

УДК 538.911

## ВОЗМОЖНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ХРОМА В КАЧЕСТВЕ КОММУТАЦИОННОГО МАТЕРИАЛА ДЛЯ CrSi<sub>2</sub>

© 2021 г. Ф. Ю. Соломкин<sup>а</sup>, А. Ю. Самунин<sup>а</sup>, Н. В. Зайцева<sup>а</sup>,  
Н. В. Шаренкова<sup>а</sup>, Г. Н. Исаченко<sup>а</sup>, К. Л. Самусевич<sup>с</sup>, В. В. Клечковская<sup>б, \*</sup>,  
А. С. Орехов<sup>б</sup>, Е. В. Ракова<sup>б</sup>, Е. В. Дроздова<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021 Россия

<sup>б</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, 119333 Россия

<sup>с</sup>Университет ИТМО, Санкт-Петербург, 197101 Россия

\*e-mail: klechvv@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 25.12.2020 г.

После доработки 23.01.2021 г.

Принята к публикации 25.01.2021 г.

Исследована возможность использования слоев металлического хрома в качестве коммутационного материала для среднетемпературного термоэлектрика CrSi<sub>2</sub>. Образцы CrSi<sub>2</sub>/Cr получали методом горячего прессования мелкодисперсного электролитического порошка хрома с монокристаллическим и поликристаллическим дисилицидом хрома с последующим высокотемпературным отжигом. Методами рентгенофазового анализа, растровой электронной микроскопии, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии и дифракции обратного рассеянных электронов показано, что как в объеме термоэлектрического материала, так и на границе раздела Cr–CrSi<sub>2</sub> дополнительные фазы не образуются. Следовательно, Cr может быть рекомендован в качестве коммутационного материала.

**Ключевые слова:** дисилицид хрома, металлический хром, коммутационный материал, граница раздела фаз, растровая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ.

DOI: 10.31857/S1028096021070189

### ВВЕДЕНИЕ

При поиске наиболее эффективных термоэлектрических материалов особое внимание уделяют применению новых и оптимизации существующих термоэлектрических соединений. Важным вопросом для практического использования этих материалов является коммутация термоэлементов с токоподводами и их стабильность при термостабильности.

Известно, что металл, используемый для коммутации, при высоких температурах может взаимодействовать с материалом полупроводника с образованием дополнительных фаз, влияющих на его физические свойства. В самом полупроводнике в результате эксплуатации при высоких температурах тоже могут наблюдаться фазовые переходы и образование дополнительных фаз, которые могут взаимодействовать с материалом токоподвода. Поэтому выбор коммутационного материала и исследование его взаимодействия с полупроводником важны для достижения ста-

бильности физических свойств термоэлектрических преобразователей в процессе эксплуатации.

CrSi<sub>2</sub> является одним из перспективных среднетемпературных термоэлектриков *p*-типа проводимости с шириной запрещенной зоны 0.35 эВ [1] и рекордным фактором мощности с максимумом 45 мкВт/(K<sup>2</sup> · см) при *T* = 600 К [2, 3]. Стабильность термоэлектрических свойств дисилицида хрома рассматривали в [2, 3], где была показана его высокая эффективность и перспективность для промышленного применения. Вопросы коммутации CrSi<sub>2</sub> с токоподводами, выбора материала для коммутации и исследования возможности его взаимодействия с полупроводником при высоких температурах в известных к настоящему времени работах не были рассмотрены.

