

Исследование фазового состава интерфейсного слоя, полученного при горячем прессовании Cr и Si

© Ф.Ю. Соломкин, А.Ю. Самунин, Н.В. Зайцева, Н.В. Шаренкова, Г.Н. Исаченко, С.В. Новиков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия
E-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 12 августа 2021 г.
В окончательной редакции 28 августа 2021 г.
Принята к публикации 28 августа 2021 г.

Исследована возможность синтеза слоев среднетемпературного термоэлектрика CrSi_2 методом горячего прессования исходных компонентов (Cr и Si). Методом рентгеновской дифрактометрии исследован фазовый состав образцов, полученных горячим прессованием Cr и Si до и после отжига в области границы их соприкосновения. Показано, что при определенных условиях на границе раздела Cr и Si возможен низкотемпературный синтез слоя CrSi_2 толщиной от 50 до 300 мкм. Синтез происходит при температуре, значительно ниже приведенной в диаграмме состояния, что открывает новые технологические возможности для получения соединения CrSi_2 .

Ключевые слова: термоэлектрики, дисилицид хрома, граница раздела фаз, рентгеновский фазовый анализ.

DOI: 10.21883/FTP.2021.12.51691.03

1. Введение

Термоэлектрические материалы на базе силицидов переходных металлов представляют интерес для производства термоэлектродвигателей и сенсорных устройств благодаря их химической и механической стойкости в окислительной среде при высоких температурах; совместимости с кремниевой технологией; возможности получения материалов *n*- и *p*-типа проводимости.

Дисилицид хрома является одним из перспективных среднетемпературных термоэлектриков *p*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 0.35 эВ и рекордным фактором мощности, $\sigma \cdot S^2$ (где S — коэффициент термоэдс, σ — удельная электропроводность), с максимумом 45 мкВт/(К² · см) при $T = 600$ К [1]. Согласно фазовой диаграмме, в системе Cr–Si [2–4] существуют 4 соединения, состав и кристаллографические параметры этих соединений приведены в табл. 1.

Среди силицидов хрома полупроводниковыми свойствами обладает только CrSi_2 . Соединения Cr_3Si , CrSi и Cr_5Si_3 являются полуметаллами. Стабильность термоэлектрических свойств монокристаллов CrSi_2 рассматривалась в работах [8,9], где была показана их перспективность для промышленного применения.

Поскольку CrSi_2 имеет широкую область гомогенности, на его термоэлектрические свойства, структуру, микроструктуру сильно влияет метод получения [10,11]. Как было показано в [2,9] величина фактора мощности образцов CrSi_2 , полученных методом направленной кристаллизации, зависит от скорости кристаллизации. При длительной кристаллизации фактор мощности значительно возрастает и достигает значения 45 мкВт/(К² · см). Было установлено, что, например, в случае отжига монокристаллов при 1573 К, в течение 170 ч фактор мощности CrSi_2 снижается до 20 мкВт/(К² · см) при $T = 600$ К [8]. Эффект снижения фактора мощности при длительном высокотемпературном отжиге наблюдается у спрессованных микрокристаллов CrSi_2 , полученных из раствора в расплаве олова [9].

Обладая высокими значениями термоэдс (S), удельной проводимости (σ) и фактора мощности, CrSi_2 имеет низкую термоэлектрическую эффективность ($Z = \sigma \cdot S^2 / \kappa$), что связано с высоким значением теплопроводности, κ [12].

Одним из путей понижения решеточной теплопроводности является наноструктурирование. Рассеяние носителей заряда на нанонеоднородностях приводит к снижению теплопроводности и электропроводности и может приводить к повышению термоэдс. При этом рост термоэдс может быть обусловлен селективным рассеянием носителей заряда на границах нанокристаллитов.

