1</sup> А.Ю. Самунин,<sup>1</sup>  
Д.А. Пшенай-Северин,<sup>1</sup> Г.Н. Исаченко<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский национальный исследовательский университет информационных технологий механики и оптики,  
1971011 Санкт-Петербург, Россия  
e-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 14 ноября 2013 г. В окончательной редакции 26 декабря 2013 г.)

На базе двухфазной системы  $\text{CrSi}_2\text{-}\beta\text{-FeSi}_2$ , легированной алюминием, в области составов от  $\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x$ , до  $\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x$  ( $x = 0\text{--}0.4$ ) показана возможность синтеза широкого класса многофазных, упорядоченных по микроструктуре высокотемпературных термоэлектриков с высокой анизотропией термоэлектрических параметров. Легирование каждой из фаз ( $\text{CrSi}_2$  и  $\beta\text{-FeSi}_2$ ) открывает перспективы в получении материалов „- $n$ - и - $p$ -типа“ в объеме одного образца.

Анизотропия физических свойств в кристаллических и текстурированных материалах задается не только кристаллической решеткой, но и микроструктурой. Одним из определяющих факторов при этом является условие многофазности материала и упорядоченности фаз в объеме образца. Межфазные границы, являясь переходным состоянием от одной кристаллической структуры к другой, могут формировать третью фазу со своими физическими и кристаллографическими параметрами. Ориентация таких границ в объеме материала влияет на процессы поглощения, преломления, отражения энергетических потоков, является одним из факторов, позволяющих управлять его свойствами.

При синтезе нелегированных и легированных высокотемпературных термоэлектриков на основе силицидов 3- $d$  переходных металлов за счет протекания высокотемпературных перитетических реакций получаемые материалы представляют собой многофазные системы. При определенных технологических режимах, например при направленной кристаллизации, различные фазы в объеме материала могут быть упорядочены.

Примером двухфазного материала могут быть соединения на основе дисилицида железа. При синтезе вторая фаза (моносилицид железа) кристаллизуется в матрице  $\alpha\text{-FeSi}_2$  в виде нитей. В зависимости от технологических режимов и элементного состава образцов возможны как дендритный рост моносилицида, так и формирование упорядоченной микроструктуры [1,2]. При отжиге матрица  $\alpha\text{-FeSi}_2$  (полуметалл) превращается в полупроводниковую фазу  $\beta\text{-FeSi}_2$  с высокой термоЭДС.

При синтезе нелегированного дисилицида хрома за счет особенностей поведения подрешетки кремния также может получаться двухфазная система. В [3] было показано, что даже при низких температурах (500 К) в материале могут происходить процессы с выделением (поглощением) кремния. В зависимости от условий синтеза и методов кристаллизации возможно получение

материалов сильно различающихся по параметрам кристаллической ячейки и термоэлектрическим свойствам. В работе [4] при длительной кристаллизации (40 h) был получен текстурированный материал с рекордным значением фактора мощности ( $46 \mu\text{W}/(\text{K}^2\text{cm})$ ). Однако при отжиге при температурах 1073–1173 К этот параметр снижался, что может быть связано с изменениями параметров кристаллической решетки, а также с наличием технологических примесей.

Среди технологических примесей, обнаруженных микрондовым анализом, наибольший интерес представляют Fe и Al. Анализ показал, что Fe вытесняется из объема  $\text{CrSi}_2$  на границы блоков. В случае нестабильности подрешетки кремния Fe может вступать во взаимодействие с Si с образованием  $\alpha$ - и  $\beta\text{-FeSi}_2$ . По данным работы [5] взаимная растворимость Cr в  $\text{FeSi}_2$  и Fe в  $\text{CrSi}_2$  незначительна и составляет 0.8–0.9%.

На основании этих данных можно предположить, что при определенных технологических режимах возможно формирование упорядоченной микроструктуры, состоящей из  $\beta\text{-FeSi}_2$  и  $\text{CrSi}_2$ . Сочетание их термоэлектрических свойств (таблица) может дать материал с резко анизотропными свойствами.

Электропроводность и термоЭДС текстурированных  $\text{CrSi}_2$  и  $\beta\text{-FeSi}_2$  при 300 К

Термоэлектрические параметры	Текстурированный	
	$\beta\text{-FeSi}_2$ [5]	$\text{CrSi}_2$ [4]
$\sigma, \text{S/cm}$	0.19	5800
$\alpha, \mu\text{V/K}$	407	70

Цель настоящей работы состояла в том, чтобы выяснить возможность получения таких материалов и возможность их легирования.