Согласно диаграмме состояния системы Cr–Si [4–6] и кристаллографической базе данных, существуют четыре кристаллические модификации силицида хрома, имеющие кубическую, тетрагональную и гексагональную элементарные ячейки (табл. 1) [7–9]. Известны две модификации диси-

**Таблица 1.** Кристаллические модификации силицида хрома

Фаза	Пр. гр.	Параметры ячейки, нм			Ссылка
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	
Cr <sub>3</sub> Si	<i>Pm</i> $\bar{3}n$	4.555	4.555	4.555	[7]
CrSi <sub>2</sub>	<i>P6</i> <sub>2</sub> 22	4.422	4.422	6.351	[7]
CrSi	<i>P2</i> <sub>1</sub> 3	4.62	4.62	4.620	[7]
Cr <sub>5</sub> Si <sub>3</sub>	<i>I4/mcm</i>	9.17	9.17	4.636	[8]
CrSi <sub>2</sub>	<i>P6</i> <sub>4</sub> 22	4.4283	4.4283	6.368	[9]

лицида хрома, описываемыми пространственными группами (пр. гр.) *P6*<sub>2</sub>22 и *P6*<sub>4</sub>22.

На термоэлектрические свойства и морфологию дисилицида хрома существенно влияют методы получения и технология синтеза материала [10, 11]. Как было показано в [3, 4], фактор мощности CrSi<sub>2</sub> сильно зависит от условий кристаллизации. Так, при быстрой кристаллизации в объеме термоэлектрика выделяются микрокристаллы кремния, а при длительной направленной кристаллизации (метод Бриджмена) фактор мощности значительно возрастает, дополнительные фазы отсутствуют. При отжиге монокристаллов при 1573 К в течение 170 ч фактор мощности CrSi<sub>2</sub> снижается до 20 мкВт/(К<sup>2</sup> · см); при *T* = 600 К наблюдается твердотельный фазовый переход с выпадением микрокристаллического кремния [2]. Такой же эффект обнаруживается при высокотемпературных измерениях термоэлектрических параметров спрессованных микрокристаллов дисилицида хрома, полученных из раствора в расплаве олова [3]. Следовательно, при определенных условиях CrSi<sub>2</sub> может проявлять нестабильность состава.

При учете флуктуаций состава полупроводника в пределах области гомогенности [4] и вероятность появления вторичных фаз в результате высокотемпературного отжига в настоящей работе была поставлена цель исследовать микроструктуру, фазовый и химический составы образцов поликристаллического и монокристаллического дисилицида хрома, запрессованного в порошок хрома, чтобы понять возможность использования хрома в качестве коммутационного материала. Особое внимание было уделено изучению микроструктуры и фазового состава.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

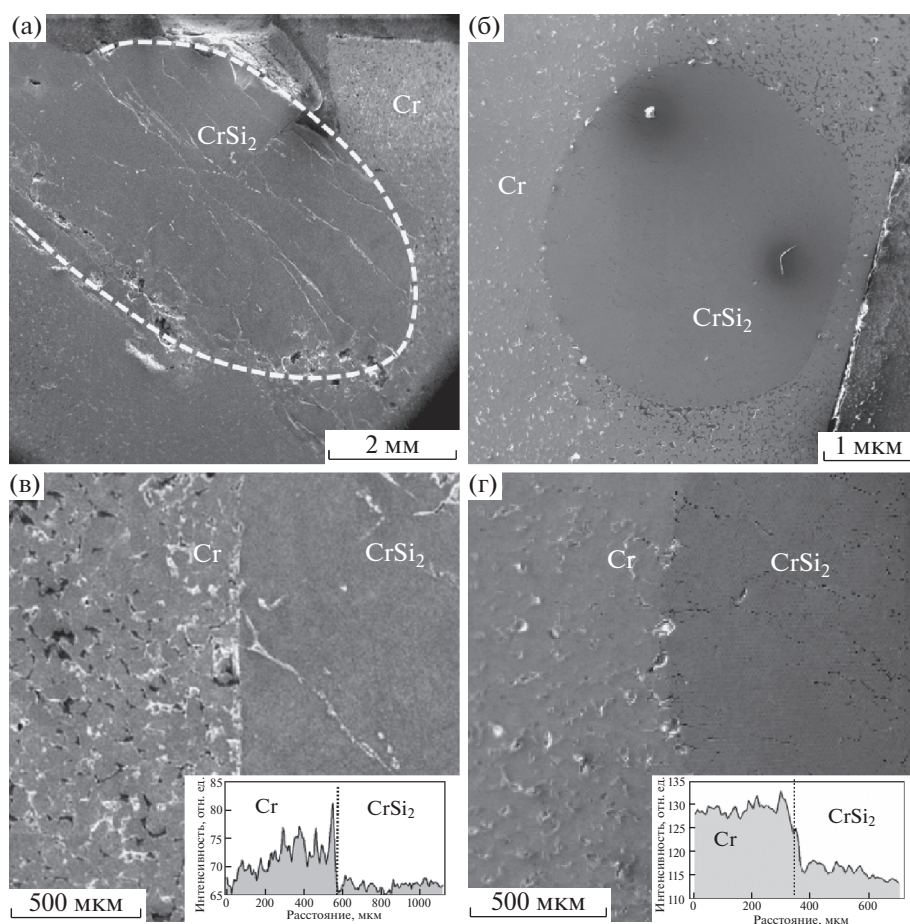
Чтобы сформировать резкую границу раздела между Cr и CrSi<sub>2</sub>, образцы изготавливали методом горячего прессования с последующим отжигом на воздухе. Для изоляции от влияний внешней среды дисилицид хрома целиком запрессовывали в объеме мелкодисперсного порошка электролитического хрома. Горячее прессование проводили в вакууме при температуре *T* = 1213 К и давлении *P* = 1 т/см<sup>2</sup>. Образцы отжигали на воздухе при *T* = 1173 К в течение 50 ч.

Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3 (CuK<sub>α</sub>-излучение). Для изучения микроструктуры образцов в окрестности границы раздела и уточнения локального фазового состава был применен метод растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа FEI Quanta 200 3D (ускоряющее напряжение до 30 кВ), оборудованного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром EDAX с Si(Li) детектором и приставкой регистрации дифракции обратно рассеянных электронов EDAX DigiView EBSD с разрешением 1392 × 1040 пикселей. Анализ химического состава образца осуществляли при ускоряющем напряжении 20 кВ. Картины дифракции обратно рассеянных электронов регистрировали при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка 9.7 нА. Обработка экспериментальных данных была реализована в программной среде MATLAB с помощью пакета MTEX [12].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Из диаграмм состояния Cr–Si следует, что синтез дисилицида хрома происходит при *T* = 1748–1843 К [4–6]. Это значительно выше температуры, при которой образцы запрессовывали в порошок хрома (1213 К). Анализ рентгенограмм полученных образцов, содержащих поликристаллический и монокристаллический дисилицид хрома, показал, что в объеме материала и на границе раздела Cr–CrSi<sub>2</sub> вторичные фазы не образуются.

На рис. 1 представлены РЭМ-изображения микроструктуры образцов с поликристаллическим и монокристаллическим дисилицидом хрома в оболочке из порошка хрома. На рис. 1а, в показан общий вид поверхности поперечного среза образца, содержащего монокристалл CrSi<sub>2</sub>, а также увеличенное РЭМ-изображение участка границы раздела Cr–CrSi<sub>2</sub> и профиль интенсивности РЭМ-изображения поперек границы раздела (рис. 1в, вставка). На рис. 1б, 1г представлены



