

## Микроструктура и фазовый состав сплава дисилицидов железа и хрома

© Е.И. Суворова<sup>1</sup>, Ф.Ю. Соломкин<sup>2</sup>, Н.А. Архарова<sup>1</sup>, Н.В. Шаренкова<sup>2</sup>, Г.Н. Исаченко<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Федеральный научно-исследовательский центр „Кристаллография и фотоника“  
Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова Российской академии наук,  
119333 Москва, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 20 октября 2021 г.

В окончательной редакции 25 октября 2021 г.

Принята к публикации 25 октября 2021 г.

Методами сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, электронной дифракции и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии исследован фазовый состав, микроструктура и границы раздела фаз неупорядоченного сплава  $\text{CrSi}_2\text{--FeSi}_2$ , полученного при спонтанной кристаллизации (до и после отжига). Неотожженные образцы имели в своем составе фазы  $\text{CrSi}_2$  с гексагональной структурой  $P6_422$  и  $\text{FeSi}_2$  с тетрагональной структурой  $P4/mmm$ . В результате отжига произошло фазовое превращение тетрагонального  $\text{FeSi}_2$  в ромбическую модификацию *Cmca*. Внутри областей ромбического  $\text{FeSi}_2$  наблюдали выделения кубического моносилцида железа  $\text{FeSi}$  с пространственной группой  $P213$ , нанопреципитатов кремния и силцида кремния  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  с тетрагональной структурой  $I4/mcm$ . Для фаз (ди)силцидов железа во всех образцах характерно наличие примесных межузельных атомов Cr до 2.0 ат%. Структура фазы дисилицида хрома  $\text{CrSi}_2$  до и после отжига не изменяется, концентрация примесных атомов железа составляет  $\sim 0.7$  ат%. Установлены ориентационные соотношения между кристаллическими решетками фаз и вычислены деформации из-за несоответствия кристаллических решеток.

**Ключевые слова:** дисилицид хрома, дисилицид железа, граница раздела фаз, просвечивающая электронная микроскопия, рентгеновская энергодисперсионная спектроскопия.

DOI: 10.21883/FTP.2022.02.51960.33

### 1. Введение

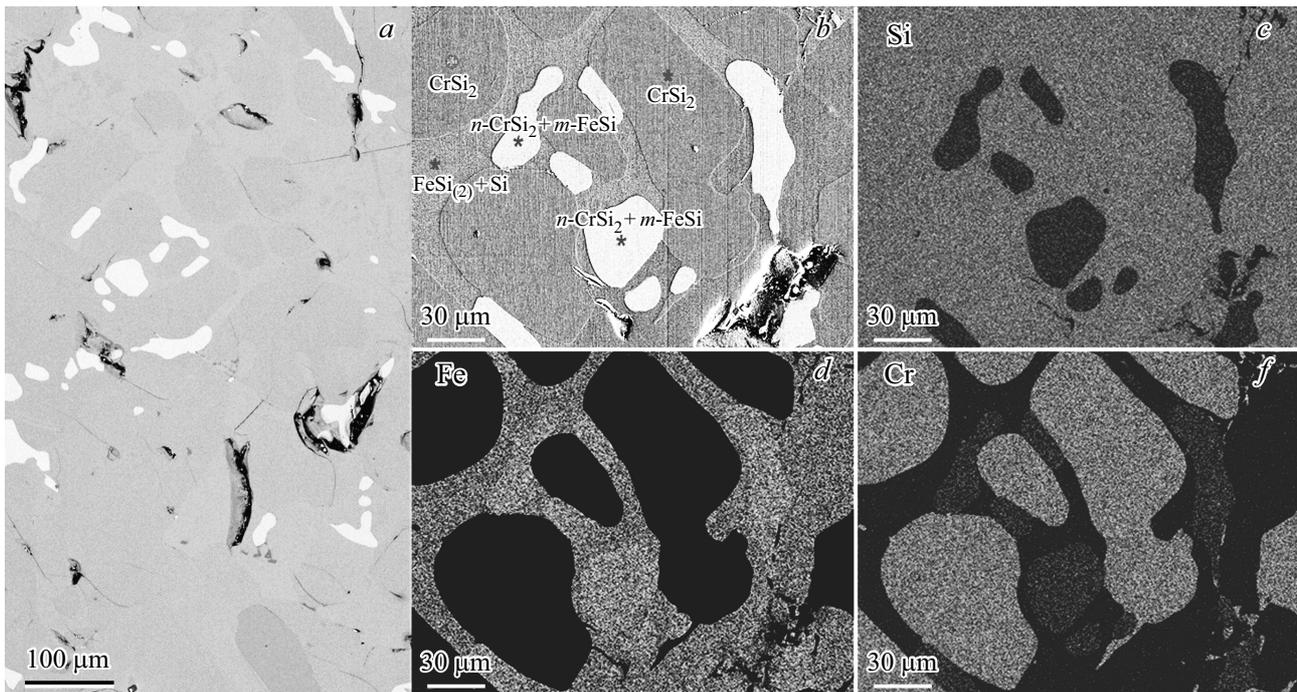
Термоэлектрики на базе силцидов  $3d$  переходных металлов представляют интерес для производства термоэлектродвигателей и сенсорных устройств благодаря их химической и механической стойкости в окислительной среде при высоких температурах, их совместимости с кремниевой технологией, возможностью выбора среди них материалов  $n$ - и  $p$ -типа проводимости. Особый интерес при создании термоэлектрических преобразователей представляет синтез анизотропных многофазных материалов. Границы раздела фаз являются полноправной третьей фазой со своими структурой и свойствами и, в зависимости от соотношения размерных параметров микроструктуры, могут играть решающую роль в физических свойствах.

