

Область гомогенности и термоэлектрические свойства CrSi₂

© Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, С.В. Новиков, Ю.А. Самунин, Г.Н. Исаченко

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 15 мая 2012 г.)

Исследованы фазовый состав, структура и термоэлектрические свойства CrSi₂, полученного методами низкотемпературного синтеза. Полученные данные свидетельствуют о сильном влиянии подрешетки кремния на термоэлектрические свойства материала и о возможности твердофазных низкотемпературных превращений в кристаллической решетке CrSi₂.

Введение

CrSi₂ известен как высокотемпературный термоэлектрик *p*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 0.35 eV [1]. Он имеет гексагональную кристаллическую решетку и обладает достаточно высокими термоэлектрическими параметрами (рис. 1). Синтез CrSi₂ связан с трудностями технологического плана, так как температура его плавления превышает 1773 К. В работе [2] было показано, что температуру плавления можно снизить на 100 К, используя метод синтеза из мелкодисперсных компонентов (МК) и метод раствора в расплаве олова (PP). В случае МК получается объемный текстурированный материал, в случае PP — микрокристаллы (иглы и трубки).

1. Текстурированный CrSi₂

Ранее было показано, что свойства текстурированного материала зависят от длительности охлаждения слитка [3]. При быстром охлаждении получается материал с высокой термоэдс (α) и низкой электропроводностью (σ). При длительном, наоборот, с высокой элек-

Таблица 1. Термоэдс, электропроводность и теплопроводность текстурированных и прессованных образцов CrSi₂ (измерения при $T = 300$ К) [4]

Длительность охлаждения расплава		0.5 h	8 h	23 h	40 h	
Текстурированные	До отжига	$\alpha, \mu\text{V/K}$	130	100	52.5	62.5
		$\sigma, \text{S/cm}$	900	—	—	5500
	После отжига	$\alpha, \mu\text{V/K}$	127.5	120	60	60
		$\sigma, \text{S/cm}$	400	—	—	1500
Прессованные	До отжига	$\alpha, \mu\text{V/K}$	140	100	50.5	40
		$\sigma, \text{S/cm}$	231.5	170	661	3600
		$\chi, \text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$	115.88	—	—	—
	После отжига	$\alpha, \mu\text{V/K}$	125	103	82	38
		$\sigma, \text{S/cm}$	342	360	766	2770
		$\chi, \text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-1}$	113.5	—	—	121.9

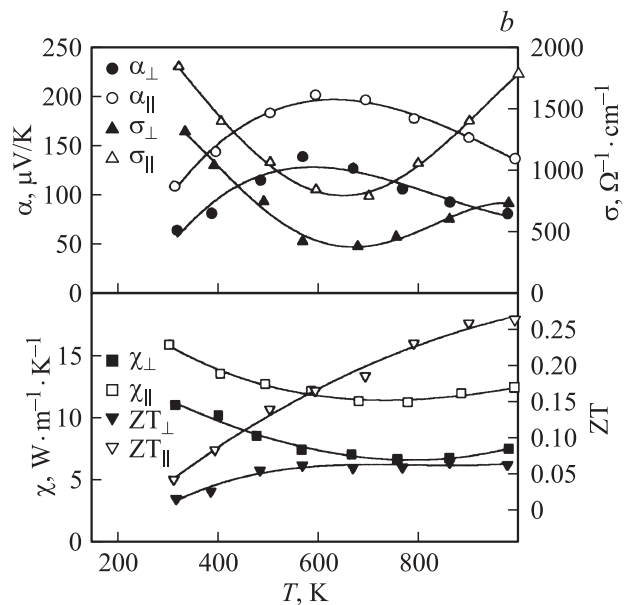
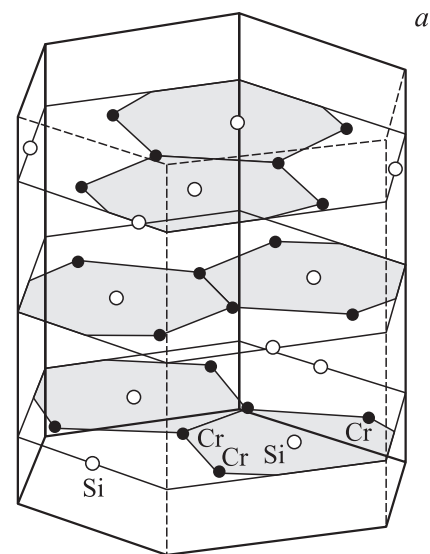


