

ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ FeSi- FeSi₂-CrSi₂,
ЛЕГИРОВАННОЙ КОБАЛЬТОМ

Ф.Ю.Соломкин, Д.А.Пшенай-Северин, А.Ю.Самунин, Г.Н.Исаченко

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

[e.mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru](mailto:f.solomkin@mail.ioffe.ru)

Анизотропия физических свойств термоэлектрических материалов задается не только кристаллической решеткой, но и микроструктурой. Одним из определяющих факторов при этом является условие многофазности материала и упорядоченности фаз в объеме образца. При легировании многофазных систем важным вопросом является также распределение легирующих добавок между фазами и их влияние на свойства материала.

В работе [1] была показана возможность создания слоистых текстурированных многофазных высокотемпературных термоэлектрических материалов на базе FeSi₂-CrSi₂. Было показано, что при изменении соотношения компонентов Cr/Fe в условиях направленной кристаллизации возможно управление геометрическими параметрами слоистой системы и ее термоэлектрическими свойствами. На основании данных, полученных при легировании алюминием, были сделаны расчеты термо-чувствительности образцов.

В настоящей работе проводилось легирование кобальтом. При этом учитывалось, что α -FeSi₂ является двухфазной системой, в которой присутствует FeSi. Моносилицид железа кристаллизуется в виде длинных волокон, пронизывающих весь объем образца. В зависимости от соотношения компонентов Fe/Si такие волокна могут сливаться боковыми поверхностями, образуя слои. На Рис.1 показано расположение FeSi в матрицах FeSi₂ и FeSi_{2.1}.

При отжиге, когда полуметаллическая фаза (α -FeSi₂) превращается в полупроводниковую (β -FeSi₂), механического разрушения системы не происходит. При поэтапном отжиге происходит постепенное «рассасывание» нитей FeSi. Микрорентгеновские исследования образцов после длительного отжига показывают однородное распределение Fe и Si по их объему, что свидетельствует об отсутствии второй фазы в β -FeSi₂. Поэтапный отжиг при температурах ниже температуры фазового перехода ($T_{отж.}=500-700C$) позволяет зафиксировать состояния с анизотропией термоэдс, когда в объеме образца еще остается упорядоченная

микроструктура второй фазы (FeSi), но уже частично произошел фазовый переход с образованием β -FeSi₂ (Табл.1). В случае легирования распределение добавок между фазами в объеме образца может влиять как на стабильность фаз, так и на анизотропию. В Табл.2 показано, как изменяются свойства Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ при поэтапном отжиге. Из таблицы видно, что в образцах, полученных направленной кристаллизацией, возможно получение промежуточных состояний с анизотропией термоэдс и электропроводности.

Легирование кобальтом образцов, состоящих из трех фаз: (α -, β -) FeSi₂, FeSi, CrSi₂, требует знания о поведении каждой из фаз, поэтому в данной работе исследовался ряд составов в пределах каждой из фаз при замещении в них металла на кобальт.

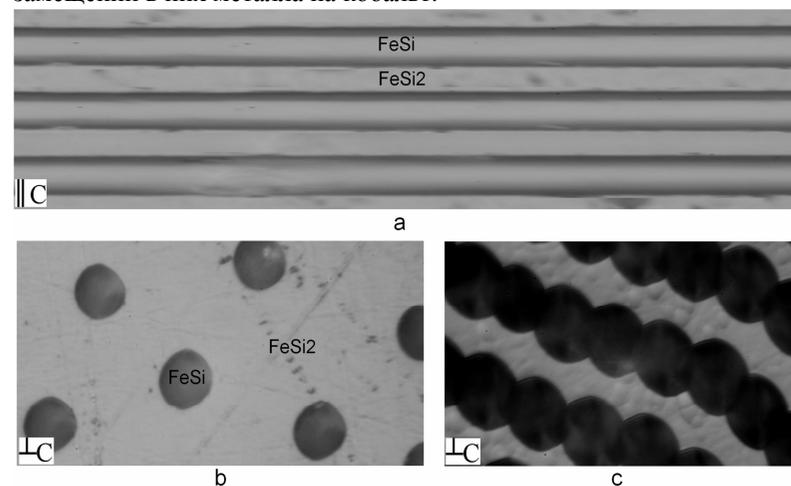


Рис.1 Волокна FeSi в матрице α -FeSi₂ (a, b) и α -FeSi_{2.1} (c) ($\parallel C$ -шлиф вдоль оси кристаллизации образца, $\perp C$ - шлиф перпендикулярно оси кристаллизации образца).