В работе [1] была показана принципиальная возможность создания механически прочного материала на базе среднетемпературных термоэлектриков  $\text{CrSi}_2$  и  $\text{FeSi}_2$  с высокой анизотропией термоэлектрических параметров. При направленной кристаллизации наблюдалось образование слоистой микроструктуры с периодическим повторением слоев  $\text{CrSi}_2$  и  $\text{FeSi}_2$ .  $\text{CrSi}_2$  — нетоксичный термоэлектрик с проводимостью  $p$ -типа и шириной запрещенной зоны 0.35 эВ обладает значительным фактором мощности с максимумом  $45 \text{ мкВт}/(\text{K}^2 \cdot \text{см})$  при

$T = 600 \text{ K}$ , способен работать в агрессивных средах без специальной защиты. Текстурированный  $\text{CrSi}_2$  может использоваться для создания анизотропных термоэлектрических генераторов, работающих в широком интервале температур (200–1000 K) [2]. Материал имеет широкую область гомогенности, поэтому термоэлектрические свойства образцов сильно зависят от условий синтеза, и стехиометрии [3].

Дисилицид железа  $\text{FeSi}_2$ , так же как и  $\text{CrSi}_2$ , является нетоксичным термоэлектрическим материалом, способным работать в агрессивных средах без специальной защиты.  $\text{FeSi}_2$  образует кристаллы двух модификаций: высокотемпературной фазы  $\alpha\text{-FeSi}_2$  с тетрагональной структурой и металлическим типом проводимости, и низкотемпературной фазы  $\beta\text{-FeSi}_2$  с ромбической структурой — полупроводник с шириной запрещенной зоны 0.85 эВ [4]. При отжиге  $\alpha\text{-FeSi}_2$  при температуре, соответствующей твердотельному фазовому переходу (1070–1170 K), происходит полиморфное превращение в фазу  $\beta\text{-FeSi}_2$ . Поэтапный отжиг  $\alpha\text{-FeSi}_2$  приводит к постепенному переходу от полуметалла к полупроводнику  $\beta\text{-FeSi}_2$ , без механического разрушения образцов [5].

В случае длительной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) в температурной зоне, соответствующей твердотельному фазовому переходу, происходит отжиг изначально кристаллизовавшейся высокотемпера-



**Рис. 1.** СЭМ-изображение (обзорное) неупорядоченного сплава  $\text{CrSi}_2$  —  $\text{FeSi}_x$  (a), распределение фаз (b) и соответствующее распределение элементов Si, Fe и Cr по данным ЭДС (c, d, f).