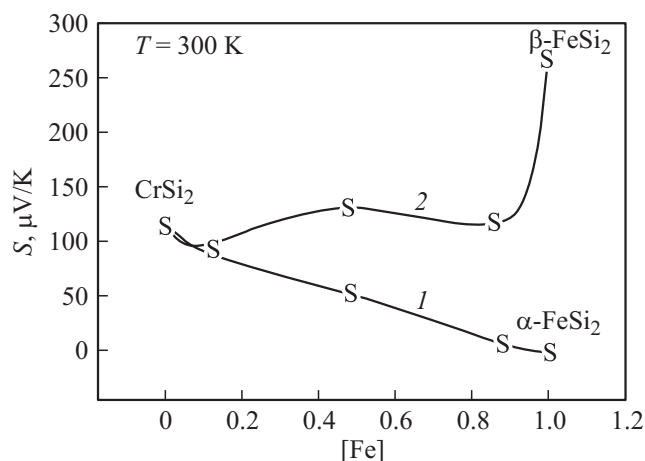


Рис. 1. Термоэдс образцов  $\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{Si}_2$  ( $x = 0-1$ ,  $y = 1-0$ ) с разориентированной блочной микроструктурой: 1 — до отжига, 2 — после отжига.

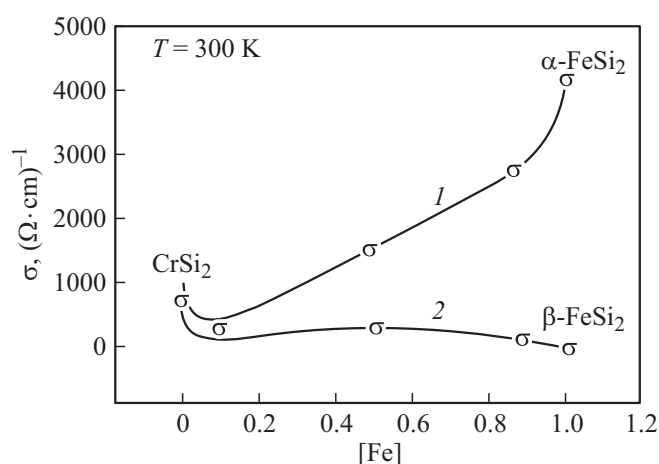


Рис. 2. Электропроводность образцов  $\text{Cr}_x\text{Fe}_y\text{Si}_2$  ( $x = 0-1$ ,  $y = 1-0$ ) с разориентированной блочной микроструктурой: 1 — до отжига, 2 — после отжига.

Был синтезирован ряд составов ( $\text{CrSi}_2$ ,  $\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_2$ ,  $\text{Cr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Si}_2$ ,  $\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_2$ ,  $\text{FeSi}_2$ ). Длительность кристаллизации  $\tau = 6$  h. После синтеза образцы отжигались ( $T = 1173$  K,  $\tau = 72$  h). На рис. 1, 2 показано, как меняются термоэдс и электропроводность материала при изменении концентрации Cr и Fe.

Для подробных исследований был выбран состав  $\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_2$ . Показано, что методом направленной кристаллизации возможно получение материала, в объеме которого чередуются слои  $\text{CrSi}_2$  и  $\text{FeSi}_2$  (рис. 3). Толщина слоев  $0.1-0.5 \mu\text{m}$ . По данным рентгеновского фазового анализа до отжига материал состоит из слоев  $\text{CrSi}_2$  и  $\alpha\text{-FeSi}_2$ , после отжига —  $\text{CrSi}_2$  и  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Параметры решетки фаз соответствуют известным из литературы.

Температурные зависимости электропроводности и термоэдс данного состава до и после отжига (рис. 4, *a-d*) свидетельствуют о высокой анизотропии, которая задается слоистой микроструктурой [6].

Экспериментально показано, что получение слоистых структур с различной толщиной „пластин“  $\text{CrSi}_2$  и  $\text{FeSi}_2$  возможно во всем диапазоне рассмотренных составов.

