

06

Использование метода раствор в расплаве для создания композитных материалов, состоящих из металлической матрицы и микрокристаллов CrSi_2

© Ф.Ю. Соломкин,¹ С.В. Новиков,¹ Н.Ф. Картенко,¹ А.С. Колосова,¹ Д.А. Пшеная-Северин,^{1,2}
О.Н. Урюпин,¹ А.Ю. Самунин,¹ Г.Н. Исаченко^{1,2}

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

² Университет ИТМО,
197101 Санкт Петербург, Россия
e-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 14 мая 2015 г.)

Рассмотрена возможность создания композитных материалов, в которых металлическая матрица заполнена игольчатыми микрокристаллами CrSi_2 . Показана принципиальная возможность получения регулярной системы микрокристаллов CrSi_2 в металлических матрицах из олова, алюминия и их сплавов. При химическом травлении часть объема матрицы растворяется, освобождая „стержни“ из полупроводникового материала. Проведена оценка термоэлектрических параметров такой системы на основе измеренных физических свойств.

CrSi_2 известен как высокотемпературный термоэлектрик p -типа проводимости с шириной запрещенной зоны $E_g = 0.35 \text{ eV}$. Параметры кристаллической решетки и термоэлектрические свойства CrSi_2 сильно зависят от метода получения и условий синтеза образцов. Научный и практический интерес представляют получение организованной системы микрокристаллов и поиск возможностей управления ее термоэлектрическими свойствами. Получение такой системы возможно с помощью метода раствор в расплаве.

В зависимости от условий кристаллизации возможен как хаотичный (дендритный), так и регулярный рост микрокристаллов CrSi_2 в расплаве металла-растворителя. При частичном химическом или электрохимическом растворении части металлической матрицы игольчатые микрокристаллы, пронизывающие объем металла-растворителя, свободно выступают над поверхностью и могут быть закоммутированы. Это схематически изображено на рис. 1, *a*. В этом варианте основной вклад в эффективную термоЭДС дают те части микрокристаллов, которые выступают над поверхностью (рис. 1, *a*). В качестве иллюстрации на рисунке приведено распределение температуры для плотности теплового потока 1 W/cm^2 с использованием типичного значения теплопроводности в полупроводниковой фазе порядка 10 W/m K и с учетом высокой теплопроводности металлической матрицы. Как показывают расчеты, из-за большой теплопроводности металла изменение температуры в матрице на средней части будет мало. Основным перепад температур будет приходиться на микрокристаллы CrSi_2 выступающие над поверхностью металлической матрицы. Поэтому термоЭДС образца будет близка к термоЭДС полупроводника. Толщину металлической матрицы и длину выступающей части кристаллов можно регулировать длительностью химического травления.

Возможен другой вариант, когда вытравливается металл из средней части образца (рис. 1, *b*). В этом случае термоЭДС также близка по величине к термоЭДС микрокристаллов, но эффективная теплопроводность будет меньше, так как область, где присутствуют микрокристаллы без матрицы, имеет большую протяженность и соответствующее ей теплосопротивление больше. На шкале температуры видно (рис. 1, *b*), что при одинаковом втекающем тепловом потоке перепад температур больше. За счет того что суммарная площадь стержней меньше полной площади контакта, эффективная тепло-