турной фазы с превращением ее в  $\beta\text{-FeSi}_2$  [6]. Известно, что при длительной направленной кристаллизации за счет разных коэффициентов диффузии компонентов расплава, находящегося в температурном градиенте, происходит их разгонка по объему слитка. Поэтому в данной работе для выяснения фазового состава, дефектных состояний и состояния границ раздела фаз после синтеза использовалась спонтанная кристаллизация.

## 2. Материалы и методы исследования

Синтез образцов проводился в вакууме, прямым сплавлением мелкодисперсных компонент Cr, Fe и Si, взятых в соотношении, соответствующем стехиометрии  $\text{CrFeSi}_4$ , при  $T = 1723$  К. После спонтанной кристаллизации образцы отжигали на воздухе при  $T = 1073$  К в течение 72 ч.

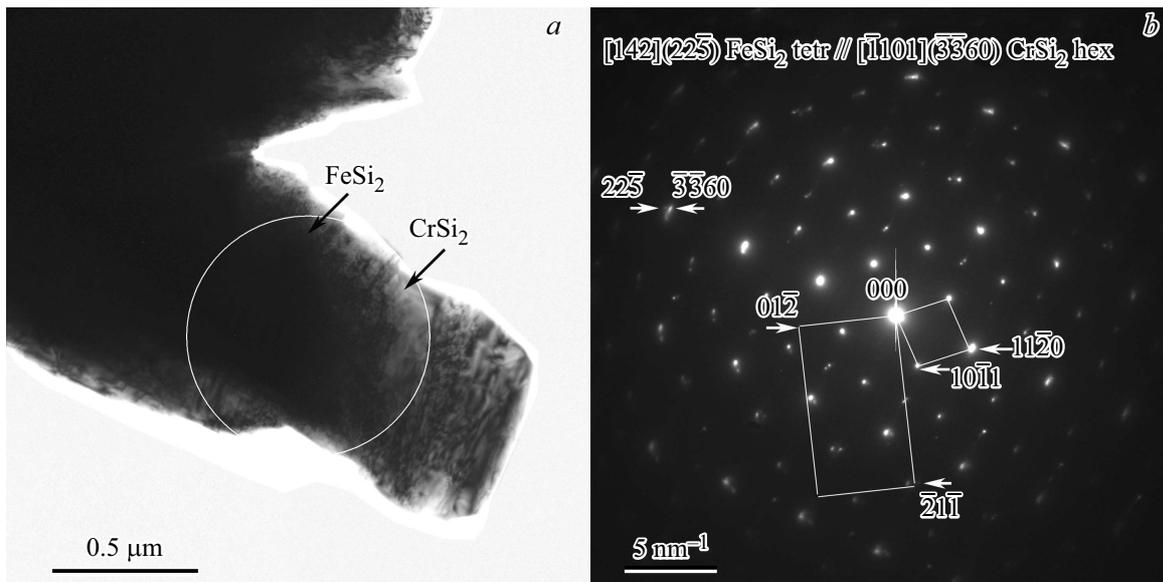
Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), электронной дифракции (ЭД) и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) исследованы химический и фазовый состав образцов до и после отжига в тонких частицах, полученных скалыванием массивных образцов. СЭМ (FEI Scios с ускоряющими напряжениями в интервале 5–15 кэВ) использовалась для получения обзорных изображений с распределением зерен различных фаз. ПЭМ, ЭДС и электронографическое исследование на микро- и наноуровне проводились в микроскопе Tescan Osiris с ускоряющим

напряжением 200 кВ. Обработка и интерпретация полученных данных проводилась с помощью программ Gatan Digital Micrograph (GATAN), JEMS [7], ESPRIT (Bruker). СЭМ-изображения и ЭДС предоставляют возможность оценить размеры и форму зерен, распределение элементов и фаз в образцах (рис. 1).

## 3. Результаты исследования микроструктуры

Материал отожженных и неотожженных образцов состоит из смеси случайно распределенных зерен фаз силицидов Cr и Fe. Светлые зерна на рис. 1 соответствуют фазам с большим средним атомным номером. Например, зерна (ди)силицида железа или комбинация силицида железа и примеси хрома будут всегда светлее по сравнению с зернами чистого  $\text{CrSi}_2$  (средний атомный номер 36) или комбинация  $\text{FeSi}_2$  и нановыделения Si (средний атомный номер 32).