Рис. 1. *a* — элементарная ячейка CrSi₂ [2], *b* — температурные зависимости: термоэдс (α), электропроводности (σ), теплопроводности (χ) и безразмерной термоэлектрической эффективности (ZT) монокристаллического CrSi₂ [1].

тропроводностью и низкой термоэдс (табл. 1). Таким образом, термоэлектрические свойства образцов (α , σ) задаются условиями синтеза, в частности, длительностью охлаждения слитка. Соотношения между величинами α и σ , определяемые условиями синтеза, сохраняются после горячего прессования размолотого текстурированного материала и отжига прессованных образцов [4]. В то же время теплопроводность прессованных образцов слабо зависит от условий синтеза и отжига.

Рекордная величина фактора мощности ($S^2\sigma$) на текстурированных образцах была получена в режиме медленного охлаждения. В области температур 500–600 К она составляет $45 \mu\text{W}/(\text{K}^2\text{cm})$ [3].

На рис. 2 показана область гомогенности CrSi_2 [5], на которой нанесены составы, полученные авторами для текстурированных образцов. Состав (соотношение Cr/Si) определялся из данных микрозондового анализа [3]. На графике (рис. 3) показано, как влияет соотношение Cr/Si на объем элементарной ячейки CrSi_2 и на тер-

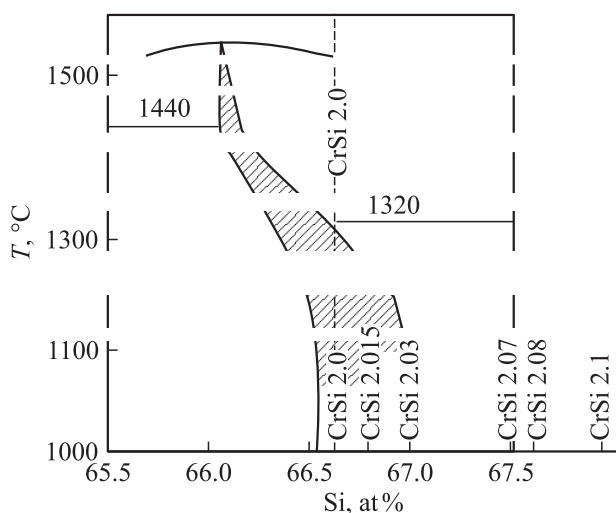


Рис. 2. Область гомогенности CrSi_2 [5].

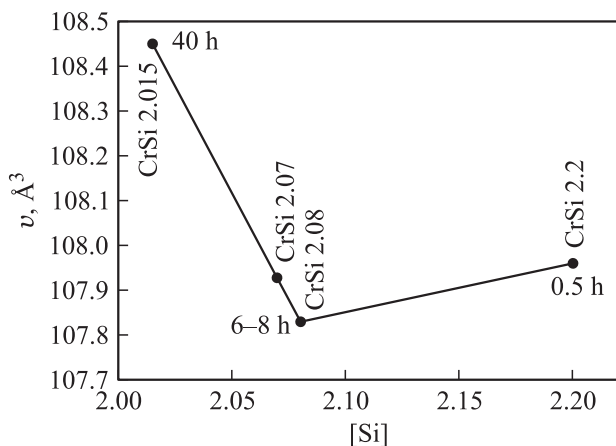


Рис. 3. Зависимость объема элементарной ячейки CrSi_2 от соотношения Cr/Si [2].