Как видно из рис. 4, двухфазная система в  $\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_2$  обладает высокой термоэдс, но низкой электропроводностью. Одним из способов повышения электропроводности является легирование. Выше говорилось о том, что в образцах  $\text{CrSi}_2$ , полученных при длительной кристаллизации в алундовых тиглях ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при температуре  $1673$  K, была обнаружена примесь алюминия [4]. По-видимому, при таких условиях синтеза возможно взаимодействие расплава со стенками тигля и легирование  $\text{CrSi}_2$  алюминием. Для того чтобы исследовать влияние алюминия на свойства  $\text{CrSi}_2$  и  $\text{FeSi}_2$ , был синтезирован ряд составов  $\text{CrSi}_{(2-x)}\text{Al}_x$  и  $\text{FeSi}_{(2-x)}\text{Al}_x$ , ( $x = 0.01-0.4$ ).

После синтеза образцы  $\text{CrSi}_{(2-x)}\text{Al}_x$  измельчались и брикетировались методом горячего прессования. На рис. 5–9 показано, как меняется электропроводность, термоэдс и фактор мощности при замещении кремния на алюминий в  $\text{CrSi}_{(2-x)}\text{Al}_x$ . Алюминий сильно увеличивает электропроводность материала даже в условиях быстрой кристаллизации  $\text{CrSi}_2$ . Максимальный фактор мощности при комнатной температуре соответствует составам, близким к  $\text{CrSi}_{1.9}\text{Al}_{0.1}$  (рис. 9, *a*). Исследования температурных зависимостей при термоциклировании в интервале  $300-800$  K также показывают высокие параметры для этого состава (рис. 6, 7).

На рис. 8, 9, *a* показано, как влияет замещение кремния на алюминий в образцах  $\text{FeSi}_{(2-x)}\text{Al}_x$ . Для измерений использовались отожженные ( $T = 1173$  K,  $\tau = 312$  h) образцы с разориентированной блочной микроструктурой. Максимум фактора мощности при комнатной температуре соответствует составам вблизи  $\text{FeSi}_{1.99}\text{Al}_{0.01}$ .

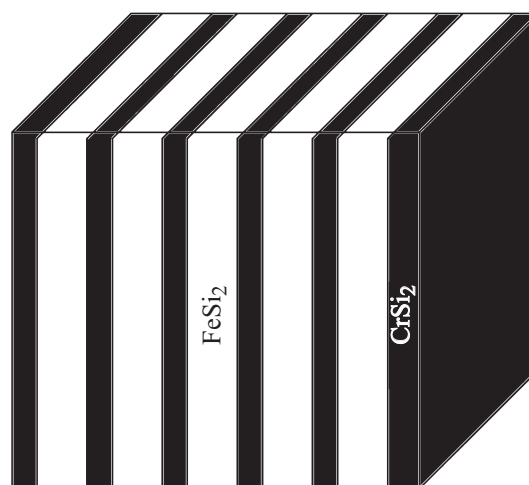
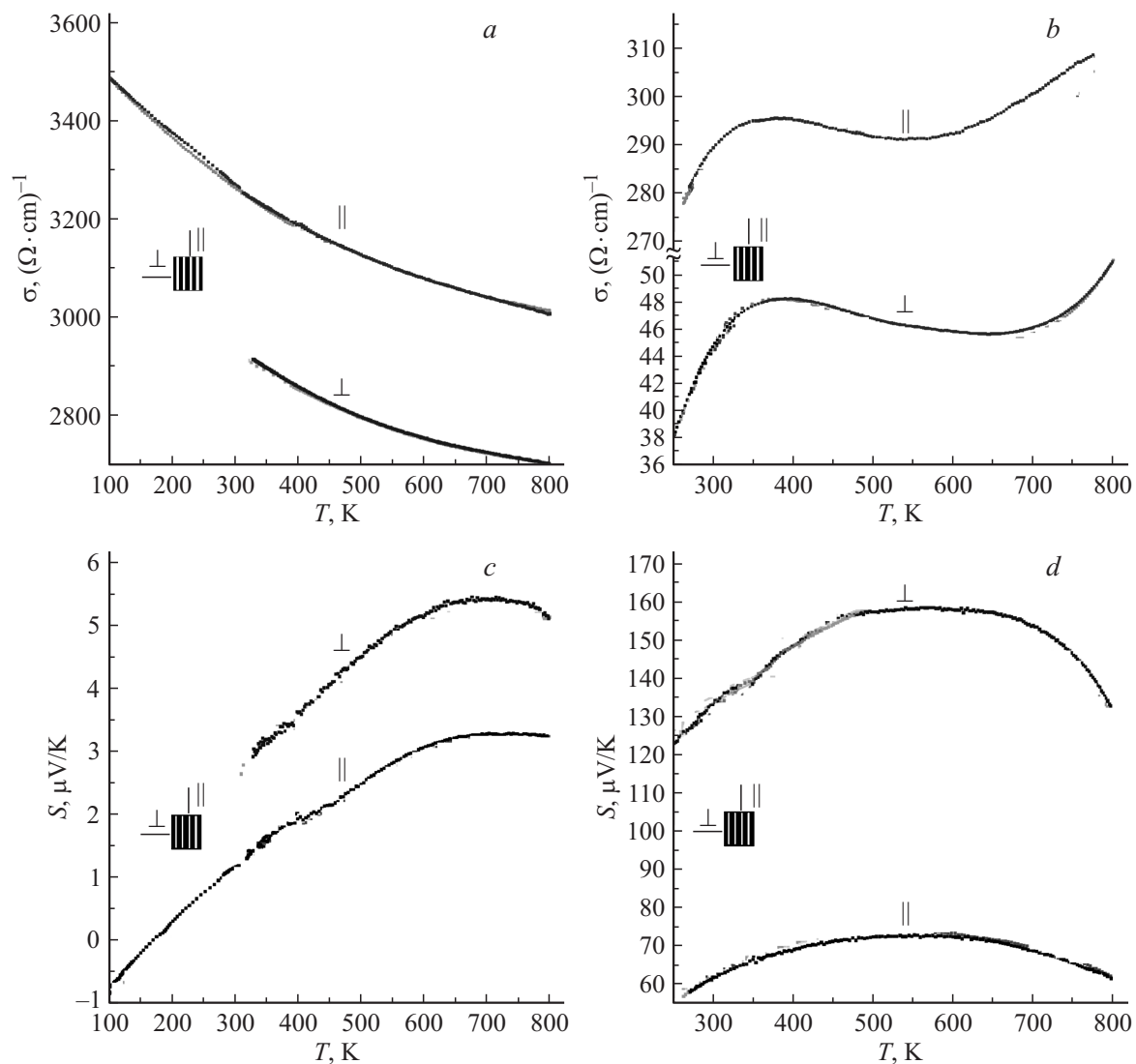