Анализ ПЭМ-изображений и картин электронной дифракции показал, что  $\text{CrSi}_2$  с гексагональной структурой  $P6_422$  [8] образуется в синтезированных образцах до их отжига и не меняет своей структуры после отжига (рис. 2). Количественный ЭДС-анализ неотожженных образцов показал, что в зернах  $\text{CrSi}_2$  может содержаться не более 0.7 ат% Fe, а в решетке тетрагональной фазы  $\alpha\text{-FeSi}_2$  до 2 ат% Cr. Тетрагональный  $\alpha\text{-FeSi}_2$  со структурой  $P4/mmm$  [9] после отжига превращается в фазу  $\beta\text{-FeSi}_2$  с ромбической структурой  $Cmca$  [10]. Кроме то-



**Рис. 2.** ПЭМ-изображение (a) и картина электронной дифракции (b) с выделенными ячейками от CrSi<sub>2</sub> и FeSi<sub>2</sub> и ориентационными соотношениями.

го, внутри зерен β-FeSi<sub>2</sub> наблюдали выделение нанокристаллов Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> с тетрагональной решеткой и вытянутых нанопреципитатов Si, в то время как зерна CrSi<sub>2</sub> не содержат примеси железа или выделений кремния. Были выявлены тонкие слои FeSi с кубической структурой P213 [11], граничащие с CrSi<sub>2</sub>. В таблице перечислены фазы силицидов в неупорядоченных сплавах CrSi<sub>2</sub>–FeSi<sub>2</sub> до и после отжига.

Анализ картин электронной дифракции позволил определить несколько ориентационных соотношений для обоих типов образцов сплава. Обычной практикой является выражение ориентационных соотношений через плоскость и направление в одной фазе (преципитате), которые параллельны плоскости и направлению в другой фазе (матрице), для чего образец в электронном микроскопе наклоняется для получения дифракционной картины, в которой оси зоны (направления к плоскости картины) от обеих фаз совпадают. С помощью ориентационных соотношений можно оценить несоответствия между кристаллическими решетками и возможные деформации, а также степень когерентности межфазной границы.

На рис. 2 представлено ПЭМ-изображение от неотожженного образца (рис. 2, a) с соответствующей электронной дифракцией (рис. 2, b), на которой присутствуют рефлексы от гексагонального CrSi<sub>2</sub> и тетрагонального FeSi<sub>2</sub>. Между двумя фазами на экспериментальных электронограммах были выявлены следующие ориентационные соотношения:

- [142](225) FeSi<sub>2</sub> тетр // [1101] (3360) CrSi<sub>2</sub> гекс.
- [881](110) FeSi<sub>2</sub> тетр // [1120](2200) CrSi<sub>2</sub> гекс.

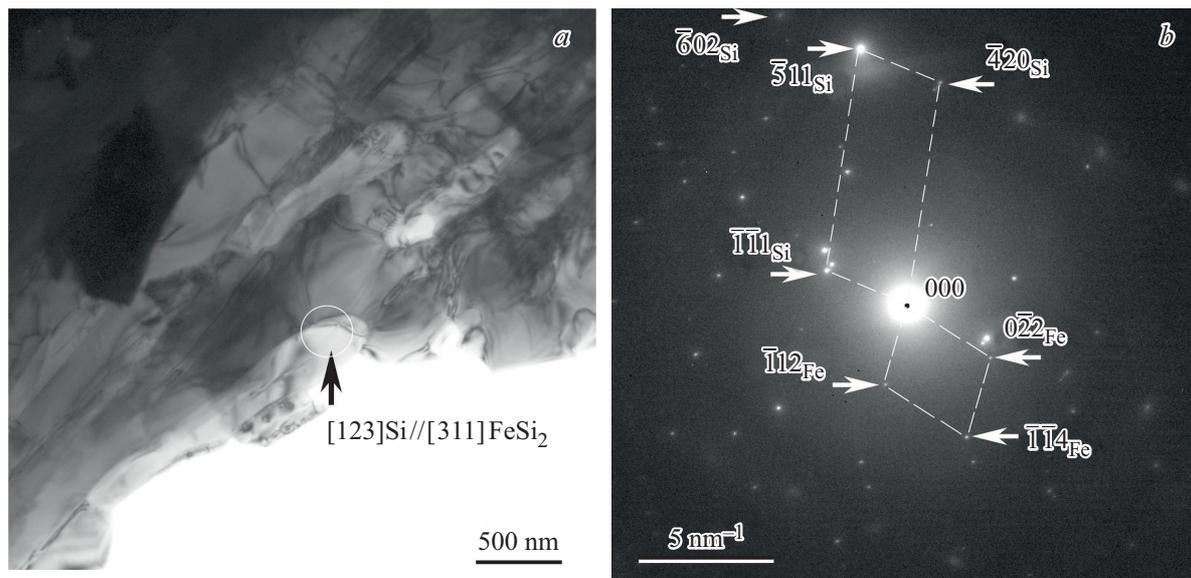
Несоответствие δ между решетками, рассчитанное по формуле