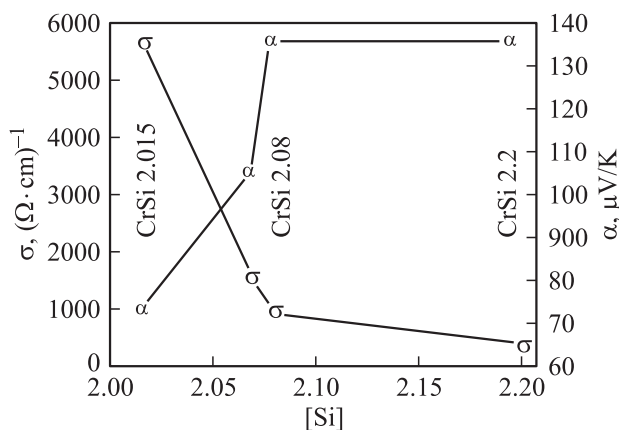


Рис. 4. Зависимость электропроводности (σ) и термоэдс (α) текстурированных образцов от соотношения Cr/Si (измерения вдоль оси роста при $T = 300 \text{ K}$) [2].

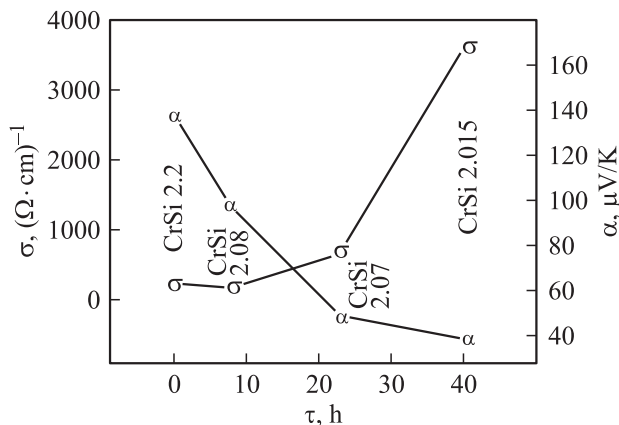


Рис. 5. Зависимости термоэдс (α) и электропроводности (σ) прессованных образцов CrSi_2 от длительности синтеза исходного текстурированного материала (измерения при $T = 300 \text{ K}$).

моэлектрические свойства материала (рис. 4). Объем элементарной ячейки CrSi_2 определялся по данным рентгеновского фазового анализа [2]. При длительном охлаждении объем элементарной ячейки увеличивается, количество кремния в формульной единице уменьшается, термоэдс падает, электропроводность растет. При быстром охлаждении элементарная ячейка сжимается, количество Si в формульной единице растет, электропроводность падает, термоэдс увеличивается (рис. 3, 4). Состав $\text{CrSi}_{2.08}$ является предельным, после которого термоэдс и электропроводность текстурированных образцов не меняются по величине.

На рис. 5 показано, как меняются термоэлектрические параметры не отожженных прессованных образцов в зависимости от условий синтеза исходного текстурированного материала.

2. Микросталлический CrSi_2

Так же как и в случае текстурированного объемного материала, свойства микросталлов, полученных РР-методом, зависят от длительности охлаждения [6]. Но в отличие от текстурированных образцов электропроводность микросталлов увеличивается при нагревании (рис. 6) [7].

Работа с такими микрообъектами достаточно сложна. Определение их удельной электропроводности затруднено из-за ошибок в определении площади поперечного сечения. Поэтому микросталлы (микроиглы) длиной 7 мм и сечением до 0.3 мм брикетировались методом горячего прессования при $T = 1273$ К. Измерения после прессовки показали, что характер зависимости со-

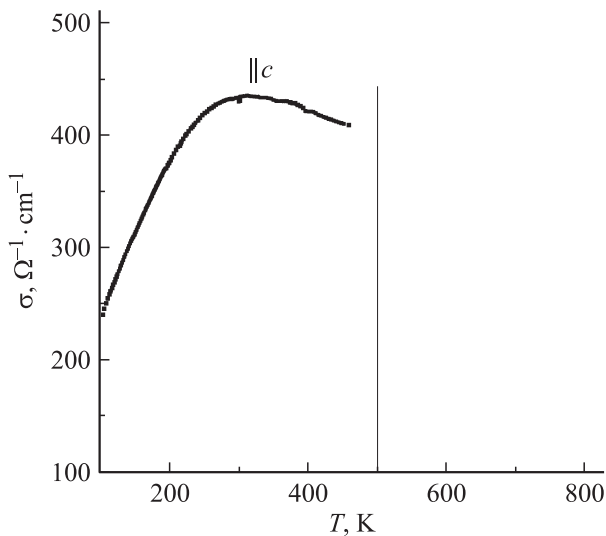


Рис. 6. Температурная зависимость электропроводности микросталла CrSi_2 .