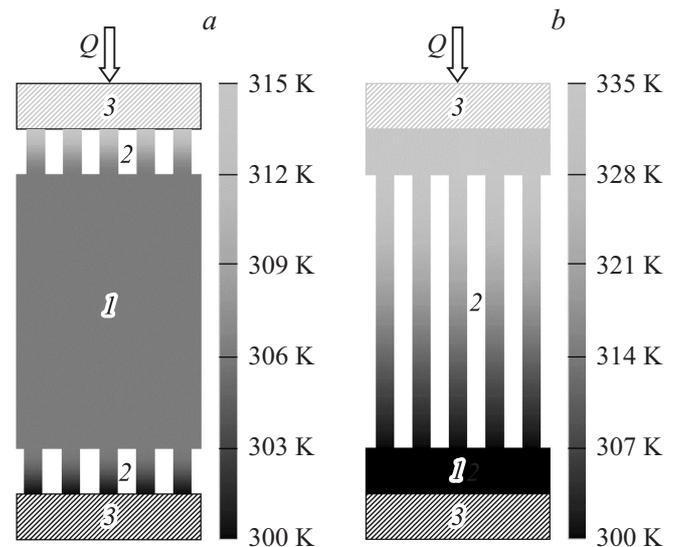


Рис. 1. Распределение температур в образце при заданном тепловом потоке. 1 — металлическая матрица, 2 — стержни, которые моделируют игольчатые микрокристаллы, 3 — контакты (*a* — металл вытравлен на поверхности образца, *b* — металл вытравлен в средней части образца).

проводность будет меньше удельной теплопроводности стержней. То же самое можно сказать и об электропроводности.

В настоящей работе показана принципиальная возможность получения регулярной системы микрокристаллов CrSi_2 в металлических матрицах из олова, алюминия и их сплавов.

В работе [1] было показано, что микрокристаллы CrSi_2 , полученные методом раствор в расплаве олова, обладают высокой термоЭДС ($150\text{--}270\ \mu\text{V/K}$ при $300\ \text{K}$) и низкой электропроводностью. В отличие от массивных нелегированных образцов для единичных микрокристаллов наблюдается рост температурной зависимости электропроводности [2]. Было также обнаружено, что микрокристаллы и образцы, полученные методом горячего прессования микрокристаллов CrSi_2 , могут разрушаться при температуре около $500\ \text{K}$. Рентгеновские исследования показывают, что при этом наблюдается выпадение кремния [3].

Микрокристаллы, полученные из раствора-расплава алюминия, также как и текстурированные объемные образцы, легированные алюминием, напротив, имеют низ-

Таблица 1. Параметры кристаллической решетки текстурированного CrSi_2 с различным уровнем легирования оловом

Состав	a, nm	c, nm	V, nm^3	c/a
CrSi_2	0.44281	0.63691	0.108155	1.438
$\text{CrSi}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}$	0.4429(6)	0.6361(6)	0.10806	1.436
$\text{CrSi}_{1.9}\text{Sn}_{0.1}$	0.4429(2)	0.6372(4)	0.1082	1.439
$\text{CrSi}_{1.6}\text{Sn}_{0.4}$	0.4425(2)	0.6364(5)	0.1079	1.438

Таблица 2. Параметры кристаллической решетки текстурированного CrSi_2 с различным уровнем легирования алюминием

Состав	a, nm	c, nm	V, nm^3	c/a
CrSi_2	0.44281	0.63691	0.108155	1.438
$\text{CrSi}_{1.99}\text{Al}_{0.01}$	0.4434(3)	0.6381(5)	0.10864	1.439
$\text{CrSi}_{1.9}\text{Al}_{0.1}$	0.44449(6)	0.63518(14)	0.1087	1.429
$\text{CrSi}_{1.6}\text{Al}_{0.4}$	0.4485(5)	0.6390(10)	0.1113	1.424

кие значения термоЭДС и высокую электропроводность (около $5000\ \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ при $300\ \text{K}$) и не разрушаются при нагревании. Рентгеновские исследования показывают, что алюминий в большом количестве (до 20% и более) может замещать кремний. При этом наблюдается увеличение объема элементарной ячейки CrSi_2 .

На рис. 2 показаны температурные зависимости термоэлектрических параметров для прессованных микрокристаллов, полученных из раствора-расплава Al-Sn. Наибольший фактор мощности наблюдается у образцов, полученных из раствора-расплава с большим содержанием алюминия ($\text{Al} = 74.87\%$, $\text{Sn} = 25.13\%$). Опыт показывает, что размеры микрокристаллов при кристаллизации из смеси металлов намного больше, чем из чистых металлов-растворителей.

Для того чтобы определить оптимальное соотношение Al и Sn в растворе-расплаве и выяснить их влияние на термоэлектрические свойства CrSi_2 , были синтезированы текстурированные слитки CrSi_2 с различным уровнем легирования, которые механически измельчались. Из порошка методом горячего прессования изготавливались образцы для измерений. В табл. 1, 2 приводятся параметры кристаллической решетки образцов с разным уровнем легирования алюминием и оловом, из которых видно, что добавление Sn не оказывает существенного влияния на объем элементарной ячейки синтезируемого материала. При легировании алюминием наблюдается значительное увеличение объема элементарной ячейки CrSi_2 .

