

ВЛИЯНИЕ МЕТАЛЛА-РАСТВОРИТЕЛЯ НА ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА CrSi₂

Соломкин Ф.Ю., Новиков С.В, Картенко Н.Ф., Колосова А.С.,
Пшеная - Северин Д.А., Урюпин О.Н., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н.

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

В настоящей работе рассматриваются вопросы, связанные с возможностью создания композитных термоэлектрических материалов, в которых металлическая матрица заполнена микрокристаллами CrSi₂. В зависимости от условий кристаллизации возможен как хаотичный дендритный, так и регулярный рост микрокристаллов в металлической матрице. При частичном химическом или электрохимическом растворении части металлической матрицы игольчатые микрокристаллы, пронизывающие объем образца, свободно выступают над поверхностью и могут быть закомутированы (Рис. 1, а).

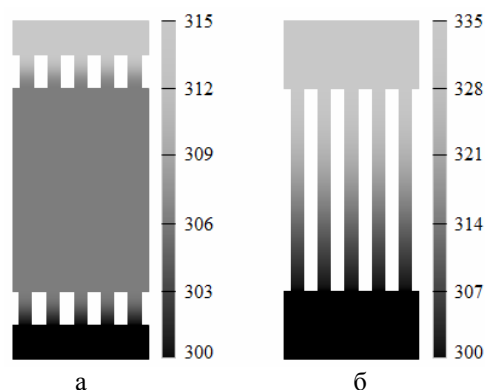


Рис. 1. Распределение температур в образце при заданном тепловом потоке. Стержни моделируют игольчатые микрокристаллы, а параллелепипеды – металлическую матрицу и контакты. *a* – металл вытравлен на поверхности образца, *b* – металл вытравлен в средней части образца.

В этом варианте основной вклад в эффективную термоэдс дают те части микрокристаллов, которые выступают над поверхностью (Рис. 1, а). На рисунке игольчатые микрокристаллы моделируются стержнями. Как

показывают расчеты, из-за большой теплопроводности металла изменение температуры на средней части будет мало. Основной перепад температур будет приходиться на прослойку микрокристаллов, обладающих полупроводниковыми свойствами. 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, б). В этом случае термоэдс также близка по величине к термоэдс микрокристаллов, но эффективная теплопроводность будет меньше, т.к. область, где присутствуют микрокристаллы без матрицы, имеет большую протяженность и соответствующее ей теплосопротивление больше. На шкале температуры видно (Рис. 1, б), что при одинаковом втекающем тепловом потоке перепад температур больше. За счет того, что суммарная площадь стержней меньше полной площади контакта, эффективная теплопроводность будет меньше удельной теплопроводности стержней. То же самое можно сказать и об электропроводности.

Чтобы показать принципиальную возможность получения регулярной системы микрокристаллов CrSi₂ в металлической матрице, использовался метод раствор в расплаве. Контейнер с веществом располагался в температурном градиенте (направленная кристаллизация). В качестве металла-растворителя использовались олово, алюминий и их смеси. В случае хаотичного, дендритного роста кристаллов резкий градиент температуры не требуется.

В работе [1] было показано, что микрокристаллы CrSi₂, полученные методом раствор в расплаве олова обладают высокой термоэдс (150-270 $\mu\text{V/K}$ при 300 K) и низкой электропроводностью. В отличие от массивных нелегированных образцов для единичных микрокристаллов наблюдается рост температурной зависимости электропроводности [2]. Было также обнаружено, что как микрокристаллы, так и образцы, полученные методом горячего прессования микрокристаллов, могут разрушаться при температуре около 500 K (Табл. 1). Рентгеновские исследования показывают, что при этом наблюдается выпадение кремния, (олово в кристаллическую решетку CrSi₂ не внедряется) [3].

Микрокристаллы, полученные из раствора-расплава алюминия, также как и текстурированные объемные образцы, легированные алюминием, напротив, имеют низкие значения термоэдс и высокую электропроводность (около 5000 S/cm при 300 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 (Табл. 2, 3, 5).

В Табл. 1 показаны температурные зависимости термоэлектрических параметров для прессованных микрокристаллов, полученных из раствора-расплава смеси олова и алюминия. Наибольший фактор мощности наблюдается у образцов, полученных из раствора-расплава с большим содержанием алюминия (Al=74.87 %, Sn=25,13 %). При таком процентном соотношении металлов-растворителей олово не оказывает влияния на механическую устойчивость образца при нагревании. Как и в случае чистого Al - расплава, наблюдается увеличение объема элементарной ячейки микрокристаллов CrSi₂ (Табл. 2). 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 совместное влияние Al и Sn на термоэлектрические свойства CrSi₂ были синтезированы слитки CrSi₂ с различным уровнем легирования, которые механически измельчались. Из порошка методом горячего прессования изготавливались образцы для измерений. Термоэлектрические свойства полученных материалов показаны на Рис. 2, 3. Как видно из рисунков при увеличении концентрации алюминия электропроводность растет, а термоэдс снижается. При увеличении концентрации олова, наоборот, растет термоэдс, а электропроводность заметно не меняется. Однако, термообработка образцов с оловом в процессе измерений сильно влияет на фактор мощности - он увеличивается в два раза и выравнивается для составов с разной закладкой Sn. После термообработки на поверхности образцов наблюдаются микрокапли олова. Порошкограмма также показывает присутствие в образцах до 5 % β-Sn и очень близкие параметры кристаллической решетки для разных составов, Табл. 4.