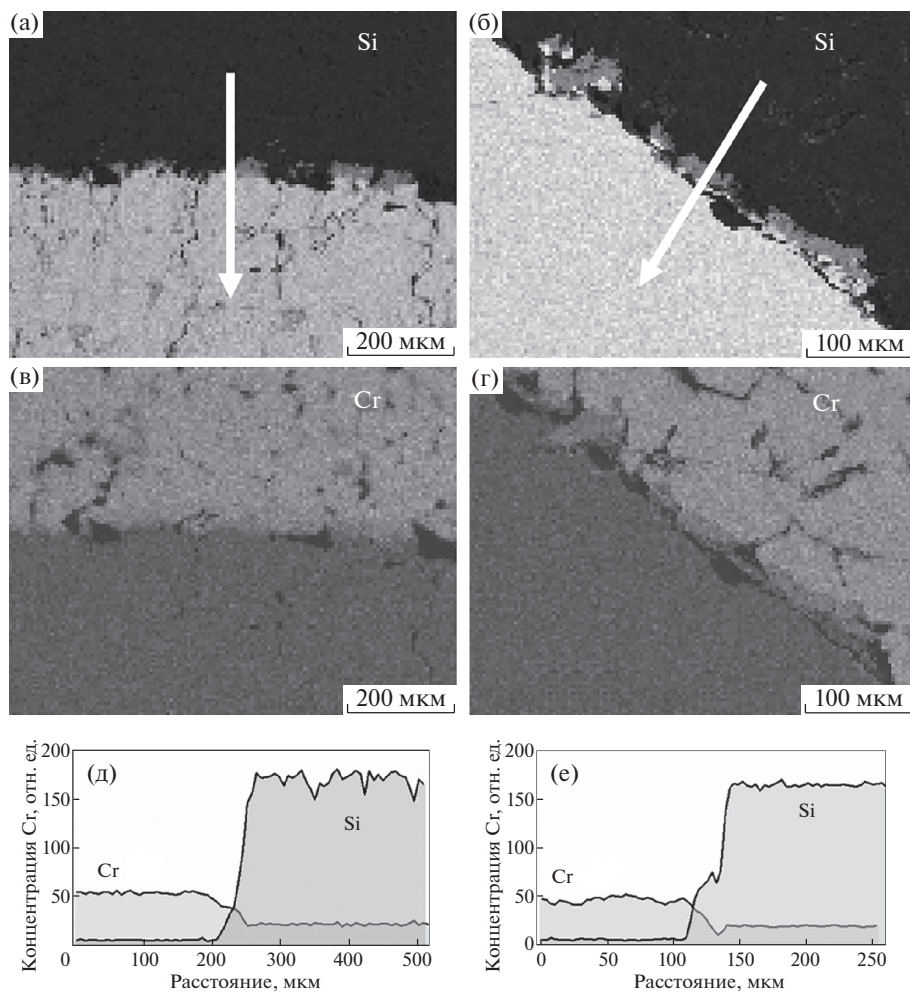
**Рис. 1.** РЭМ-изображения поверхностей поперечных срезов (а, б) и границ раздела  $\text{CrSi}_2$ —Cr (в, г) для образцов с монокристаллическим (а, в) и поликристаллическим (б, г) дисилицидом хрома в оболочке Cr. На вставках — профили интенсивности поперек границ.

аналогичные данные для образца, содержащего поликристаллический дисилицид хрома. Видно, что на границе раздела  $\text{CrSi}_2$ —Cr наблюдается скачок интенсивности, свидетельствующий о том, что  $\text{CrSi}_2$  и Cr в условиях данных экспериментов химически не взаимодействуют друг с другом и дополнительные фазы не образуются.