Рис. 3. Схема периодического чередования слоев  $\text{CrSi}_2$  и  $\alpha$ -,  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  в объеме образца  $\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_2$ .



**Рис. 4.** Температурные зависимости электропроводности и термоЭДС  $\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_2$ , полученного направленной кристаллизацией: *a, c* — до отжига, *b, d* — после отжига.

Полученные результаты были использованы при исследовании двухфазной системы  $\text{CrSi}_2$ – $\beta$ - $\text{FeSi}_2$ , легированной алюминием. Исследовалась область составов от  $\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x$  до  $\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x$  ( $x = 0.01$ – $0.4$ ). На рис. 9, *b* показано, как меняется фактор мощности в этих материалах при различных соотношениях компонентов. Данные приводятся для отожженных образцов с разориентированной блочной микроструктурой ( $T = 1123$  К,  $\tau = 312$  h). Для таких „изотропных“ образцов наибольший фактор мощности соответствует составам в области  $\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_{1.99}\text{Al}_{0.01}$ .

Слоистые материалы, рассматриваемые в настоящей работе, могут применяться, например, в искусственно анизотропных датчиках тепловых потоков [7–9]. В таких датчиках обычно поток тепла идет вдоль одной из осей ( $y$ , рис. 10), а напряжение снимается вдоль другой ( $x$ ). Чувствительность таких датчиков определяется выраже-

нием

$$W = \frac{\alpha_{xy}}{K_{yy}}, \quad (1)$$

где  $\alpha_{xy}$  и  $K_{yy}$  — эффективные коэффициенты термоЭДС и теплопроводности, которые зависят от кинетических коэффициентов в слоях, от угла наклона слоев  $\phi$  и отношения толщин слоев  $n = d_2/d_1$ . Оптимизация чувствительности по углу наклона слоев и отношению их толщин была проведена в [8], где было показано, что оптимальный угол наклона определяется как

$$\text{tg}^2 \phi_0 = \frac{(n + \kappa^*)(1 + n\kappa^*)(1 + Z_{12}^0 T)}{(1 + n)^2 \kappa^*}, \quad (2)$$

где  $\kappa^* = \kappa_2/\kappa_1$ , а  $Z_{12}^0 T$  — добротность продольного термоэлемента, составленного из материалов слоев, включенных в направлении оси  $y_0$ , которая обычно много меньше единицы. Оптимальная чувствительность

