

УДК 538.911

СТРУКТУРА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА β -FeSi₂, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

© 2024 г. Ф. Ю. Соломкин^{a,*}, Н. В. Шаренкова^a, Г. Н. Исаченко^a, А. Ю. Самунин^a,
А. А. Шабалдин^a, И. А. Кулик^a, Н. А. Архарова^b, М. С. Лукасов^{b,**}

^aФизико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, 194021 Россия

^bИнститут кристаллографии им. А.В. Шубникова Курчатовского Комплекса
кристаллографии и фотоники НИЦ “Курчатовский институт”, Москва, 119333 Россия

*e-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru

**e-mail: maxim-sl@list.ru

Поступила в редакцию 29.01.2024 г.

После доработки 07.03.2024 г.

Принята к публикации 07.03.2024 г.

Исследована возможность замещения железа на кобальт в дисилициде железа. Показано, что в широкой области составов попытка замещения железа кобальтом приводит к образованию силицидов кобальта. На примере состава Fe_{0.985}Co_{0.015}Si₂ показано, что при направленной кристаллизации и последующем отжиге образцов образуется регулярная микроструктура. Наблюдается анизотропия термоэлектрических свойств вдоль и поперек оси кристаллизации образца. В области низких концентраций кобальта при переходе к чистому β -FeSi₂ резко изменяются знак и величина термоэдс.

Ключевые слова: направленная кристаллизация, фазовый состав, микроструктура, термоэлектрики, дисилицид железа.

DOI: 10.31857/S1028096024070082, EDN: EUYIAN

ВВЕДЕНИЕ

Силициды переходных 3d-металлов — перспективные термоэлектрические материалы для производства средне- и высокотемпературных преобразователей тепла в электрический ток [1–7]. Эти материалы не токсичны и могут работать без специальной защиты в окислительной среде при высоких температурах. Особый интерес представляет возможность взаимозамещения 3d-металлов в силицидном материале, при котором возможно образование фаз, различающихся термоэлектрическими свойствами [8–10]. В случае направленной кристаллизации многофазного материала, как правило, происходит упорядочение различных фаз с образованием регулярной микроструктуры, что может приводить к высокой анизотропии. В настоящей работе исследована возможность получения таких материалов на базе дисилицида железа при постепенном замещении железа на кобальт.

В области стехиометрического состава Fe:Si = 1:2 известны три модификации дисилицида

железа: высокотемпературная метастабильная (тетрагональная α -FeSi₂), которая обладает свойствами полуметалла [11]; низкотемпературная полупроводниковая, стабильная при комнатной температуре (ромбическая β -FeSi₂) с низкой электропроводностью, но значительной термоэдс [12]; метастабильная γ -FeSi₂ (кубическая гранецентрированная). Согласно [13], γ -FeSi₂ обладает ферромагнитными свойствами.

При переходе из тетрагональной в ромбическую фазу значительно изменяются объем элементарной ячейки и количество атомов в ней (α -FeSi₂: V = 37 Å³, N = 3; β -FeSi₂: V = 604 Å³, N = 48), что, как считали, приводит к большим механическим напряжениям и невозможности получения макрообразцов β -фазы [14, 15]. Однако в [16, 17] была показана возможность синтеза макрокристаллов β -FeSi₂ как при длительной направленной кристаллизации, так и при отжиге кристаллов α -FeSi₂. Как правило, в α -FeSi₂ в качестве второй фазы присутствует моносилицид железа (FeSi), который кристаллизуется в мат-

рице α -фазы в виде регулярной системы нитей, пронизывающей весь объем образца [16, 17]. При поэтапном отжиге α -FeSi₂ эта фаза постепенно исчезает. Вероятно, при отжиге FeSi играет роль “арматуры” и источника материала (атомов) для построения объемной, многоатомной ромбической ячейки β -FeSi₂.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

В настоящей работе образцы разного состава изготавливали как прямым сплавлением компонентов без последующей направленной кристаллизации, так и направленной кристаллизацией методом Бриджмена. Образцы отжигали на воздухе при температуре 973 К.

