

06;12

Влияние термообработки на структуру и термоэлектрические свойства CrSi_2

© Ф.Ю. Соломкин,¹ Е.И. Суворова,² В.К. Зайцев,¹ С.В. Новиков,¹ А.Т. Бурков,¹
А.Ю. Самунин,¹ Г.Н. Исаченко¹

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

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333 Москва, Россия
e-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 25 мая 2010 г.)

Исследованы текстурированные образцы CrSi_2 , полученные нагреванием мелкодисперсных исходных компонентов (Cr и Si). Использование смеси порошков (Cr и Si) позволило снизить температуру начала синтеза CrSi_2 на 100 К. Обнаружено влияние условий кристаллизации и последующего отжига на термоэлектрические свойства и стехиометрический состав образцов.

Силицид хрома (CrSi_2) является перспективным, не токсичным, относительно дешевым термоэлектрическим материалом, который способен работать в агрессивных средах без специальной защиты. Соединение имеет гексагональную кристаллическую структуру и обладает значительной анизотропией термоэлектрических параметров [1]. Полученный методом Чохральского материал характеризуется высокой стабильностью свойств. Монокристаллический и текстурированный CrSi_2 может использоваться как для изготовления высокочувствительных приемников излучений с малым уровнем шумов, так и для создания высоковольтных анизотропных термоэлектрических генераторов, работающих в широком интервале температур (200 – 1000 К).

Согласно диаграмме состояния, CrSi_2 является высокотемпературным соединением (температура плавления 1763 К). Из-за высокой температуры плавления синтез данного соединения сопряжен со значительными технологическими проблемами, поэтому представляет интерес разработка методов его получения при более низких температурах.

В работе [2] исследовались термоэлектрические свойства микрокристаллов CrSi_2 (иглы, трубки), полученных методом „раствор в расплаве“ (PP), который позволяет существенно снизить температуру синтеза тугоплавких материалов. Исследовалось влияние скорости охлаждения раствора–расплава на параметры элементарной ячейки CrSi_2 . Было показано, что при быстром охлаждении происходит сжатие элементарной ячейки, при этом наблюдаются аномально высокие значения термоэдс.

В настоящей работе исследовались образцы CrSi_2 , полученные нагреванием мелкодисперсных исходных компонентов (Cr и Si). Порошкообразные смеси обладают повышенной химической активностью из-за большой поверхности контакта компонентов. Использование порошков (Cr и Si) позволило снизить температуру начала синтеза CrSi_2 на 100 К.

Исходная мелкодисперсная смесь (Cr и Si) закладывалась в алундовые тигли и нагревалась в горячей

зоне установки для выращивания кристаллов по методу Бриджмена. Длительность охлаждения расплавов от точки плавления: 0.5 и 40 h. Полученные текстурированные слитки отжигались при 1573 К в течение 170 h.

Полированные образцы (до и после отжига) исследовались методом сканирующей электронной микроскопии в микроскопе FEI XLF30-SFEG в режиме обратно рассеянных электронов. Качественный и количественный элементный анализ проводился с помощью рентгеновской энергодисперсной спектроскопии (ЭДС) с использованием программного обеспечения INCA (Oxford). Определено, что основной объем образцов очень близок к стехиометрии CrSi_2 . Для всех образцов после отжига наблюдалось небольшое изменение состава в сторону увеличения содержания кремния.

В таблице приведено содержание основных компонентов и примесей в различных точках объема образцов до и после отжига. В качестве примеси, способной влиять на термоэлектрические характеристики, следует отметить углерод. Присутствие углерода может быть обусловлено материалом нагревателя (графитовые стержни). После отжига по границам блоков обнаруживается железо в концентрации 0.17–1.75 at.%. Присутствие железа может быть связано с технологией размолла исходных компонентов. По данным работы [3], железо имеет очень низкую растворимость в CrSi_2 и, вероятно, вытесняется из основного объема материала.