Термоэлектрические свойства полученных материалов показаны на рис. 3–5. Как видно из рисунков, при увеличении концентрации алюминия электропроводность растет, а термоЭДС снижается. При увеличении концентрации олова, наоборот, растет термоЭДС, электропроводность заметно не меняется. После термообработки на поверхности образцов наблюдаются микрокапли олова.

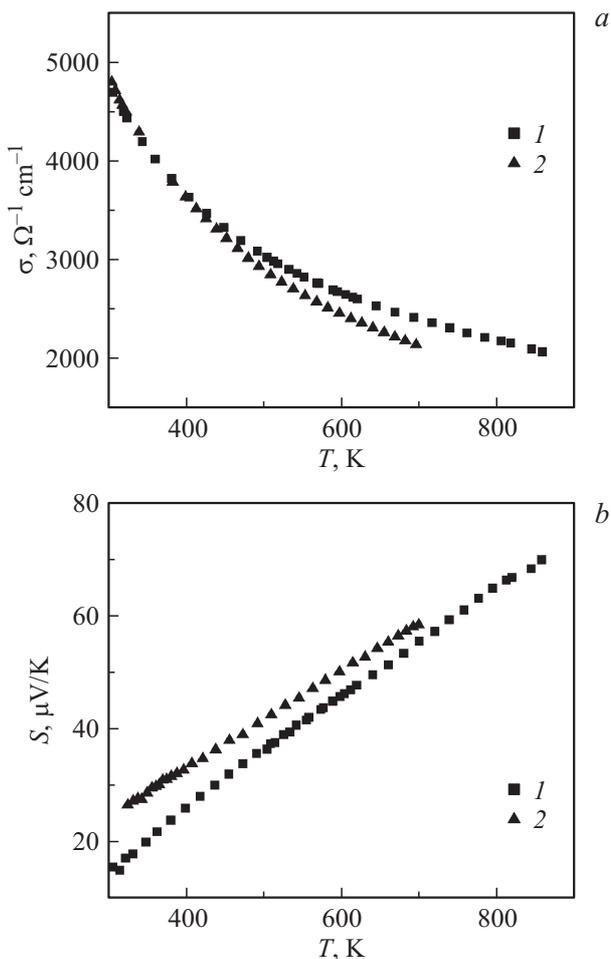


Рис. 2. Температурные зависимости электропроводности (а) и термоэдс (б) для прессованных микрокристаллов: 1 — 25.13% Sn и 74.87% Al, 2 — 76.9% Sn и 23.1% Al.

Таблица 3. Весовое соотношение Al и Sn в растворе-расплаве Al-Sn и параметры кристаллической решетки микрокристаллов CrSi₂

Весовое соотношение, %		<i>a</i> , nm	<i>c</i> , nm	<i>V</i> , ³ nm ³	<i>c/a</i>
Sn	Al				
100	0	0.44191(5)	0.6383(4)	0.10795	1.444
76.9	23.1	0.4530(5)	0.6389(7)	0.11354	1.410
25.13	74.87	0.4546(10)	0.6410(10)	0.11472	1.410

Порошкограмма также показывает присутствие в объеме образцов до 5% β-Sn.

В рассмотренной серии образцов (рис. 3–5) наибольший термоэлектрический фактор мощности S^2/ρ наблюдается при содержании Si, равном 1.9. Поэтому при совместном легировании CrSi₂ алюминием и оловом были синтезированы образцы с этой концентрацией кремния. Результаты измерений показаны на рис. 5. Как видно, наблюдается та же тенденция. Чем больше

алюминия, тем больше электропроводность и тем меньше термоЭДС. Наибольший термоэлектрический фактор мощности наблюдается для состава CrSi_{1.9}Al_{0.09}Sn_{0.01}.