Нанокристаллический CrSi_2 можно получить методом термического отжига аморфной фазы. Для получения аморфной фазы используют метод магнетронного распыления предварительно синтезированного CrSi_2 на холодную подложку. Полученная таким образом пленка обладает аморфной структурой и кристаллизуется с образованием нанокристаллитов CrSi_2 с размерами 10–20 нм [13]. При этом термоэлектрические свой-

Таблица 1. Соединения силицида хрома

Фаза	Пространственная группа	Параметры ячейки, Å			Ссылка
		<i>A</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Cr_3Si	<i>PM3n</i>	4.555	4.555	4.555	[5]
CrSi_2	<i>P6_22</i>	4.422	4.422	6.351	[5]
CrSi	<i>P2_13</i>	4.62	4.62	4.62	[5]
Cr_5Si_3	<i>I4/mcm</i>	9.17	9.17	4.636	[6]
CrSi_2	<i>P6_422</i>	4.4283	4.4283	6.368	[7]

Таблица 2. Фазовый состав образцов в области границы раздела Cr и Si после прессования и отжига

№ образца	Исходные материалы	Прессование	РФА до отжига	Отжиг и состояние материала после отжига	РФА после отжига
1	Si (кристаллическая пластина), Cr (металлическая пластина)	$T = 300\text{ K}$, $P = 40\text{ т/см}^2$	Адгезия без химического взаимодействия	$T = 1263\text{ K}$, $\tau = 160\text{ ч}$ механически стабилен	$\text{Cr}_{9,1}\text{Si}_{0,9}$
2	Si (кристаллическая пластина), Cr (металлическая пластина)	$T = 1213\text{ K}$, $P = 1\text{ т/см}^2$	$\text{Cr}_{9,1}\text{Si}_{0,9}$ $\alpha\text{-Cr}$	$T = 1263\text{ K}$, $\tau = 160\text{ ч}$ механически стабилен	$\text{Cr}_{9,1}\text{Si}_{0,9}$ CrSi_2
3	Si (порошок), Cr (порошок) послойная засыпка	$T = 1213\text{ K}$, $P = 1\text{ т/см}^2$	$\text{Cr}_{9,1}\text{Si}_{0,9}$ $\alpha\text{-Cr}$ (70%) CrSi_2 (30%)	$T = 1263\text{ K}$, $\tau = 160\text{ ч}$ механическое разрушение	$\text{Cr}_{9,1}\text{Si}_{0,9}$; CrSi_2 ; следы Cr_3Si
4	Si (монокристалл), Cr (порошок), Si в центре объема порошка Cr	$T = 1213\text{ K}$, $P = 1\text{ т/см}^2$		$T = 1263\text{ K}$, $\tau = 160\text{ ч}$ механически стабилен	CrSi_2 $\text{Cr}_{9,1}\text{Si}_{0,9}$

ства пленок до кристаллизации близки к свойствам аморфных металлов. Процесс кристаллизации пленок CrSi_2 начинается при температуре 600 К. Дальнейшее повышение температуры и (или) увеличение продолжительности отжига приводит к изменению соотношения аморфной и нанокристаллической фаз. Термоэлектрические свойства тонких пленок CrSi_2 описаны в [14,15]. Фактор мощности аморфной пленки значительно ниже нанокристаллической из-за малых значений термоэдс. Длительный отжиг при температуре 1000 К приводит к переходу из нанокристаллического состояния в микрокристаллическое. При этом величина электропроводности возрастает, а термоэдс падает. Фактор мощности в нанокристаллическом состоянии пленки превышает фактор мощности той же пленки в микрокристаллическом состоянии [15].

Результаты рассмотренных работ показывают, что термоэлектрические свойства материала сильно зависят от технологических факторов. В работах отмечается критическая температура (600 К), вблизи которой наблюдаются морфологические, фазовые и структурные перестройки, которые влияют на термоэлектрические свойства CrSi_2 .

2. Методика эксперимента

В данной работе исследовалась возможность низкотемпературного синтеза CrSi_2 на границе слоев хрома и кремния, взятых в избыточном количестве, не соответствующем стехиометрическому составу соединения. Учитывая возможность флуктуации состава полупроводника в пределах области гомогенности [2] и вероятность появления вторичных фаз в результате отжига, необходимо было провести исследование фазового состава границы раздела Cr и Si.

Для того чтобы получить четкую границу раздела между Cr и Si образцы изготавливались методом горячего прессования с последующим отжигом на воздухе.