В рассмотренной серии образцов (Рис. 2, 3) наибольший фактор мощности наблюдается при [Si_{1,9}]. Поэтому при совместном легировании алюминием и оловом были синтезированы образцы с этой концентрацией кремния. Результаты измерений показаны на Рис. 4. Как видно, наблюдается та же тенденция. Чем больше алюминия, тем больше электропроводность и тем меньше термоэдс. Наибольший фактор мощности наблюдается для состава CrSi_{1,9}Al_{0,09}Sn_{0,01}.

Для получения композиционного материала навески исходных компонентов рассчитывались отдельно на CrSi_{1,9} и избыточное количество Al_{0,09}Sn_{0,01}. Для того, чтобы обеспечить направленный рост микрокристаллов CrSi₂ в растворе-расплаве Al-Sn контейнер с веществом

помещался в зону с резким температурным градиентом. Длина кристаллов CrSi₂ 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 композиционных материалов, совпадает со значениями термоэдс прессованных микрокристаллов, полученных из раствора-расплава с соотношением металлов Sn=25,13 %, Al=74.87 % (Табл. 1). 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 CrSi₂ алюминием.

Таблица 1.
Температурные зависимости термоэлектрических параметров для прессованных микрокристаллов.

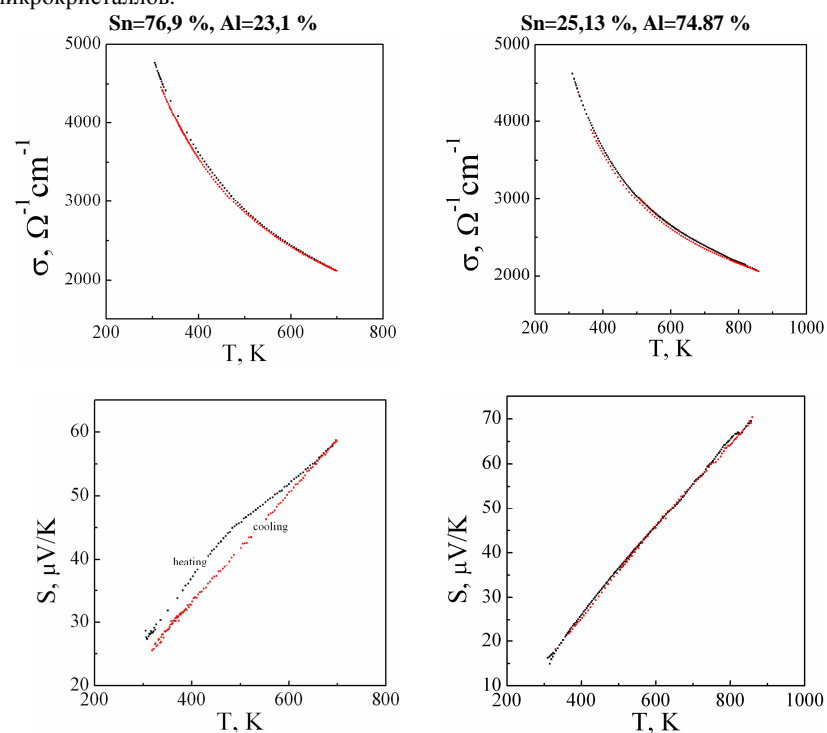


Таблица 2.

Процентные соотношения металлов в растворе-расплаве Al-Sn и параметры кристаллической решетки микрокристаллов CrSi₂

Процентные соотношения металлов в растворе-расплаве	параметры кристаллической решетки микрокристаллов CrSi ₂			
Sn=100 %, Al=0 %	a=4.4191(5)	c=6.383(4)	V=107.95	c/a=1.444
Sn=76,9 %, Al=23,1 %	a=4.530(5)	c=6.389(7)	V=113.54	c/a=1.410
Sn=25,13 %, Al=74.87 %	a=4.546(10)	c=6.410(10)	V=114.72	c/a=1.410
Sn=0 %, Al=100 %	a=4.499(7)	c=6.387(2)	V=111.96	c/a=1.420

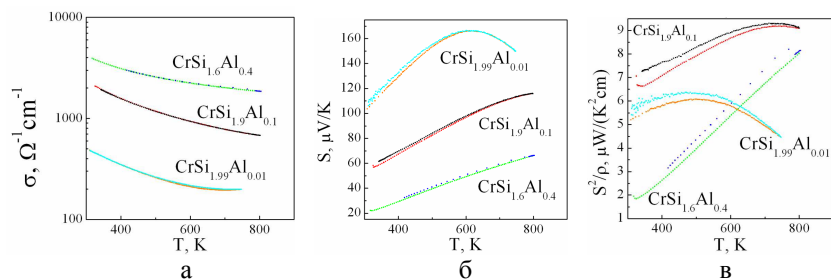


Рис. 2. а - электропроводность, б - т/эдс, в - фактор мощности.