тогда равна

$$W_{opt} = \frac{\alpha_1}{2\kappa_1} \frac{(\alpha^* - 1)(\kappa^* - \rho^*)}{\sqrt{\kappa^*}} \times \sqrt{\frac{n^2}{(1 + Z_{12}^0 T)(n + \kappa^*)(1 + n\kappa^*)(n + \rho^*)^2}}, \quad (3)$$

где  $\alpha^* = \alpha_2/\alpha_1$ ,  $\rho^* = \sigma_1/\sigma_2$ . Оптимизация чувствительности по отношению толщин слоев дает кубическое уравнение для  $n$ , которое легче всего решать в каждом конкретном случае. В данном случае теплопроводности  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> [10] и CrSi<sub>2</sub> [11] оказываются примерно одинаковыми и равными 10–12 W/m·K. В результате получается, что отношение теплопроводностей в материалах слоев близко к единице, а оптимальный угол примерно равен  $\phi_0 \approx 45^\circ$ , что удобно для практической реализации. Оптимизация по отношению толщин слоев при условии  $\kappa^* \approx 1$  дает простой ответ  $n_0 = \sqrt{\rho^*}$ . Используя

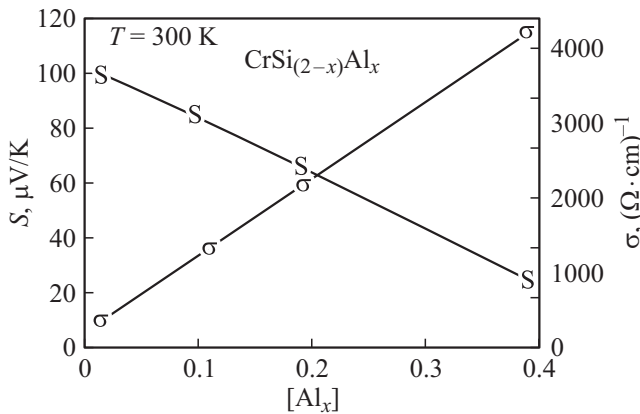


Рис. 5. Электропроводность и термоЭДС прессованных, отожженных ( $T = 1223$  K,  $\tau = 144$  h) образцов  $\text{CrSi}_{(2-x)}\text{Al}_x$  ( $x = 0.01-0.4$ ).

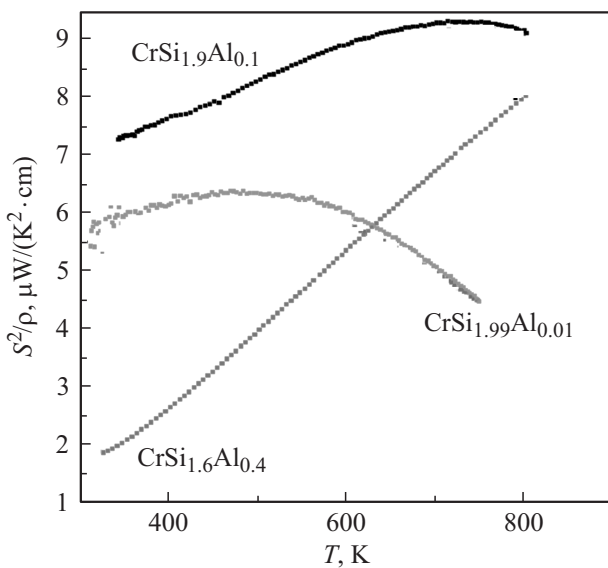


Рис. 6. Температурная зависимость фактора мощности прессованных не отожженных образцов  $\text{CrSi}_{(2-x)}\text{Al}_x$  ( $x = 0.01-0.4$ ).