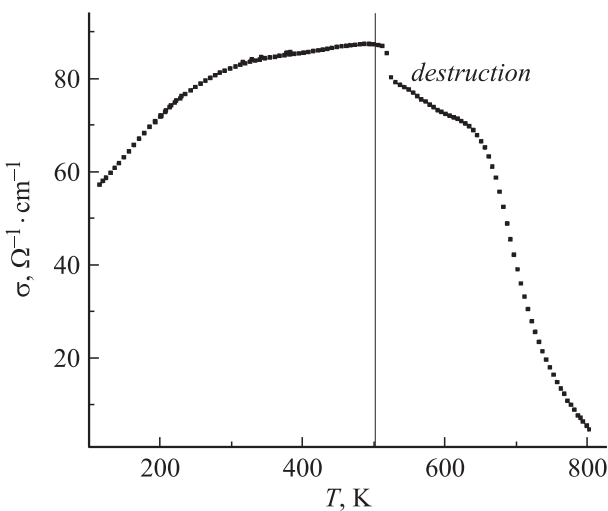


Рис. 7. Температурная зависимость электропроводности прессованных микросталлов CrSi_2 (ЦК).

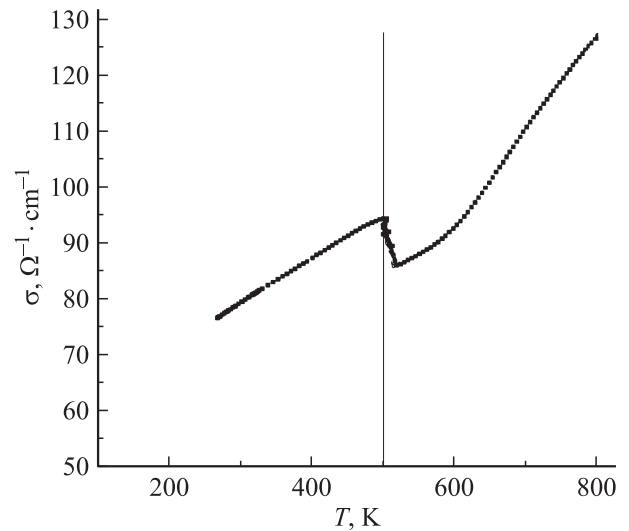


Рис. 8. Температурная зависимость электропроводности разломанных и спрессованных микросталлов CrSi_2 ПК.