Фазовый состав образцов исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 ($\text{CuK}\alpha$ -излучение). Микроструктуру и элементный состав образцов до и после отжига изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием автоэмиссионного растрового двухлучевого электронно-ионного микроскопа

FEI Scios, оборудованного рентгеновским энергодисперсионным спектрометром EDAX с Si(Li) детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ

После синтеза прямым сплавлением компонентов (Co, Fe, Si) по данным рентгенофазового анализа в неотожженных образцах образуются фазы CoSi, FeSi, CoSi₂, α -FeSi₂ (табл. 1). При количественной оценке фаз CoSi и FeSi приведено их суммарное содержание, так как они изоструктурны (пр. гр. *P213*) и имеют близкие параметры кристаллической решетки: $a = 4.45 \text{ \AA}$ (CoSi), $a = 4.50 \text{ \AA}$ (FeSi), поэтому их дифрактограммы практически совпадают.

После отжига в образцах с низким содержанием кобальта наблюдаются снижение электропроводности (σ) и высокие значения термоэдс ($S = -220 \text{ мкВ/К}$), что соответствует *n*-типу проводимости. При переходе к чистому β -FeSi₂ резко изменяются величина и знак термоэдс ($S = +415 \text{ мкВ/К}$, *p*-тип проводимости) (табл. 2), что

Таблица 1. Термоэдс (S), электропроводность (σ) и фазовый состав образцов, синтезированных прямым сплавлением компонентов, до отжига

Образец	S , мкВ/К	σ , Ом/см	Фазовый состав, %
Fe _{0.1} Co _{0.9} Si ₂	-1.15	36000	CoSi ₂ ~ 98
Fe _{0.5} Co _{0.5} Si ₂	-0.36	7437	α -FeSi ₂ ~ 42, CoSi ₂ ~ 42, FeSi ~ 16
Fe _{0.9} Co _{0.1} Si ₂	-2.8	6815	α -FeSi ₂ ~ 58, (CoSi+ FeSi) ~ 42
Fe _{0.985} Co _{0.015} Si ₂	-2.3	6900	α -FeSi ₂ ~ 72, (CoSi+ FeSi) ~ 28
Fe _{0.993} Co _{0.007} Si ₂	-2.5	6000	α -FeSi ₂ ~ 78, (CoSi+ FeSi) ~ 22
Fe _{0.9999} Co _{0.0001} Si ₂	-1	3100	α -FeSi ₂ ~ 78, (CoSi+ FeSi) ~ 22
FeSi ₂	-3	4680	α -FeSi ₂ ~ 70, FeSi \leq 30

Таблица 2. Термоэдс (S), электропроводность (σ) и фазовый состав образцов, синтезированных прямым сплавлением компонентов, после отжига при 973 К

Образец	S , мкВ/К	σ , Ом/см	Фазовый состав, %
Fe _{0.1} Co _{0.9} Si ₂	-1.32	24590	CoSi ₂
Fe _{0.5} Co _{0.5} Si ₂	-0.44	9400	α -FeSi ₂ ~ 50, CoSi ₂ ~ 50, FeSi — следы
Fe _{0.9} Co _{0.1} Si ₂	-3.5	4826	α -FeSi ₂ ~ 74, (CoSi+FeSi) ~ 26
Fe _{0.985} Co _{0.015} Si ₂	-150	166	β -FeSi ₂ , α -FeSi ₂ — следы, (CoSi+FeSi) — следы
Fe _{0.993} Co _{0.007} Si ₂	-220	130	β -FeSi ₂ , (CoSi+FeSi) — следы
Fe _{0.9999} Co _{0.0001} Si ₂	+177	40	β -FeSi ₂ , (CoSi+FeSi) — следы
FeSi ₂	+415	1.4	β -FeSi ₂

Таблица 3. Электропроводность (σ) и термоэдс (S) $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ параллельно (\parallel) и ортогонально (\perp) оси направленной кристаллизации при поэтапном отжиге при 973 К

Длительность отжига, ч	S_{\parallel} , мкВ/К	S_{\perp} , мкВ/К	σ_{\parallel} , Ом/см	σ_{\perp} , Ом/см
0.3	+1	+2	4000	6000
0.5	-6	-10	3680	5500
1	-20	-60	1000	1500
90	-360	-490	2.1	1.8

может свидетельствовать об изменении как фазового состава, так и зонной структуры.