Для исследования термоэлектрических характеристик использовались монокристаллические блоки размером до 1 см, из которых изготавливались пластины толщиной 1 mm, ориентированные вдоль оси роста блока. Температурные зависимости термоэдс, электропроводности и фактора мощности измерялись вдоль оси роста блока (рис. 1–3). Показано, что максимум фактора мощности (рис. 3) наблюдается в районе 600 К и для образцов, полученных при длительном охлаждении, больше чем в полтора раза превышает известные данные [1], что позволяет использовать данный материал в качестве

Концентрация основных компонентов и примесей в различных точках объема образцов до и после отжига, at.%

Условия термообработки	C	O	Na	Al	Ca	Si	Cr	Cr/Si
Синтез: 1673 К, 40 h	1.91	0.78	0.09	2.17	0.04	63.50	31.50	2.015
Отжиг: 1573 К, 170 h	0.96	0	0	0.23	0	68.00	32.88	2.068
	1.87	0	0	0.26	0	67.23	32.32	2.08
	1.18	0	0	0.22	0	67.75	32.61	2.077
Синтез: 1673 К, 0.5 h	0	0	0	0	0	68.50	32.99	2.076
Отжиг: 1573 К, 170 h	7.60	0.55	0.19	0	0.28	62.71	28.62	2.19
	0.74	0.87	0.23	0	0	67.79	30.29	2.23

эффективного термоэлектрика для этой области температур.

После отжига для всех образцов наблюдается снижение электропроводности и увеличение термоэдс. В соответствии с данными микроанализа это коррелирует с изменением стехиометрии CrSi₂ в сторону увеличения

содержания кремния (см. таблицу), что, вероятнее всего, обусловлено изогнутостью области гомогенности CrSi₂.

При поэтапном отжиге с шагом 373 К в интервале температур от 300 до 1373 К и длительностью выдержки по 40 h наблюдается стабильность термоэлектрических параметров до температуры 1073 К.

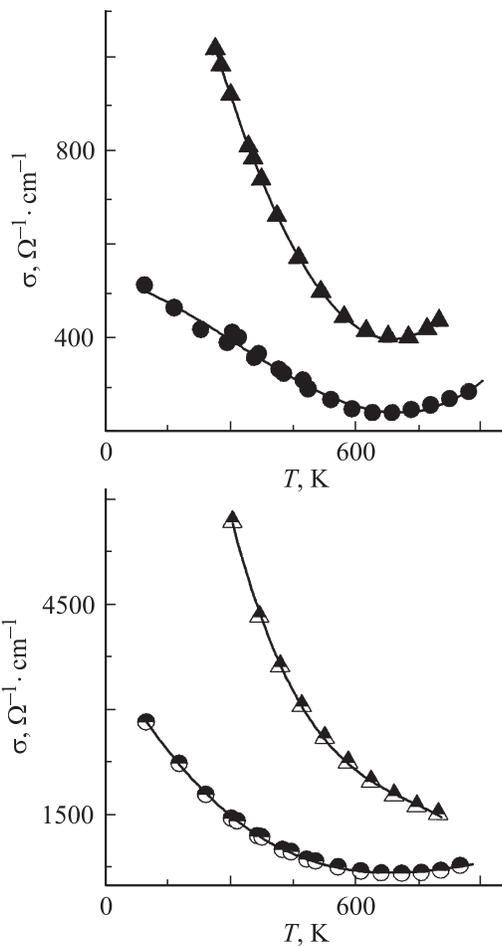


Рис. 1. Температурные зависимости электропроводности: ▲ — синтез: 1673 К, 0.5 h; ● — синтез: 1673 К, 0.5 h, отжиг: 1573 К, 170 h; △ — синтез: 1673 К, 40 h; ○ — синтез: 1673 К, 40 h, отжиг: 1573 К, 170 h.