Таблица 1

Поэтапный отжиг α -FeSi₂ +FeSi ($T=825$ K)

длительность отжига (τ , h)	$\alpha \perp$, ($\mu V/K$)	$\alpha \parallel$, ($\mu V/K$)	σ , S/cm
Исходный (α -FeSi ₂)	0.1	0.1	5000
15 min	7	7	4500
+120 min	200	100	17
+60 min	287	167	0.5
+120 min	360	290	0.3
+120 min = 7,25h	390	377	0.2

(β -FeSi ₂)	400	400	0.1
--------------------------------	-----	-----	-----

Таблица 2.

Поэтапный отжиг Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ (T=825 K)

длительность отжига(τ , h)	α_{\perp} , (μ V/K)	α_{\parallel} , (μ V/K)	σ_{\parallel} , S/cm	σ_{\perp} , S/cm
Исходный (Fe _{0.985} Co _{0.015} Si ₂)	+1.7	+1.4	3200	5200
20 min	+2	+2.2	4000	6000
+30 min	-10	-6	3680	5550
+60min=110 min	-55	-17	695	900

На Рис. 2, 3, 4 показано, как меняются термоэдс и электропроводность материалов при замещении металла на кобальт в составах: Fe_{1-x}Co_xSi₂, Fe_{1-x}Co_xSi, Cr_{1-x}Co_xSi₂, x=0-1 до и после отжига. Из графиков видно, что в системе Fe_{1-x}Co_xSi, x=0-1 наблюдается достаточно высокая электропроводность во всем диапазоне составов (1500-3000 S/cm) и низкие значения термоэдс с максимальным значением около 40 μ V/K в области высоких концентраций кобальта ([Co]=0,9). Отжиг существенно не влияет на свойства материалов. В системе Fe_{1-x}Co_xSi₂, после отжига, при x=0.007 наблюдается максимум в области отрицательных значений термоэдс (-250 μ V/K). В системе Cr_{1-x}Co_xSi₂ практический интерес может представлять только область с низким содержанием кобальта.

В Табл. 3 приводятся термоэлектрические параметры для отожженных образцов с низким содержанием кобальта, которые свидетельствуют о принципиальной возможности получения материалов, в объеме которых могут кристаллизоваться фазы с различным знаком термоэдс. В случае направленной кристаллизации существует вероятность их упорядочения.

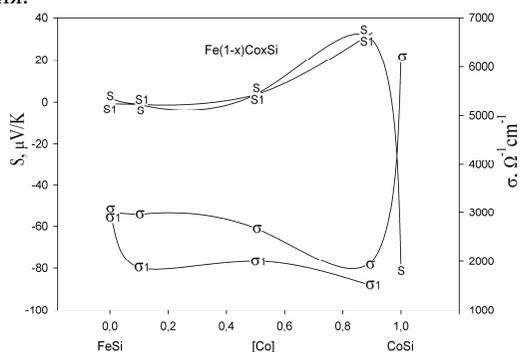


Рис.2. Термоэдс и электропроводность для составов Fe_{1-x}Co_xSi, x=0-1 до (S, σ) и после (S1, σ 1) отжига (T=1173K, τ =60h).

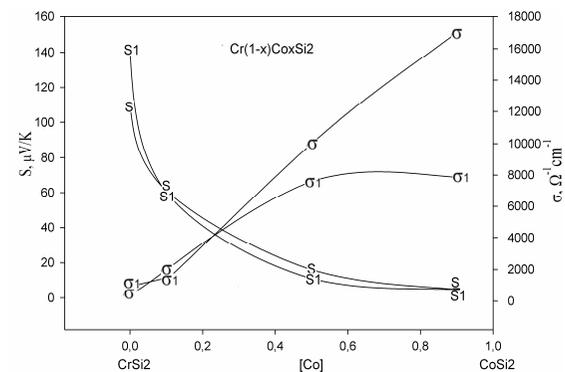


Рис.3. Термоэдс и электропроводность для составов Cr_{1-x}Co_xSi₂, x=0-1 до (S, σ) и после (S1, σ 1) отжига (T=1173K, τ =60h).