Рентгеновский фазовый анализ (РФА) образцов проводился на дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Область облучения образца (граница раздела исходных материалов) определялась шириной щели перед образцом (1 мм и/или 0.1 мм, высота щели 8 мм) и совмещением оси рентгеновского пучка с центром границы раздела. Результаты РФА представлены в табл. 2.

3. Экспериментальные результаты и обсуждения

Из данных табл. 2 видно, что на начальном этапе формирования пограничного слоя происходит взаимо-

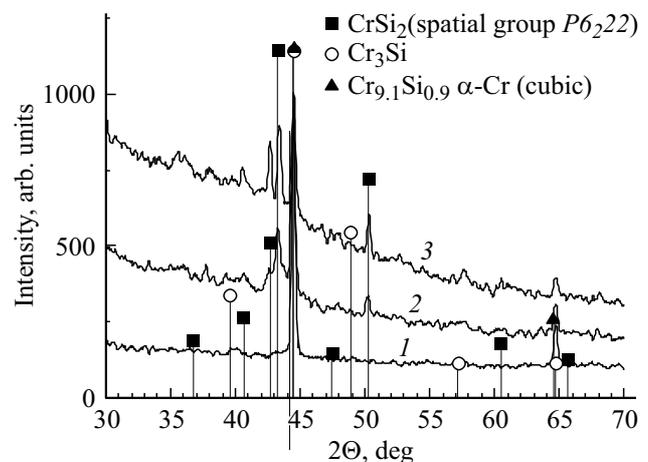


Рис. 1. Рентгеновская дифрактограмма образцов 1, 3; значками обозначены фазы в соответствии с данными картотеки ASTM. 1 — образец 1 пластины Cr и Si после холодного прессования и отжига; 2 — образец 3 после отжига; 3 — образец 3 до отжига.

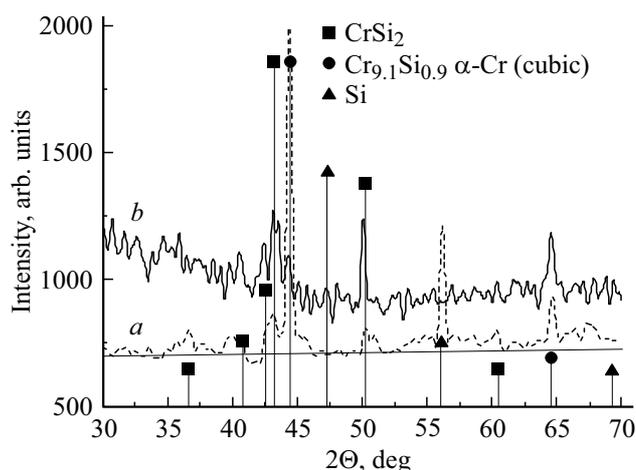


Рис. 2. Рентгеновская дифрактограмма образца 4. *a*) пунктирная линия — щель перед образцом 1 мм; *b*) сплошная линия — щель перед образцом 0.1 мм. Значками обозначены фазы в соответствии с данными картотеки ASTM.



Рис. 3. Слой CrSi_2 на границе раздела монокристаллического кремния и порошка хрома после горячего прессования и отжига (образец 4).

действие хрома и кремния с образованием метастабильной фазы $\text{Cr}_{9.1}\text{Si}_{0.9}$, изоструктурной фазы $\alpha\text{-Cr}$, что свидетельствует о возможности низкотемпературного диффузионно-накопительного характера процесса фазообразования в пограничном слое. В известных из литературы диаграммах состояния существование данного соединения не учитывается, однако оно зафиксировано данными рентгеновских исследований во всемирной картотеке ASTM.

На рис. 1 (2, 3) показаны рентгеновские спектры образца 3, изготовленного методом горячего прессования и отжига порошкообразных исходных компонентов при их послойной засыпке в камере прессования. Материал механически не стабилен и разрушается после отжига.

В случае полной объемной запрессовки монокристалла кремния в порошок хрома (образец 4) на границе раздела исходных компонентов наблюдается образование слоя дисилицида хрома гексагональной модификации

(пространственная группа $P6_222$) (рис. 2). По данным оптической микроскопии толщина слоя составляет от 50 до 300 мкм (рис. 3).