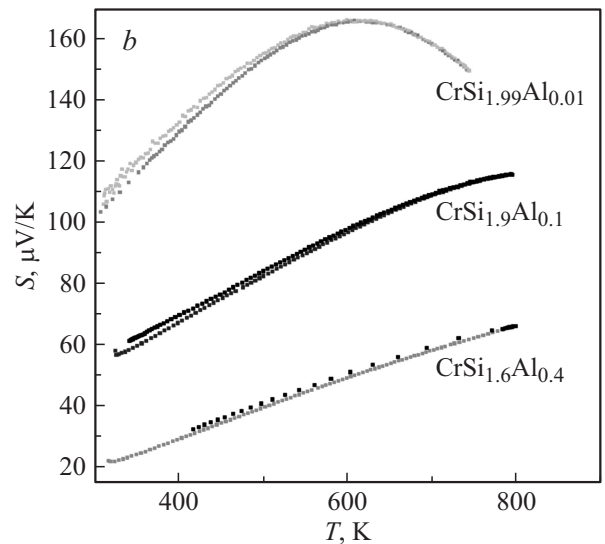
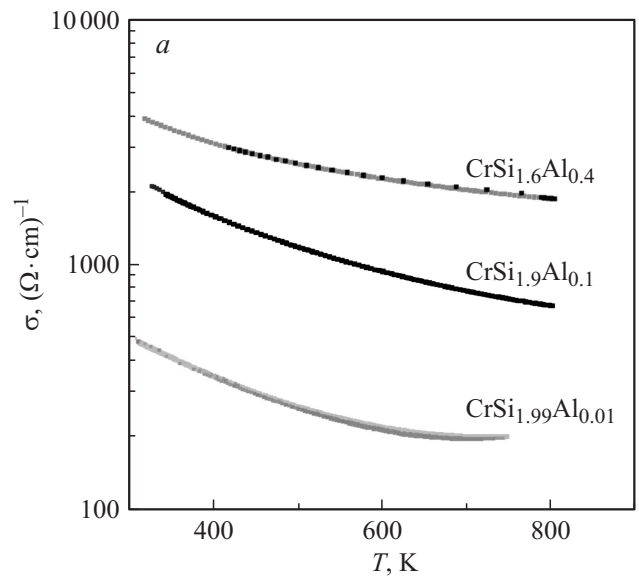


Рис. 7. Температурные зависимости электропроводности (a) и термоЭДС (b) прессованных не отожженных образцов  $\text{CrSi}_{(2-x)}\text{Al}_x$  ( $x = 0.01-0.4$ ).

данные таблицы, получим  $\alpha^* = 0.17$ ,  $\rho^* = 3.3 \cdot 10^{-5}$  и оптимальная чувствительность составит примерно  $W_{opt} = 0.8\alpha_1/2\kappa_1 \approx 13.8 \mu\text{V} \cdot \text{m}/\text{W}$  при  $\phi_0 = 45^\circ$  и  $n_0 = 0.0057$ . Оптимальная величина отношения толщин слоев мала, однако, как видно из рис. 11, чувствительность не сильно снижается при изменении  $n$  вблизи максимума.

Интересно также проследить, как меняется величина чувствительности в зависимости от свойств материалов слоев. Для нелегированных образцов  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>–CrSi<sub>2</sub> и  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>–CrSi<sub>2</sub> данные по термоЭДС и электропроводности приведены на рис. 4. Используем для оценки анизотропной чувствительности при комнатной температуре приведенные выше значения теплопроводностей порядка 11 W/m·K. Тогда оптимизированные по углу

наклона слоев чувствительности будут невелики и равны соответственно 0.07 и 3.23  $\mu\text{V} \cdot \text{m}/\text{W}$ . Эти значения

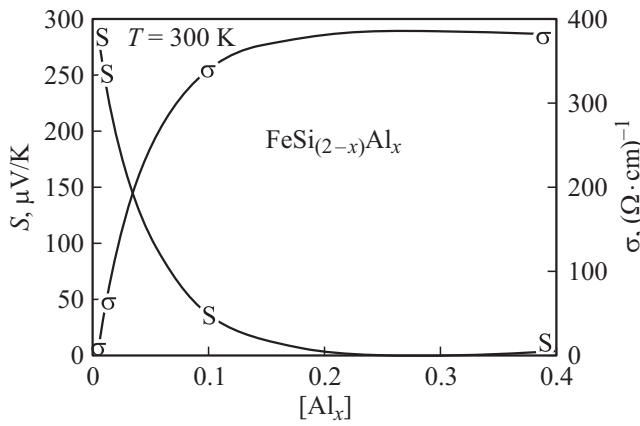


Рис. 8. Электропроводность и термоЭДС отожженных ( $T = 1173 \text{ K}$ ,  $\tau = 312 \text{ h}$ ) образцов  $\text{FeSi}_{(2-x)}\text{Al}_x$ .