$$\delta = \frac{2(d_{Fe} - d_{Cr})}{d_{Fe} + d_{Cr}},$$

где d<sub>Fe</sub> и d<sub>Cr</sub> — межплоскостные расстояния, от соответствующих плоскостей двух фаз силицидов Fe и Cr (d<sub>22-5</sub> FeSi<sub>2</sub> тетр = 0.0696 нм, d<sub>3-360</sub> CrSi<sub>2</sub> гекс = 0.0738 нм, d<sub>1-10</sub> FeSi<sub>2</sub> тетр = 0.1906 нм, d<sub>2-200</sub> CrSi<sub>2</sub> гекс = 0.1107 нм) составляло ~ 6% для первого соотношения и 0.5% — для второго.

Фазовый состав неупорядоченного сплава CrSi<sub>2</sub>–FeSi<sub>2</sub> до и после отжига

Фазы	До отжига		После отжига	
	Фаза	Пространственная группа	Фаза	Пространственная группа
Силицид Fe	FeSi <sub>2</sub> тетр	P4/mmm	FeSi <sub>2</sub> ромб	Cmca
Силицид Cr	CrSi <sub>2</sub> гекс	P6 <sub>4</sub> 22	FeSi куб	P213
Кремний	Не выявлен		CrSi <sub>2</sub> гекс	P6 <sub>4</sub> 22
			Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub> тетр	I4/mcm
			Si куб	Fd-3m



**Рис. 3.** ПЭМ-изображение зерна  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> с нановыделениями Si (а), картина электронной дифракции (б) с рефлексами от  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> и Si, полученная от области, выделенной кругом на ПЭМ-изображении.

Для отожженных образцов установлены следующие ориентационные соотношения и несоответствия  $\delta \approx 1\%$  между решетками CrSi<sub>2</sub> гекс и FeSi<sub>2</sub> ромб ( $d_{6-33-3}$  CrSi<sub>2</sub> гекс = 0.0697,  $d_{0-88}$  FeSi<sub>2</sub> ромб = 0.0691 нм):

- [1 13  $\bar{1}4$  3]( $\bar{6}3\bar{3}3$ ) CrSi<sub>2</sub> гекс // [311] (0 $\bar{8}8$ )FeSi<sub>2</sub> ромб.

Как уже было сказано выше, в образцах после отжига наблюдали выделения кубического моносилцида железа FeSi в зернах гексагонального CrSi<sub>2</sub> в виде тонких стержней шириной  $\sim 50$  нм. Нанопреципитаты тетрагональной фазы Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> [12] и кубического Si [13] (рис. 3) были выявлены в матричных зернах ромбического FeSi<sub>2</sub>. Ориентационные соотношения между матричными зернами CrSi<sub>2</sub> и FeSi<sub>2</sub> и нановыделениями вторичных фаз после отжига представлены далее:

- [12 $\bar{3}0$ ](0003) CrSi<sub>2</sub> гекс // [120]( $\bar{2}10$ )FeSi куб,  $\delta \approx 8\%$ .
- [112]( $\bar{1}53$ ) FeSi<sub>2</sub> ромб // [379](223)Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> тетр,  $\delta \approx 0.4\%$ .
- [311]( $\bar{2}28$ ) FeSi<sub>2</sub> ромб // [123](60 $\bar{2}$ )Si куб,  $\delta \approx 8\%$ .