Согласно данным диаграмм состояния Cr–Si, синтез CrSi_2 происходит при $T = 1748\text{--}1843\text{ K}$ [2–4], что значительно выше температуры, при которой в данной работе кристаллический кремний запрессовывался в порошок хрома (1213 K). Полученные данные могут свидетельствовать о возможности низкотемпературного диффузионно-накопительного характера процесса фазообразования в пограничном слое.

4. Заключение

Рентгеновский фазовый анализ образцов показал, что в случае полной объемной запрессовки монокристалла кремния в порошок электролитического хрома, при избыточном (любом) соотношении количества исходных компонентов, на границе их раздела наблюдается образование слоя толщиной от 50 до 300 мкм, соответствующего дисилициду хрома CrSi_2 гексагональной модификации с пространственной группой $P6_222$. Синтез происходит при температуре значительно ниже приведенной в диаграмме состояния при любом соотношении исходных компонентов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.T. Burkov, Y.I. Ivanov. *Silicide Thermoelectrics. In Advanced Thermoelectric Materials*, C.R. Park (ed.), 165 (2019).
- [2] P.V. Ge'ld, F.A. Sidorenko. *Silicides of Transition Metals of the Fourth Period* (M., Metallurgiya, 1971) p. 90.
- [3] A.B. Gokhale, G.J. Abbaschian. *JPE*, **8**, 474 (1987).
- [4] H. Okamoto. *JPE*, **22**, 593 (2001).
- [5] B. Boren. *Archive of Chemistry, Mineralogy and Geology*, **A**, **11** (1933).
- [6] C.H. Dauben, D.H. Templeton, C.E. Myers. *J. Phys. Chem.*, **60** (4), 443 (1956).
- [7] K. Tanaka, K. Nawata, M. Koiwa, M. Yamaguchi, H. Inui. *MRS Online Proceedings Library*, **646**, 245 (2000).
- [8] Ф.Ю. Соломкин, Е.И. Суворова, В.К. Зайцев, С.В. Новиков, А.Т. Бурков, А.Ю. Самунин, Г.Н. Исаченко. *ЖТФ*, **81** (2), 147 (2011).
- [9] Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, С.В. Новиков, Ю.А. Самунин, Г.Н. Исаченко. *ЖТФ*, **83** (2), 141 (2013).
- [10] Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, Н.Ф. Картенко, А.С. Колосова, А.С. Орехов, А.Ю. Самунин, Г.Н. Исаченко. *ЖТФ*, **80** (1), 152 (2010).
- [11] Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, Н.Ф. Картенко, А.С. Колосова, А.Т. Бурков, О.Н. Урюпин, А.А. Шабалдин. *ЖТФ*, **80** (5), 157 (2010).
- [12] M. Fedorov, V. Zaitsev. *Thermoelectrics Handbook Macro to Nano*, ed. by D. Rowe (CRC Press, 2006) 31-1.

- [13] A. Burkov, H. Vinzelberg, J. Schumann, T. Nakama, K. Yagasaki. *J. Appl. Phys.*, **95** (12), 7903 (2004).
- [14] S.V. Novikov, A.T. Burkov, J. Schumann. *J. Electronic Mater.*, **43** (6), 2420 (2014).
- [15] S.V. Novikov, A.T. Burkov, J. Schumann. *J. Alloys Compd.*, **557**, 239 (2013).

Investigation of the phase composition of the interface obtained by hot pressing of Cr and Si layers

F.Yu. Solomkin, A.Yu. Samunin, N.V. Zaitseva, N.V. Sharenkova, G.N. Isachenko, S.V. Novikov

loffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Possibility of synthesizing layers of the mean-temperature thermoelectric CrSi_2 by hot pressing of the initial components (Cr and Si) was investigated in this work. The phase composition of interface obtained by hot pressing of Cr and Si layers before and after annealing was investigated by the *X*-ray diffractometry. It was shown that a low-temperature synthesis of a CrSi_2 layer with a thickness of 50 to 300 μm was possible. The synthesis took place at a temperature significantly lower than that given in the phase diagram. That result may lead to a new technology for obtaining the CrSi_2 compound.