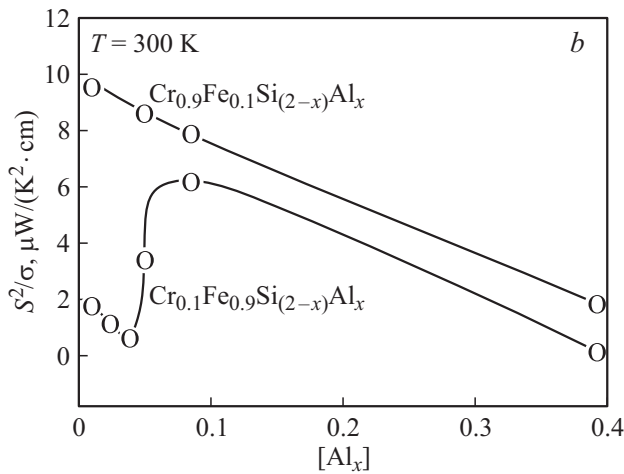
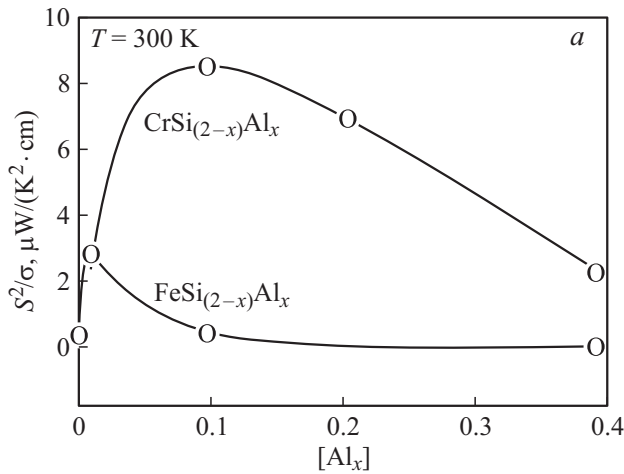


Рис. 9. *a* — фактор мощности отожженных прессованных образцов  $a\text{-CrSi}_{(2-x)}\text{Al}_x$  и отожженных образцов  $\text{FeSi}_{(2-x)}\text{Al}_x$  с разориентированной блочной микроструктурой, *b* — фактор мощности отожженных образцов  $\text{Cr}_{0.1}\text{Fe}_{0.9}\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x$  и  $\text{Cr}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{Si}_{(2-x)}\text{Al}_x$  с разориентированной блочной микроструктурой.

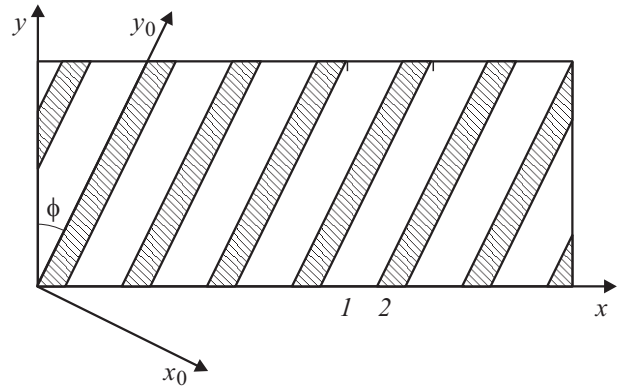


Рис. 10. Искусственно анизотропный датчик тепловых потоков. Главные оси слоистой среды  $x_0$ – $y_0$  составляют угол  $\phi$  с осями образца  $x$ – $y$ .

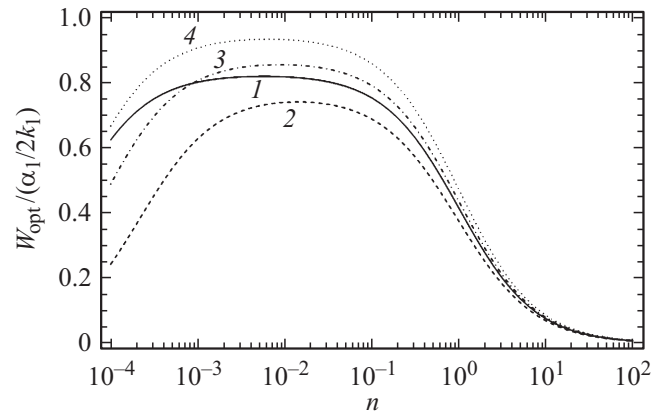


Рис. 11. Зависимость чувствительности, оптимизированной по углу  $\phi$ , от отношения толщин слоев для слоистого датчика, в котором первый слой состоит из  $\beta\text{-FeSi}_2$ , а второй — из:  $\text{CrSi}_2$  (1),  $\text{CrSi}_{1.99}\text{Al}_{0.01}$  (2),  $\text{CrSi}_{1.9}\text{Al}_{0.1}$  (3),  $\text{CrSi}_{1.6}\text{Al}_{0.4}$  (4).