Для определения несоответствия между кристаллическими решетками фаз взяты следующие межплоскостные расстояния:  $d_{0003}$  CrSi<sub>2</sub> гекс = 0.2123 нм,  $d_{-210}$  FeSi<sub>куб</sub> = 0.2035 нм,  $d_{-1-53}$  FeSi<sub>2</sub> ромб = 0.1326 нм,  $d_{233}$  Cr<sub>5</sub>Si<sub>3</sub> тетр = 0.1321 нм,  $d_{-2-28}$  FeSi<sub>2</sub> ромб = 0.0933,  $d_{60-2}$  Si<sub>куб</sub> = 0.0862 нм. Таким образом, все экспериментально наблюдаемые ориентационные соотношения свидетельствуют об образовании полукогерентных межфазных границ, при этом релаксация напряжений происходит с помощью дислокаций несоответствия. Очевидно, что возможны и другие ориентационные соотношения в

разных направлениях с другими численными несоответствиями.

Деформации несоответствия параметров решеток различных фаз в материалах, а также несоответствие их коэффициентов теплового расширения порождают механические напряжения, которые снимаются образованием дефектов, например, трещин и каверн, которые выявляются на полированной поверхности как отожженных, так и неотожженных образцов (рис. 1, а). Деформация, вызванная различиями при тепловом расширении, может быть представлена в виде

$$\delta_{\text{therm}} = \frac{d_1^{RT}(\alpha_1 - \alpha_2)\Delta T}{d_2^{RT}(1 + \alpha_2\Delta T)},$$

где  $d_1^{RT}$  и  $d_2^{RT}$  — соответствующие межплоскостные расстояния в решетках двух фаз при комнатной температуре,  $\Delta T$  — разница между температурой синтеза и комнатной температурой,  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — коэффициенты теплового расширения фаз двух соседних зерен.

Значения коэффициентов линейного термического расширения (средние с учетом анизотропии) для  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> находятся в интервале  $10.6-11.8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [14], а для CrSi<sub>2</sub> интервал значений составляет  $10.6-14.2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  [15] при температурах от комнатной до 1173 К. Вклад в появление деформаций решетки твердого раствора благодаря разности коэффициентов теплового расширения составляет  $\sim 0.5\%$ , в то время как несоответствие параметров решетки FeSi<sub>2</sub> и CrSi<sub>2</sub> в неотожженных образцах доходит до 6%, что является основной причиной напряжений, при релаксации которых образуются дефекты. После отжига твердого раствора происходит выделение еще нескольких фаз с 8-процентным несоответствием между

решетками матричных зерен и преципитатов, что также может приводить к напряжениям и в конечном итоге к появлению трещин в образцах.

#### 4. Заключение

1. Данные, полученные при исследовании микроструктуры и состава неупорядоченного сплава с изначально заложенной при синтезе стехиометрией  $\text{CrFeSi}_4$ , свидетельствуют о стабильности фазы  $\text{CrSi}_2$ , которая после отжига не содержит ни примесей железа, ни выделений кремния.

2. Тетрагональный  $\alpha\text{-FeSi}_2$  после отжига превращается в  $\beta\text{-FeSi}_2$  фазу с ромбической структурой, в которой наблюдается присутствие нанопреципитатов силицида  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  с тетрагональной решеткой и вытянутых преципитатов Si, что в случае направленной кристаллизации сплава может быть технологическим фактором для управления физическими свойствами композита.

3. Между кристаллическими решетками фаз в различных кристаллографических направлениях установлены численные ориентационные несоответствия. Релаксация деформаций, вызванных несоответствиями между решетками, может приводить к образованию дислокаций на границах раздела с последующим растрескиванием материала.

#### Финансирование работы

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Российской Федерации.