При совместном рассмотрении зависимостей электропроводности и термоэдс отожженных образцов (экстраполяция в пределах $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ – $\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{Si}_2$) наблюдается область концентраций, близких по составу к $\text{Fe}_{0.96}\text{Co}_{0.04}\text{Si}_2$ ($S = -100$ мкВ/К, $\sigma = 1000$ Ом/см), что, вероятно, может быть использовано в практической работе.

В ряду синтезированных прямым сплавлением компонентов (Co, Fe, Si) составов любой может быть получен и методом направленной кристаллизации. В настоящем исследовании был выбран один из составов с низкой концентрацией кобальта $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$, на примере которого исследовали микроструктуру и термоэлектрические свойства материала в области резкого изменения типа проводимости. При выращивании силицидов методом Бриджмена и последующем поэтапном отжиге в образцах формируется блочная микроструктура.

В пределах блоков наблюдается относительное упорядочение, регулярность микроструктуры, анизотропия термоэлектрических свойств вдоль и поперек оси кристаллизации образца (табл. 3). Таким образом, при направленной кристаллизации показана принципиальная возможность получения материала с высокой анизотропией термоэлектрических параметров.

На рис. 1а видны сечения “нитей” FeSi, армирующих матрицу α -FeSi₂. После отжига образцов (рис. 1б) включения фазы FeSi “размываются” и составляющие их атомы, очевидно, становятся строительным материалом при трансформации фазы α -FeSi₂ в β -FeSi₂. Исследование элементного состава матрицы $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ и включений методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии до и после отжига (рис. 2) показало, что при такой концентрации кобальта отдельные фазы его силицидов не образуются. По-видимому, кобальт рассеян по всему объему кристалла и вносит свой вклад в свойства в каче-

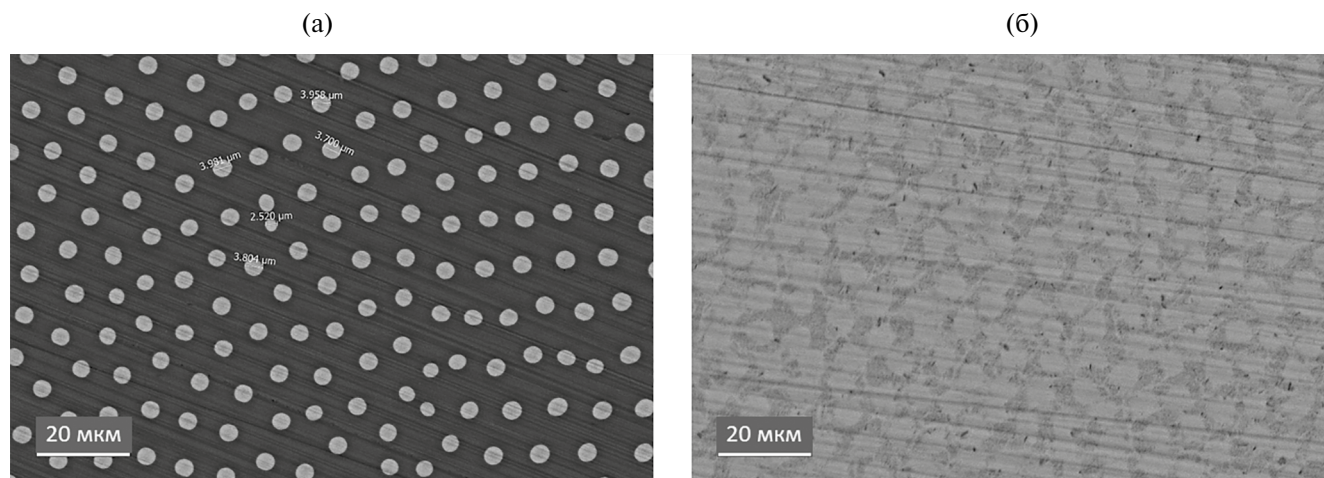


Рис. 1. РЭМ-изображения поверхности $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$, ориентированной перпендикулярно оси роста кристалла, до (а) и после (б) отжига.