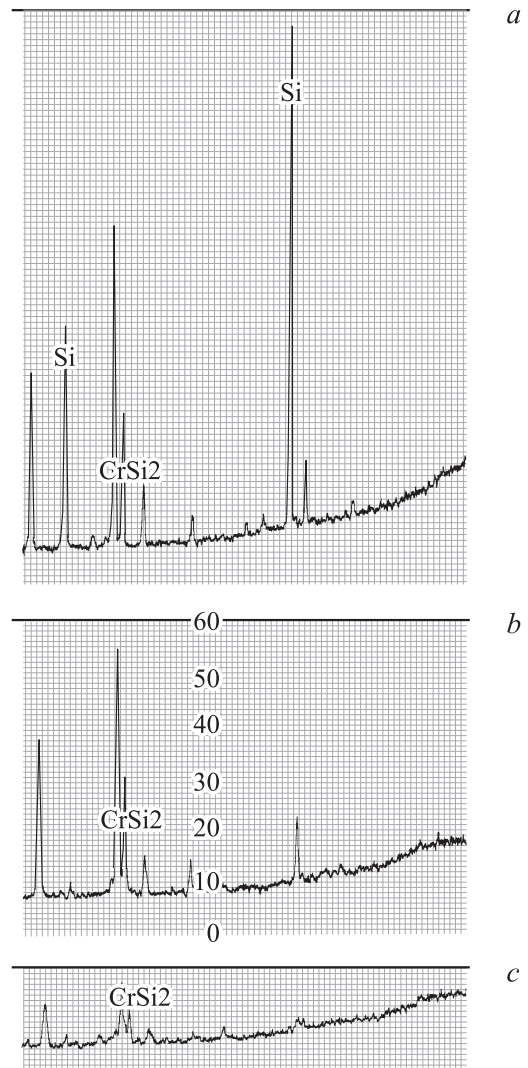


Рис. 9. *a* — ПК после горячего прессования, *b* — ПК после температурных измерений α и σ , *c* — ПК после отжига (1273 К, 144 ч).

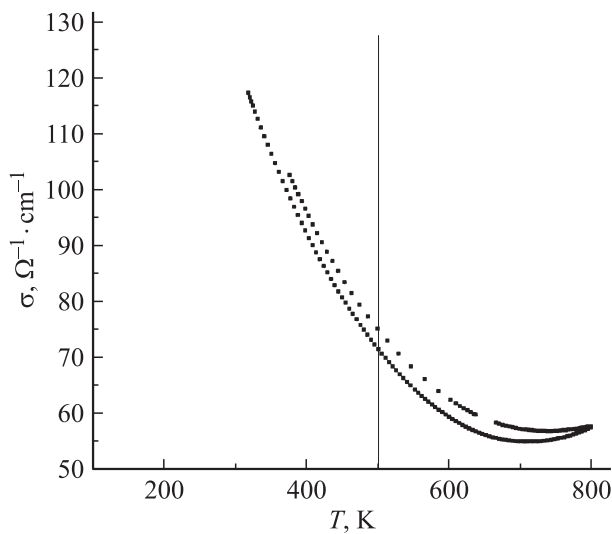


Рис. 10. Температурная зависимость электропроводности размольтых и спрессованных микрокристаллов CrSi_2 после отжига РК.

Таблица 2. Влияние термообработки на фазовый состав и структуру спрессованных образцов, полученных из механически размельченных микрокристаллов РК CrSi_2

Образец РК	Фазовый состав	Параметры элементарной ячейки
После горячего прессования	CrSi_2 — основная фаза Si — 20%, CrSi < 5%	$a = 4.427$ (1) $c = 6.387$ (5) $V = 108.4$
После температурных измерений α и σ	CrSi_2 — основная фаза CrSi < 5%	$a = 4.439$ (5) $c = 6.372$ (5) $V = 108.7$
После отжига (1273 К, 144 h)	CrSi_2 — основная фаза CrSi > 5% SiO_2 — следы	

хранился, но в процессе измерений в области $T = 500$ К образцы разрушаются (рис. 7).

Рентгеновские исследования показали, что в исходном материале содержалось 5% Si, после горячего прессования его стало 10%, а после разрушения 20%. Опыт был повторен с спрессованными образцами, полученными из размельченных кристаллов (РК) с размером зерна от $10 \mu\text{m}$ и менее. Характер температурной зависимости электропроводности повторился, образец механически не разрушился, на температурной зависимости электропроводности в области $T = 500$ К наблюдался скачок (рис. 8).

Рентгеновские исследования показали, что после горячего прессования РК, так же как и в случае цельноспрессованных микрокристаллов (ЦК), в спектре появляется мощная полоса Si (рис. 9, а). После температурных измерений электропроводности РК эта полоса

полностью исчезает, что может свидетельствовать о внедрении Si в решетку CrSi_2 (рис. 9, б). Отжиг таких образцов при 1273 К не привел к их механическому разрушению, но характер температурной зависимости электропроводности резко изменился. Она стала как у текстурированного материала, полученного при быстрой кристаллизации (рис. 10).

Рентгенограмма отожженного материала РК дает более слабые по амплитуде рефлексы CrSi_2 , что может свидетельствовать о его аморфизации, свободный Si отсутствует (рис. 9, с). В табл. 2 приводятся фазовый состав и параметры элементарной ячейки исследованных образцов.