можно значительно улучшить с помощью легирования материалов слоев. На рис. 11 приведены кривые для чувствительности слоистого датчика, в котором первый слой состоит из  $\beta\text{-FeSi}_2$ , а второй — из  $\text{CrSi}_{2-x}\text{Al}_x$ . Данные по электропроводности и термоЭДС для этого случая приведены на рис. 7, а теплопроводности равны 8.0, 11.6 и 10.2  $\text{W}/\text{m} \cdot \text{K}$  для  $x = 0.01, 0.1$  и 0.4 соответственно. Максимальные значения чувствительности в этом случае по абсолютной величине составляют 13–16  $\mu\text{V} \cdot \text{m}/\text{W}$ , что заметно выше, чем для нелегированных образцов. Сравнение трех образцов с различным содержанием алюминия в  $\text{CrSi}_{2-x}\text{Al}_x$  (рис. 7) показало, что с увеличением его концентрации растет электропроводность и снижается коэффициент термоЭДС. Это приводит к увеличению чувствительности с ростом содержания Al за счет уменьшения  $\alpha_2$ , поскольку  $W \sim |\alpha_1 - \alpha_2|$ . И хотя оптимальное значение  $n$  при этом уменьшается из-за снижения  $\rho_2$  в целом чувствительность растет с увеличением электропроводности второго слоя.

Таким образом, на базе двухфазной системы  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>–CrSi<sub>2</sub> открывается возможность для создания широкого класса высокотемпературных термоэлектриков с высокой анизотропией термоэлектрических свойств, например, для создания слоистых искусственно анизотропных датчиков тепловых потоков. Оценки максимальной чувствительности показали, что она может достигать  $13\text{--}16\ \mu\text{V} \cdot \text{m/W}$ . Оптимальный угол наклона слоев составляет около  $45^\circ$ , что связано с близкими значениями их теплопроводностей и удобно для изготовления датчиков. В перспективе легирование каждой из фаз (CrSi<sub>2</sub> и  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>) не только алюминием, но и другими элементами позволит получать материалы *n*- и *p*-типа в объеме одного образца. Это даст возможность увеличить чувствительность датчиков за счет увеличения разности термоЭДС слоев.

Авторы благодарны д.ф.м.н. А.Т. Буркову за участие в работе.

## Список литературы

- [1] Соломкин Ф.Ю., Самунин А.Ю., Картенко Н.Ф., Колоцова А.С. Термоэлектрики и их применение, Доклады IX Межгосударственного семинара (ноябрь 2004 г.). СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. С. 260–263.
- [2] Картенко Н.Ф., Щеглов М.П., Соломкин Ф.Ю., Ефимов А.Н. Термоэлектрики и их применение, Доклады VIII Межгосударственного семинара (ноябрь 2002). СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. С. 211–214.
- [3] Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Новиков С.В., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н. // ЖТФ. 2013, Т. 83. Вып. 2. С. 141–145.
- [4] Соломкин Ф.Ю., Суворова Е.И., Зайцев В.К., Новиков С.В., Бурков А.Т., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 147–149.
- [5] Дубровская Л.Б., Гельд П.В. // Журнал Неорган. Химии. 1962. Т. 7. Вып. 1. С. 145–150.
- [6] Соломкин Ф.Ю., Бурков А.Т., Новиков С.В., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н. Термоэлектрики и их применения, Доклады XIII Межгосударственного семинара (ноябрь 2012 г.). СПб.: ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН. С. 272–277.
- [7] Бабин В.П., Гудкин Т.С., Дашевский З.М., Дудкин Л.Д., Иорданишвили Е.К., Кайданов В.И., Коломоец Н.В., Нарва О.М., Стильбанс Л.С. // ФТП. 1974. Т. 8. С. 748.
- [8] Геращенко О.А., Иорданишвили Е.К., Гудкин Т.С., Фискин Е.Э., Погурская Ж.Л. // ИФЖ. 1978. Т. 35. С. 229.
- [9] Снарский А.А., Томчук П.М. // УФЖ. 1987. Т. 32. С. 66.
- [10] Waldecker G., Meinhold H., Birkholz U. // Phys. Stat. Sol. (a). 1973. Vol. 15. P. 143.
- [11] Воронов Б.К., Дудкин Л.Д., Трусова Н.Н. Химическая связь в полупроводниках. Минск: Наука и техника. 1969. 291 с.