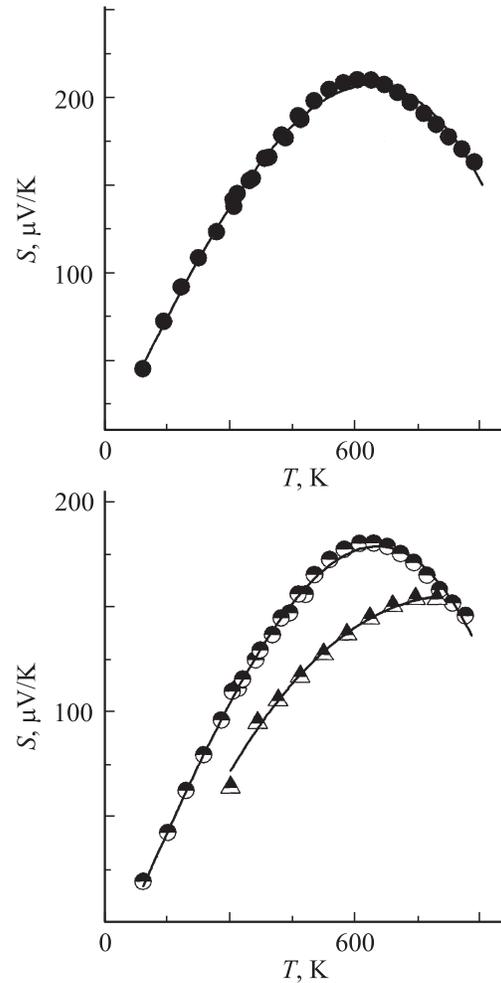


Рис. 2. Температурные зависимости термоэдс: ● — синтез: 1673 К, 0.5 h; ○ — синтез: 1673 К, 0.5 h, отжиг: 1573 К, 170 h; △ — синтез: 1673 К, 40 h; ○ — синтез: 1673 К, 40 h, отжиг: 1573 К, 170 h.

Работа поддержана проектом РФФИ № 09-08-00813а.

Список литературы

- [1] Fedorov M.I., Zaitsev V.K. Handbook of Thermoelectric / Ed. by D.M. Rowe. NY: CRC press, 2006. P. 31.
- [2] Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко В.К., Колосова А.С., Орехов А.С., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 152–154.
- [3] Дубровская Л.Б., Гельд П.В. // Журн. неорганической химии. 1962. Т. 7. Вып. 1. С. 145–150.

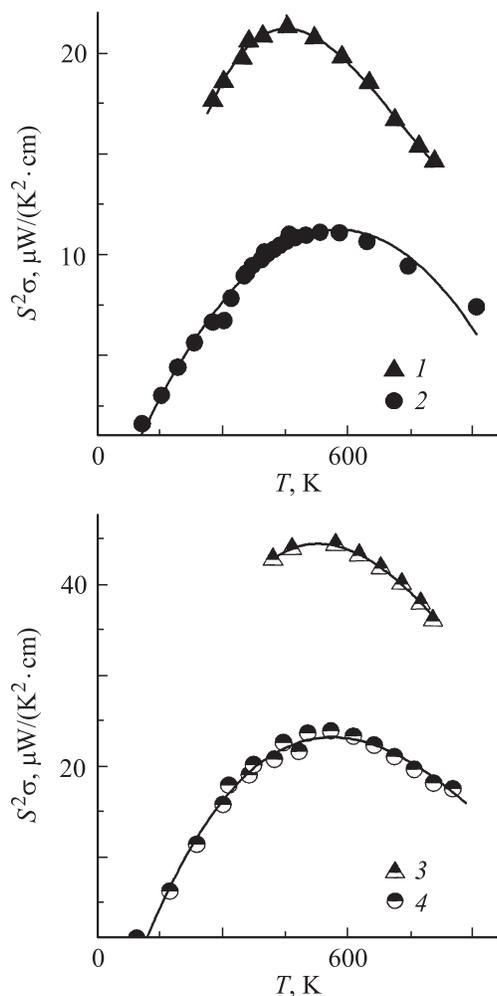


Рис. 3. Температурные зависимости фактора мощности: \blacktriangle — синтез: 1673 K, 0.5 h; \bullet — синтез: 1673 K, 0.5 h, отжиг: 1573 K, 170 h; \blacktriangle — синтез: 1673 K, 40 h; \ominus — синтез: 1673 K, 40 h, отжиг: 1573 K, 170 h.

Одной из причин уменьшения электропроводности при нагреве выше 1073 K может быть влияние технологической примеси железа (возможность протекания обменных химических реакций с образованием силицидов железа, в частности, высокоомного $\beta\text{-FeSi}_2$). Влияние примесей железа (границы блоков) и углерода (внутренний объем блоков) требует дополнительных исследований.

Заключение

1. Показана возможность снижения температуры синтеза и получения текстурированного CrSi_2 за счет использования мелкодисперсных исходных компонентов.

2. Для образцов CrSi_2 , полученных при длительном охлаждении, максимум фактора мощности превышает известные значения, что позволяет использовать его в качестве эффективного термоэлектрика для температур вблизи 600 K.