Из экспериментальных данных, полученных на текстурированном материале, на микрокристаллах, а также на образцах, изготовленных методом горячего прессования, можно сделать вывод о возможных низкотемпературных ($T = 500$ К) структурных перестройках в кристаллической решетке CrSi_2 , связанных с внедрением и выпадением Si.

Это подтверждается данными работы [3], в которой проводился поэтапный отжиг текстурированного CrSi_2 . Было обнаружено, что в районе 1073 К наблюдается изменение термоэлектрических параметров (электропроводность падает, термоэдс растет). В [2] показано, что в случае текстурированного материала при низкой электропроводности и высокой термоэдс наблюдается сжатие объема элементарной ячейки, ее преимущественное растяжение вдоль оси c . При этом количество Si в формульной единице растет.

Особенности поведения кремния могут быть связаны с возможностью изменения размеров и формы элементарной ячейки CrSi_2 , ее преимущественного растяже-

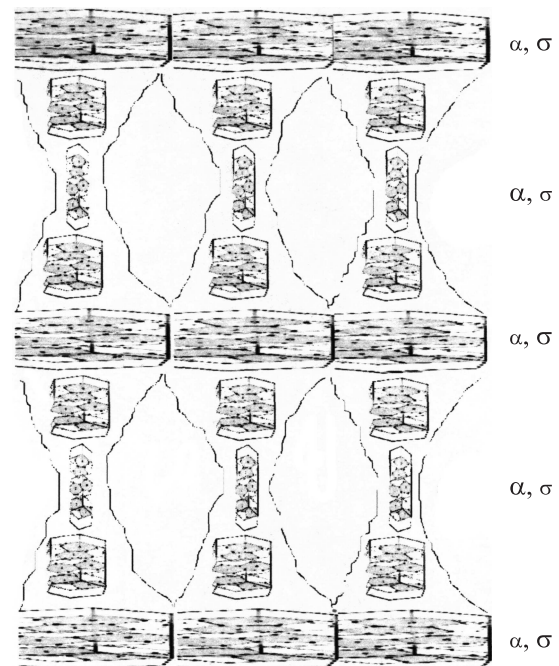


Рис. 11. Возможная система деформаций в объеме CrSi_2 .

ния или сжатия вдоль кристаллографических осей a и c . Сосуществование в объеме материала разных по форме и размеру элементарных ячеек может приводить к появлению множества вакансий с общим объемом, близким по размеру к объему элементарной ячейки. В таких „полостях“ при определенных условиях может накапливаться кремний, а в случае легирования — легирующие элементы. В случае разработки технологии, позволяющей создать регулярную систему таких состояний (рис. 11), появляется возможность создания наноструктурных высокотемпературных композиционных материалов.

Авторы благодарны коллегам доктору физ.-мат. наук А.Т. Буркову за плодотворное обсуждение материалов работы и Н.Ф. Картенко за фазовый рентгеновский анализ образцов.

Список литературы

- [1] Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Суворова Е.И., Орехов А.С., Картенко Н.Ф., Колосова А.С., Самунин А.Ю., Бурков А.Т., Новиков С.В., Исаченко Г.Н. Термоэлектрики и их применение. СПб., 2010. С. 260–265.
- [2] Fedorov M.I., Zaitsev V.K. // Handbook of Thermoelectric / Ed. by D.M. Rowe. N. Y.: CRC press, 2006. P. 31–2, 31–3.
- [3] 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.
- [4] Solomkin F.U., Samunin A.Yu., Zaitsev V.K., Burkov A.T., Novikov S.V., Konstantinov P.P., Gurieva E.A. 9th Europ. Conf. on Thermoelectrics (ECT2011). Thessaloniki. September 28–30. 2011. P.V_27_O.
- [5] Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия. 1971. С. 90.
- [6] Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф., Колосова А.С., Орехов А.С., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 152–154.
- [7] Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф., Колосова А.С., Бурков А.Т., Урюпин О.Н., Шабалдин А.А. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 157–158.