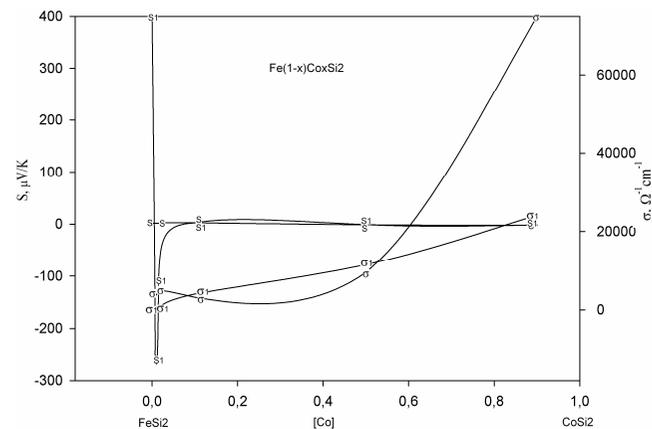


Рис.4. Термоэдс и электропроводность для составов Fe_{1-x}Co_xSi₂, x=0-1 до (S, σ) и после (S1, σ 1) отжига (T=1173K, τ =60h).

Таблица 3.

Термоэдс и электропроводность низколегированных материалов.

Состав	длительность и температура отжига (τ (h), T(C))	α , μ V/K	σ , S/cm
β -Fe _{0.985} Co _{0.015} Si ₂ .1	60h, 900C	-55	200
β -Fe _{0.985} Co _{0.015} Si ₂ .1	+60h, 900C	-270	18
β -Fe _{0.985} Co _{0.015} Si ₂	60h, 900C	-105	150
β -Fe _{0.985} Co _{0.015} Si ₂	+60h, 900C	-170	58
β -Fe _{0.993} Co _{0.007} Si ₂	60h, 900C	-250	51
Fe _{0.985} Co _{0.015} Si	60h, 900C	+0.7	4600
Cr _{0.985} Co _{0.015} Si ₂	60h, 900C	+100	586
Cr _{0.985} Co _{0.015} Si ₂ .1	60h, 900C	+100	500

При использовании рассматриваемых слоистых искусственно-анизотропных материалов в качестве датчиков тепловых потоков важным параметром будет чувствительность датчиков W , зависящая от эффективных коэффициентов термоэдс и теплопроводности слоистой среды, от угла наклона слоев ϕ и отношения толщин слоев $n = d_2 / d_1$. Выражения для чувствительности слоистой среды было рассчитано в [2, 3, 4] и использовалось в [1] для оценки чувствительности из слоев β -FeSi₂ и CrSi₂, легированного Al. Теплопроводности указанных материалов оказываются близкими и равными 10-12 W/m K [5, 6], поэтому оптимальный угол наклона слоев, определяющий оптимизированную по углу наклона слоев чувствительность W_{opt} , оказывается близким к 45°, что удобно для практической реализации. Величина оптимальной чувствительности определяется выражением:

$$W_{opt} = \frac{\alpha_1 (\alpha^* - 1)(\kappa^* - \rho^*)}{2 \kappa_1 \sqrt{\kappa^*}} \sqrt{\frac{n^2}{(1 + Z_{12} T)(n + \kappa^*)(1 + n \kappa^*)(n + \rho^*)^2}}, \quad (1)$$

где $\alpha^* = \alpha_2 / \alpha_1$, $\rho^* = \sigma_1 / \sigma_2$, $\kappa^* = \kappa_2 / \kappa_1$ - отношения термоэдс, электросопротивлений и теплопроводностей слоев, а $Z_{12} T$ - добротность продольного термоэлемента, составленного из материалов слоев, включенных в направлении вдоль слоев, которая обычно пренебрежимо мала. Оптимизация по отношению толщин слоев с учетом $\kappa^* \approx 1$ дает $n_0 = \sqrt{\rho^*}$ [1]. Расчетные зависимости W_{opt} от отношения толщин слоев приведены на рис.5.