Таблица 3.

Параметры кристаллической решетки текстурированного CrSi₂ с различным уровнем легирования алюминием

CrSi ₂	[Al]=0	a=4.4281	c=6.3691	V=108.155	c/a=1.438
CrSi1.99Al0.01	[Al]=0.01	a=4.434(3)	c=6.381(5)	V=108.64	c/a=1.439
CrSi1.9Al0.1	[Al]=0.1	a=4.4449(6)	c=6.3518(14)	V=108.7	c/a=1.429
CrSi1.6Al0.4	[Al]=0.4	a=4.485(5)	c=6.390(10)	V=111.3	c/a=1.424

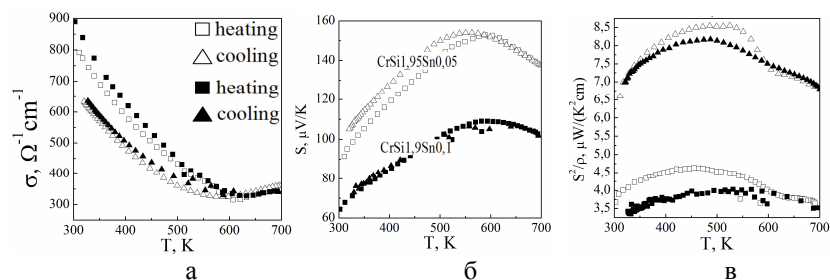


Рис. 3. а - электропроводность, б - т/эдс, в - фактор мощности.

Таблица 4.

Параметры кристаллической решетки текстурированного CrSi₂ с различным уровнем легирования оловом

CrSi ₂	[Sn]=0	a=4.4281,	c=6.3691	V=108.155	c/a=1.438
CrSi1.95Sn0.05	[Sn]=0.05	a=4.429(6),	c=6.361(6),	V=108.06	c/a=1.436
CrSi1.9Sn0.1	[Sn]=0.1	a=4.429(2)	c=6.372(4)	V=108.2	c/a=1.439
CrSi1.6Sn0.4	[Sn]=0.4	a=4.425(2)	c=6.364(5)	V=107.9	c/a=1.438

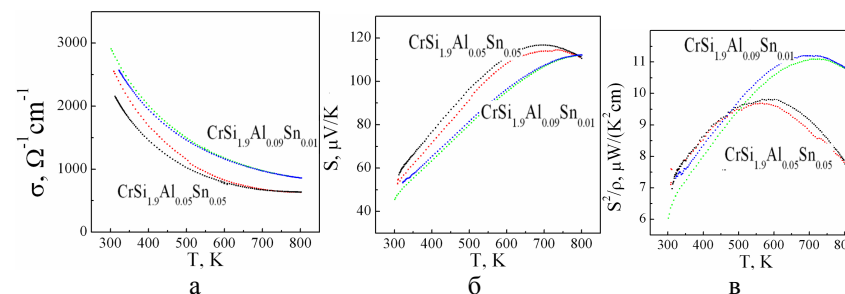


Рис. 4. а - электропроводность, б - т/эдс, в - фактор мощности.

Таблица 5.

Параметры кристаллической решетки текстурированного CrSi₂ с различным уровнем легирования алюминием и оловом

CrSi1.9Al0.09Sn0.01	a=4.450(2)	c=6.383(5)	V=109.46	c/a=1.434
CrSi1.9Al0.05Sn0.05	a=4.429(4)	c=6.378(5)	V=108,35	c/a=1,440

- Выводы.** 1. Показана принципиальная возможность получения композитных термоэлектрических материалов, состоящих из металлической матрицы и высокотемпературного термоэлектрика. 2. Экспериментально показана возможность управления размером микрокристаллов CrSi₂ и их термоэлектрическими свойствами через количественное соотношение металлов-растворителей. 3. На основании предварительных расчетов показано, что частичное освобождение CrSi₂ от металлической матрицы увеличивает теплосоппротивление образца, что дает возможность управления теплопроводностью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, Н.Ф. Картенко, А.С. Колосова, А.С. Орехов, А.Ю. Самунин, Г.Н. Исаченко. ЖТФ, 2010, **80**, 1, 152-154.
2. Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, Н.Ф. Картенко, А.С. Колосова, А.Т. Бурков, О.Н. Урюпин, А.А.Шабалдин. ЖТФ, 2010, **80**, 5, 157-158.
3. Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, С.В. Новиков, Ю.А. Самунин, Г.Н. Исаченко. ЖТФ, 2013, **83**, 2, 141-145.