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### Список литературы

- [1] Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, С.В. Новиков, А.Ю. Самунин, Д.А. Пшеннай-Северин, Г.Н. Исаченко. *ЖТФ*, **84**, 106 (2014).
- [2] M.I. Fedorov, V.K. Zaitsev. *Handbook of Thermoelectric*, ed. by D.M. Rowe (N.Y., CRC press., 2006) p. 31-2.
- [3] Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, С.В. Новиков, Ю.А. Самунин, Г.Н. Исаченко. *ЖТФ*, **83** (2), 141 (2013).
- [4] U. Birkholz, E. Gross, U. Stohrer. *Handbook of Thermoelectrics*, ed. by D.M. Rowe (N.Y., CRC Press, 1995) p. 287.
- [5] Ф.Ю. Соломкин, Д.А. Пшеннай-Северин, А.Ю. Самунин, Г.Н. Исаченко. *Тез. докл. Межгос. конф. „Термоэлектрики и их применения — 2014“* (СПб., Россия, 2014) с. 407.
- [6] Ф.Ю. Соломкин, А.Ю. Самунин, Н.Ф. Каргенко, А.С. Колосова. *IX Межгос. сем. „Термоэлектрики и их применения — 2004“* (СПб., Россия, 2004) с. 260.

- [7] P. Stadelmann. 2017. JEMS, описание программы можно найти на <https://www.jems-swiss.ch/>
- [8] K.Tanaka, K. Nawata, M. Koiwa, M. Yamaguchi, H. Inui. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **646**, N 4.3.1 (2001).
- [9] B. Aronsson. *Acta Chem. Scand.*, **14**, 1414 (1960).
- [10] Y. Dusausoy, J. Protas. *Acta Cryst. B*, **27**, 1209 (1971).
- [11] L. Vocadlo, K.S. Knight, G.D. Price, I.G. Wood. *Phys. Chem. Miner.*, **29**, 132 (2002).
- [12] C.H. Dauben, D.H. Templeton, C.E. Myers. *J. Phys. Chem.*, **60**, 443 (1956).
- [13] W.L. Bond, W. Kaiser. *J. Phys. Chem. Sol.*, **16**, 44 (1960).
- [14] M. Imai, Y. Isoda, H. Udono. *Intermetallics*, **67**, 75 (2015).
- [15] Б.С. Рабинович, И.З. Радовский, П.В. Гельд. *Порошковая металлургия*, **7**, 879 (1968).

Редактор А.Н. Смирнов

#### Microstructure and phase composition of an alloy of iron and chrome disilicides

E.I. Suvorova<sup>1</sup>, F.Yu. Solomkin<sup>2</sup>, N.A. Arkharova<sup>1</sup>, N.V. Sharenkova<sup>2</sup>, G.N. Isachenko<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Shubnikov Institute of Crystallography, Federal Scientific Research Centre „Crystallography and Photonics“, Russian Academy of Sciences, 19333 Moscow, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The phase composition, microstructure, and interphase interfaces of the disordered  $\text{CrSi}_2\text{-FeSi}_2$  solid solution obtained by spontaneous crystallization (before and after annealing) have been investigated by scanning, transmission electron microscopy, electron diffraction, and X-ray energy dispersive spectrometry. The as-grown samples contained the phases of  $\text{CrSi}_2$  with the  $P6_422$  hexagonal structure and  $\text{FeSi}_2$  with the  $P4/mmm$  tetragonal structure. Annealing of the samples led to the phase transformation of tetragonal  $\text{FeSi}_2$  into the orthorhombic modification  $Cmca$ . Precipitates of cubic iron monosilicide  $\text{FeSi}$  with space group  $P213$ , nano-precipitates of Si and silicon silicide  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  with a tetragonal structure  $I4/mcm$  were observed inside the  $\text{FeSi}_2$  grains. Impurities of interstitial Cr atoms with a concentration up to 2.0 at% are found in iron (di)silicides grains in all samples. The structure of the  $\text{CrSi}_2$  phase remains unchanged after annealing; the concentration of impurity iron atoms is about 0.7 at%. Orientation relationships between the crystal lattices of the phases are established and strains due to the mismatch of the crystal lattices are determined.

Публикация материалов Конференция завершена.