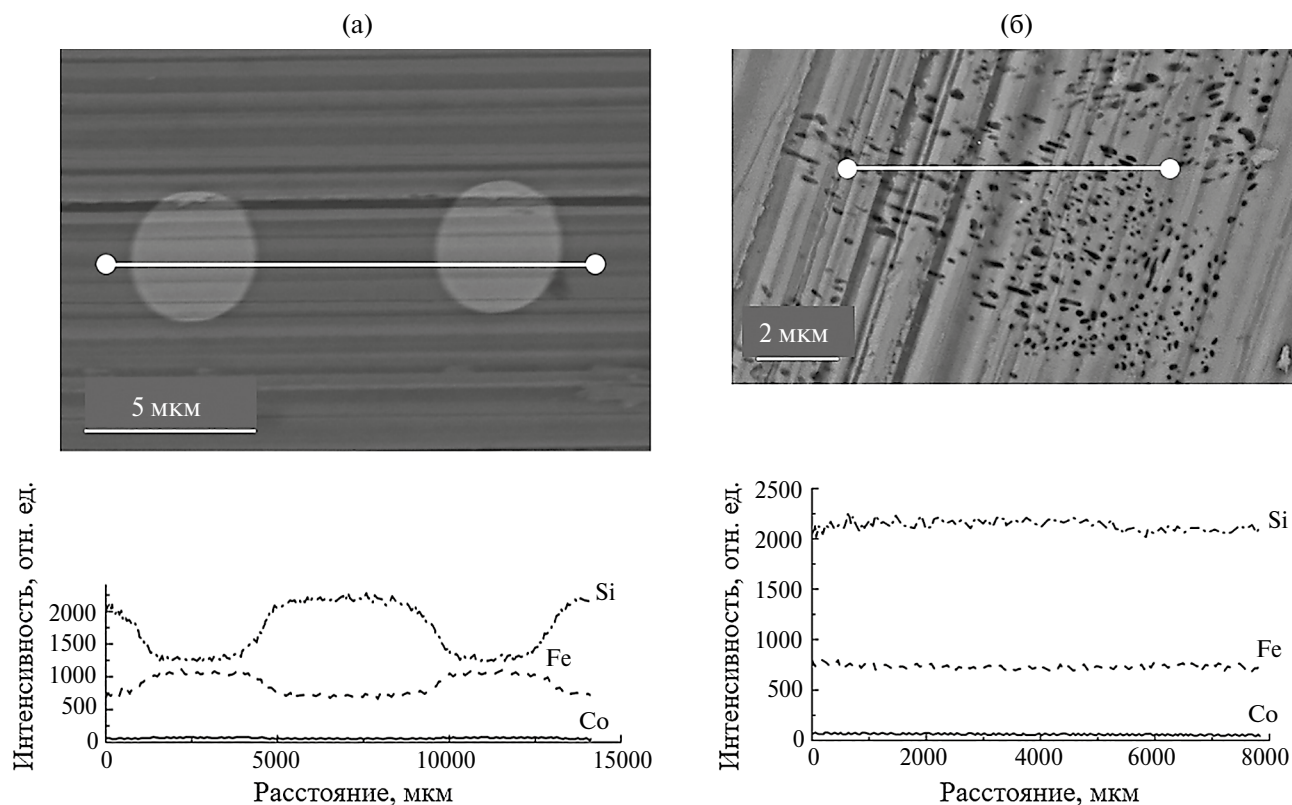


Рис. 2. РЭМ-изображения поверхности $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$, ориентированной перпендикулярно оси роста кристалла, до (а) и после (б) отжига, а также содержание Si, Fe и Co вдоль линий на середине участков образца, представленных на изображениях.

стве атомов замещения в основных фазах (FeSi , α - FeSi_2 , β - FeSi_2).

ВЫВОДЫ

Попытка замещения железа на кобальт в ди-силициде железа приводит к образованию многофазной системы, состоящей из силицидов железа и силицидов кобальта.

На примере состава $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ показана принципиальная возможность получения при направленной кристаллизации методом Бриджмена материала с высокой анизотропией термоэлектрических параметров.