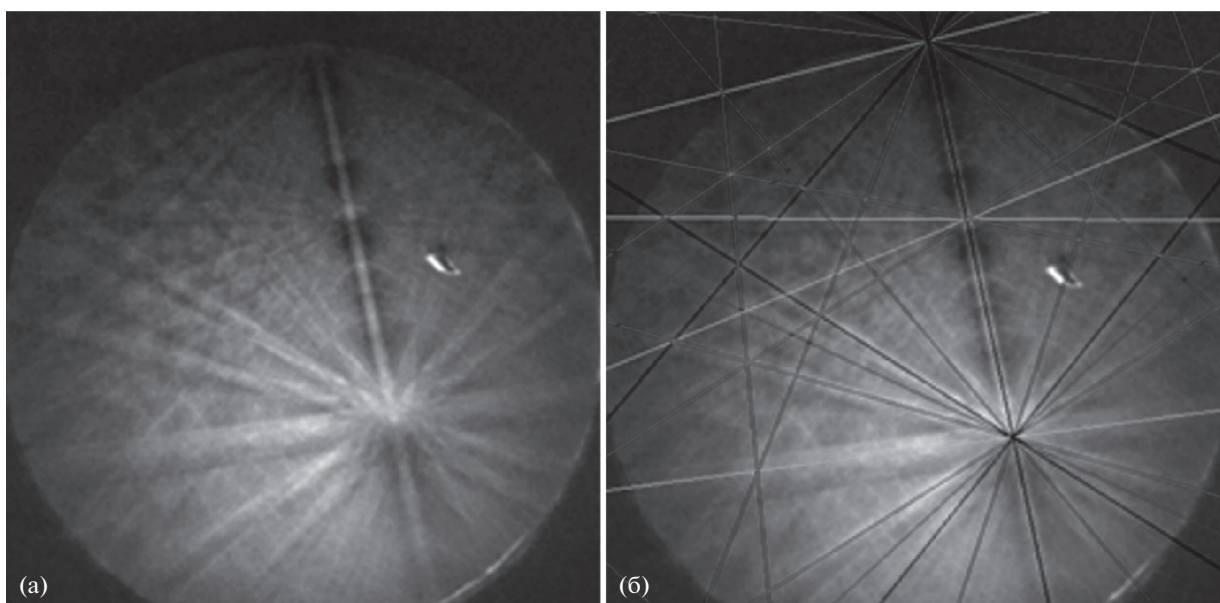
Химический состав образцов анализировали при ускоряющем напряжении 20 кВ. На рис. 2 представлены карты распределения хрома и кремния в образцах с монокристаллическим (рис. 2а, 2в) и поликристаллическим дисилицидом хрома (рис. 2б, 2г), полученные методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭДС). Видно, что распределение хрома и кремния в области  $\text{CrSi}_2$  и спрессованного порошка Cr равномерное. На рис. 2д, 2е изображены профили распределения хрома и кремния в образце вдоль линии сканирования, расположенной поперек границы раздела. Видно, что соотношение элементов остается постоянным по обе

стороны границы раздела. На границе наблюдается скачок, свидетельствующий о резком изменении элементного состава. Данные ЭДС соответствуют предполагаемому составу образцов, в центре которых находится монокристаллический и поликристаллический дисилициды хрома, запрессованные в порошок хрома.

Кристаллическую структуру термоэлектрика и локальный фазовый состав вблизи границы раздела  $\text{CrSi}_2$ /Cr также исследовали методом дифракции обратно рассеянных электронов. Сопоставление расчетных и экспериментальных картин Кикучи для известных фаз силицидов хрома показало наилучшее совпадение с гексагональной фазой  $\text{CrSi}_2$ . На рис. 3 приведены для сопоставления экспериментальная картина Кикучи и расчетная в случае гексагональной фазы  $\text{CrSi}_2$  (пр. гр.  $R\bar{6}_22$ ). Дифракционная картина порошка хрома в исследуемых образцах содержит два диффузных кольца, что свидетельствует о его нанокристаллическом или аморфном состоянии.



**Рис. 2.** ЭДС-карты распределения кремния (а, б) и хрома (в, г) и профили распределения Cr и Si перпендикулярно границе  $\text{CrSi}_2$ –Si (д, е) в образцах с монокристаллическим (а, в, д) и поликристаллическим  $\text{CrSi}_2$  (б, г, е), запрессованными в порошок Cr.



**Рис. 3.** Экспериментальная картина Кикучи (а) и ее наложение на расчетное положение линий Кикучи для фазы  $\text{CrSi}_2$  (пр. гр.  $R622$ ) (б).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ электронно-микроскопических и рентгеновских данных, полученных при исследовании образцов с включенными монокристаллами и поликристаллами дисилицида хрома, запрессованными в порошок хрома, показал, что горячее прессование и отжиг не влияют на фазовый состав поликристаллов и монокристаллов дисилицида хрома. Материалу полупроводника соответствует гексагональная фаза с пр. гр.  $P6_22$ . В результате горячего прессования и последующего высокотемпературного отжига на границе раздела  $\text{CrSi}_2$ –Cr вторичные фазы не формируются. Полученные результаты свидетельствуют о том, что Cr может быть рекомендован в качестве коммутационного материала для создания устройств на основе термоэлектрика  $\text{CrSi}_2$ .