Для получения композитного материала с использованием метода раствор в расплаве навески исходных компонентов рассчитывались отдельно на CrSi_{1.9} и избыточное количество Al_{0.09}Sn_{0.01} (сплав металлов-растворителей). Для того чтобы обеспечить направленный рост микрокристаллов CrSi₂ в растворе-расплаве Al-Sn, кон-

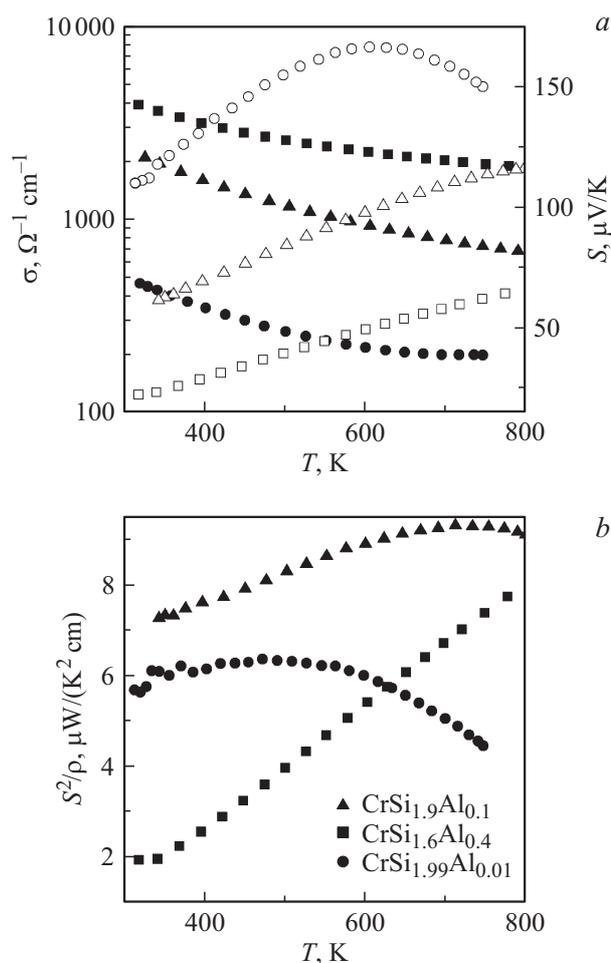


Рис. 3. *a* — температурные зависимости термоЭДС (белые символы) и электропроводности (черные символы) текстурированного CrSi₂ с различным уровнем легирования алюминием, *b* — температурные зависимости фактора мощности.

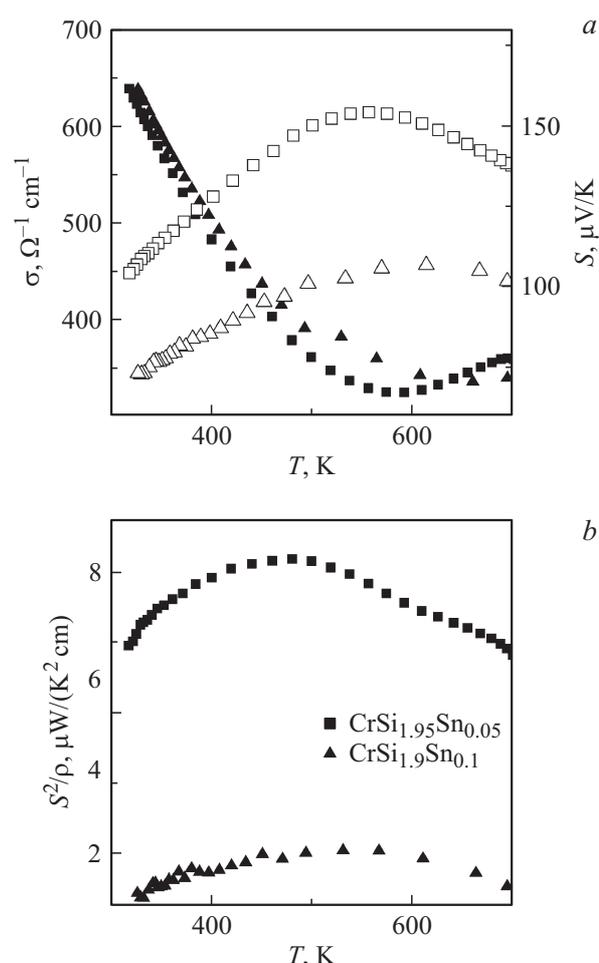


Рис. 4. *a* — температурные зависимости термоЭДС (белые символы) и электропроводности (черные символы) текстурированного CrSi₂ с различным уровнем легирования оловом, *b* — температурные зависимости термоэлектрического фактора мощности.