В области низких концентраций кобальта при переходе к чистому β - FeSi_2 резко изменяются величина и знак термоэдс (изменяется тип проводимости), что может свидетельствовать об изменении как фазового состава, так и зонной структуры материала.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа частично выполнена в рамках Госзадания НИЦ “Курчатовский институт” на оборудо-

вании ЦКП ККК и Ф “Структурная диагностика материалов”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ivanenko L.I., Shaposhnikov V.L., Filonov A.B., Krivosheeva A.V., Borisenko V.E., Migas D.B., Miglio L., Schumann J.* // *Thin Solid Films*. 2004. V. 461. P. 141. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2004.02.088>
2. *Borisenko V.E., Ivanenko L., Lange H., Heinrich A.* // *Semicond. Silicides*. 2000. V. 39. P. 243.
3. *Мьюрарка Ш.* Силициды для СБИС. М.: Мир, 1986. 176 с.
4. *Винокурова П.И., Власов А.В., Кулатов Э.Т.* // *Тр. ИОФ АН*. 1991. Т. 32. С. 26.
5. *Гельд П.В., Сидоренко Ф.А.* Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1971. 584 с.
6. *Гельд В.П., Повзнер А.А., Абельский Ш.Ш.* // *ДАН СССР*. 1990. Т. 313. № 5. С. 1107.
7. *Kataoka K., Hattori K., Miyatake Y., Diamon H.* // *Phys. Rev. B*. 2006. V. 74. № 12. P. 155406. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.155406>

8. *Le Tonquesse S., Verastegui Z., Huynh H., Dorcet V., Guo Q., Demange V., Prestipino C., Berthebaud B., Mori T., Pasturel M.* // ACS Appl. Energy Mater. 2019. V. 2. № 12. P. 8525.
<https://doi.org/10.1021/acsaem.9b01426>
9. *Cheng J., Gan L., Zhang J., Xi J., Xi L., Yang J., Deng T., Qiu P., Shi X., Chen L.* // J. Mater. Sci. Technol. 2024. V. 187. P. 248.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2023.11.039>
10. *Sam S., Nakatsugawa H., Okamoto Y.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2022. V. 61. № 11. P. 111002.
<https://doi.org/10.35848/1347-4065/ac96b7>
11. *Istratov A.A., Hieslmair H., Weber E.R.* // Appl. Phys. A. 2000. V. 70. P. 489.
<https://doi.org/10.1007/s003390051074>
12. Desk Handbook: Phase Diagrams for Binary Alloys / Ed. Okamoto H. New York: ASM International, Materials Park, 2000.
13. *Christensen N.E.* // Phys. Rev. B. 1990. V. 42. P. 7148.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.7148>
14. *Zaitsev V.K.* // Handbook of Thermoelectrics / Ed. Rowe D.M. New York: CRC Press, 1995. P. 299.
15. Хансен М., Андерко К., Эллиот Р. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургия, 1970. 472 с.
16. Соломкин Ф.Ю., Самунин А.Ю., Картенко Н.Ф., Колосова А.С. // IX Межгосударственный семинар по термоэлектрикам и их применениям. Санкт-Петербург, 16–17 ноября 2004. С. 260.
17. Картенко Н.Ф., Шеглов М.П., Соломкин Ф.Ю., Ефимов А.Н. // VIII Межгосударственный семинар по термоэлектрикам и их применениям. Санкт-Петербург, 12–13 ноября 2002. С. 211.

Structure and Thermoelectric Properties of β -FeSi₂ Doped with Cobalt

F. Yu. Solomkin^{1,*}, N. V. Sharenkova¹, G. N. Isachenko¹, A. Yu. Samunin¹,
A. A. Shabaldin¹, I. A. Kulik¹, N. A. Arkharova², M. S. Lukasov^{2,**}

¹*Ioffe Physicotechnical Institute RAS, St. Peterburg, 194021 Russia*

²*Shubnikov Institute of Crystallography, Kurchatov Complex of Crystallography and Photonics, NRC "Kurchatov Institute", Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru*

***e-mail: maxim-sl@list.rumailto: klechvv@crys.ras.ru*

The possibility of replacing iron with cobalt in iron disilicide is studied. It has been shown, that in a wide range of compositions, an attempt to replace iron with cobalt leads to the formation of cobalt silicides. Using the composition Fe_{0.98}Co_{0.013}Si₂ as an example, it is shown that during directional crystallization and subsequent annealing of samples, a regular microstructure is formed. Anisotropy of thermoelectric properties is observed along and across the crystallization axis of sample. In the region of low cobalt concentrations, upon transition to pure β -FeSi₂, the sign and magnitude of the thermopower change sharply.

Keywords: directional crystallization, phase composition, microstructure, thermoelectrics, iron disilicide.