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллографии и фотоники” РАН (проект RFMEFI62119X0035).

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Fedorov M.I., Zaitsev V.K.* // Handbook of Thermoelectric / Ed. by Rowe D.M. N.Y.: CRC press, 2006. P. 31.
2. *Соломкин Ф.Ю., Суворова Е.И., Зайцев В.К., Новиков С.В., Бурков А.Т., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н.* // Журн. тех. физики. 2011. Т. 81. Вып. 2. С. 147.
3. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Новиков С.В., Самунин Ю.А., Исаченко Г.Н.* // Журн. тех. физики. 2013. Т. 83. Вып. 2. С. 141.
4. *Gel'd P.V., Sidorenko F.A.* // Silicides of Transition Metals of the Fourth Period. M.: Metallurgiya, 1971. P. 90.
5. *Gokhale A.B., Abbaschian G.J.* // J. Phase Equilibria. 1987. V. 8. P. 474.  
<https://doi.org/10.1007/BF02893156>
6. *Okamoto H.* // J. Phase Equilibria. 2001. V. 22. P. 593.
7. *Boren B.* // Archive Chem., Mineral. Geol. 1933. № 11. P. 1.
8. *Dauben C.H., Templeton D.H., Myers C.E.* // J. Phys. Chem. 1956. № 60. P. 443.  
<https://doi.org/10.1021/j150538a015>
9. *Tanaka K., Nawata K., Koiwa M., Yamaguchi M., Inui H.* // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. № 646. P. 4.3.1.
10. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф., Колоцова А.С., Орехов А.С., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н.* // Журн. тех. физики. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 152.
11. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф., Колоцова А.С., Бурков А.Т., Урюпин О.Н., Шабалдин А.А.* // Журн. тех. физики. 2010. Т. 80. Вып. 5. С. 157.
12. *Hielscher R., Schaeben C.* // J. Appl. Crystallogr. 2008. V. 41. № 6. P. 1024.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889808030112>

Feasibility of Using Chromium as a Switching Material for  $\text{CrSi}_2$ 

**F. Yu. Solomkin<sup>1</sup>, A. Yu. Samunin<sup>1</sup>, N. V. Zaitseva<sup>1</sup>, N. V. Sharenkova<sup>1</sup>, G. N. Isachenko<sup>1</sup>, K. L. Samusevich<sup>3</sup>, V. V. Klechkovskaya<sup>2,\*</sup>, A. S. Orekhov<sup>2</sup>, E. V. Rakova<sup>2</sup>, E. V. Drozdova<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*Ioffe Physical-Technical Institute RAS, Saint-Petersburg, 194021 Russia*

<sup>2</sup>*Shubnikov Institute of Crystallography FSR Center “Crystallography and Photonics” RAS, Moscow, 119333 Russia*

<sup>3</sup>*ITMO University, St. Petersburg, 197101 Russia*

\**e-mail: klechvv@crys.ras.ru*

The feasibility of using layers of metallic chromium as a switching material for a medium-temperature thermoelectric  $\text{CrSi}_2$  was investigated. The  $\text{CrSi}_2/\text{Cr}$  samples were synthesized by hot pressing of the fine electrolytic chromium powder with single crystal and polycrystalline chromium disilicide, followed by high-temperature annealing. X-ray phase analysis, scanning electron microscopy, energy X-ray dispersive spectroscopy and electron backscatter diffraction showed that no secondary phases were formed both in the bulk of the thermoelectric material and at the  $\text{CrSi}_2$ –Cr interface. Therefore, Cr can be recommended as a switching material.

**Keywords:** chromium disilicide, metallic chromium, contact material, interface, scanning electron microscopy, X-ray phase analysis.