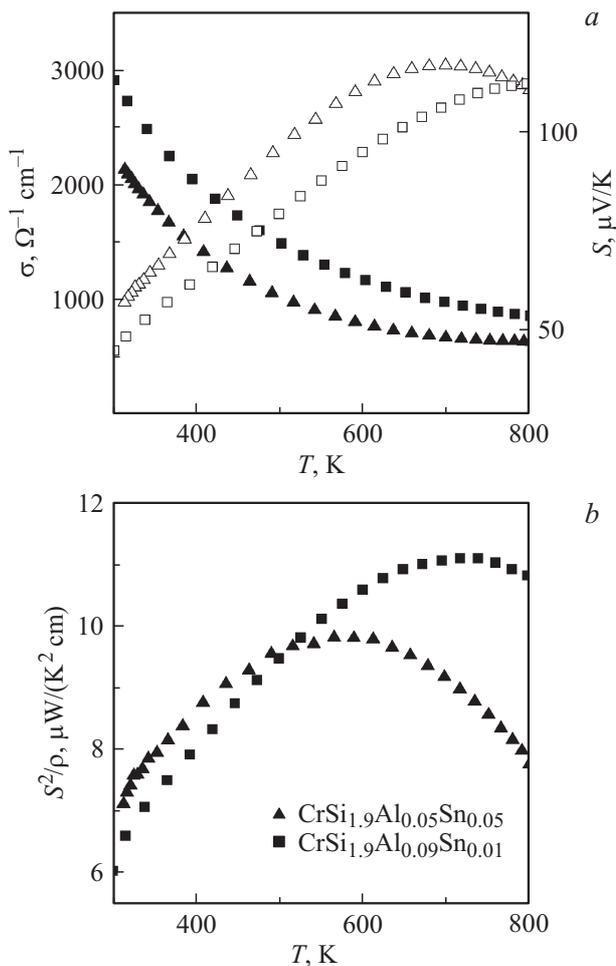


Рис. 5. *a* — температурные зависимости термоЭДС (белые символы) и электропроводности (черные символы) текстурированного CrSi_2 с различным уровнем легирования оловом и алюминием, *b* — температурные зависимости фактора мощности.

тейнер с веществом помещался в зону с резким температурным градиентом. Длина кристаллов CrSi_2 в объеме полученных образцов достигает 2 см. Были также синтезированы образцы с хаотичным распределением микрокристаллов. Термоэдс при $T = 300$ К, измеренная после химического травления поверхности композитных материалов, совпадает со значениями термоЭДС прессованных микрокристаллов, полученных из раствора-расплава с соотношением металлов $\text{Sn} = 25.13\%$, $\text{Al} = 74.87\%$. Электрическое сопротивление образцов до и после химического травления поверхности на глубину 1 мм почти не изменяется по величине, что может быть связано с сильным легированием микрокристаллов CrSi_2 алюминием. В табл. 3 приведены параметры кристаллической решетки полученных микрокристаллов. Наблюдается существенное увеличение объема элементарной ячейки при увеличении концентрации Al в растворе-расплаве Al-Sn.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность получения композитных термоэлектриче-

ских материалов, состоящих из металлической матрицы и высокотемпературного термоэлектрика. Экспериментально показана возможность управления размером микрокристаллов CrSi_2 и их термоэлектрическими свойствами через количественное соотношение металлов-растворителей. На основании предварительных оценок показано, что частичное освобождение CrSi_2 от металлической матрицы увеличивает теплосоппротивление образца, что дает возможность управления теплопроводностью.

Список литературы

- [1] Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф., Колосова А.С., Орехов А.С., Самунин А.С., Исаченко Г.Н. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 152–154.
- [2] 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.
- [1] Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Новиков С.В., Самунин Ю.А., Исаченко Г.Н. // ЖТФ. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 141–145.