Из формулы (1) видно, что увеличение чувствительности возможно в случае слоев n- и p-типа с большими величинами термоэдс разных знаков. В данном случае максимальная положительная термоэдс будет у нелегированного β -FeSi₂ (Таблица 1), а отрицательные значения термоэдс возможны в β -FeSi₂, легированном Co (Таблица 3). В этом случае комбинация материалов слоев β -FeSi₂ $\alpha=400$ мкВ/К (Таблица 1) и β -Fe_{0.985}Co_{0.015}Si_{2.1} с $\alpha = -55$ мкВ/К и -270 мкВ/К (Таблица 3) дают наибольшие значения чувствительности (кривые 4 и 5 на рис.5). К недостаткам такой комбинации материалов относится необходимость искусственного создания различной степени легирования материалов слоев (например, с помощью технологий 3D-печати), а также малая электропроводность нелегированного β -FeSi₂, что приводит в некоторых случаях к малым оптимальным отношениям толщин слоев (кривая 4 на рис.5). Подобных недостатков лишен материал с одинаковым уровнем легирования Co

(кривые 1 и 2 на рис.5). В этом случае легирование FeSi₂ кобальтом приводит к созданию материала n-типа, а легирование CrSi₂ той же примесью дает материал p-типа. Хотя разности термоэдс оказываются не столь велики, что приводит к меньшим значениям чувствительности, отношения удельных сопротивлений не так мало, поэтому оптимальные отношения толщин слоев оказываются ближе к 1.

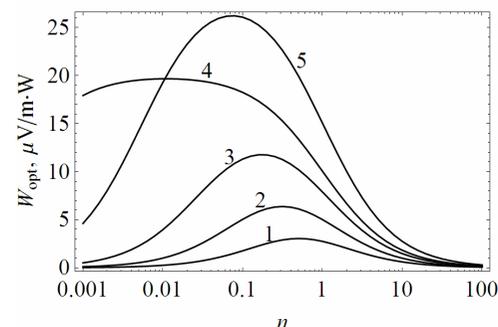


Рис.5. Зависимости оптимизированной по углу наклона чувствительности от отношения толщин слоев n для различных комбинаций материалов слоев (1 – Cr_{0.985}Co_{0.015}Si₂(100 мкВ/К)/ β -Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂(-105мкВ/К), 2 – Cr_{0.985}Co_{0.015}Si₂(100 мкВ/К)/ β -Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂(-170 мкВ/К), 3 – Cr_{0.985}Co_{0.015}Si₂(100 мкВ/К)/ β -Fe_{0.985}Co_{0.015}Si_{2.1}(-270 мкВ/К), 4 – β -FeSi₂(400 мкВ/К)/ β -Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂(-55 мкВ/К), 5 – β -FeSi₂(400 мкВ/К)/ β -Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂(-270мкВ/К)).

ЛИТЕРАТУРА

1. Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, С.В. Новиков, А.Ю. Самунин, Д.А. Пшеная-Северин, Г.Н. Исаченко. ЖТФ, 2014, **84**, 8, 106-111.
2. Бабин В.П., Гудкин Т.С., Дашевский З.М., Дудкин Л.Д., Иорданишвили Е.К., Кайданов В.И., Коломоец Н.В., Нарва О.М., Стильбанс Л.С. ФТП. 1974, **8**, 748.
3. Геращенко О.А., Иорданишвили Е.К., Гудкин Т.С., Фискинд Е.Э., Погурская Ж.Л. ИФЖ. 1978, **35**, 229.
4. Снарский А.А., Томчук П.М. УФЖ. 1987, **32**, 66.
5. Waldecker G., Meinhold H., Birkholz U. Phys. Stat. Sol. (a).1973. **15**, 143.
6. Воронов Б.К., Дудкин Л.Д., Трусова Н.Н. Химическая связь в полупроводниках. Минск: Наука и техника. 1969, 291 с.