

УДК 538.911

## СТРУКТУРА И ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, ЛЕГИРОВАННОГО КОБАЛЬТОМ

© 2024 г. Ф. Ю. Соломкин<sup>a,\*</sup>, Н. В. Шаренкова<sup>a</sup>, Г. Н. Исаченко<sup>a</sup>, А. Ю. Самунин<sup>a</sup>,  
А. А. Шабалдин<sup>a</sup>, И. А. Кулик<sup>a</sup>, Н. А. Архарова<sup>b</sup>, М. С. Лукасов<sup>b,\*\*</sup>

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

<sup>b</sup>Институт 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<sub>0.985</sub>Co<sub>0.015</sub>Si<sub>2</sub> 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  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> 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  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>), которая обладает свойствами полуметалла [11]; низкотемпературная полупроводниковая, стабильная при комнатной температуре (ромбическая  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>) с низкой электропроводностью, но значительной термоэдс [12]; метастабильная  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> (кубическая гранецентрированная). Согласно [13],  $\gamma$ -FeSi<sub>2</sub> обладает ферромагнитными свойствами.

При переходе из тетрагональной в ромбическую фазу значительно изменяются объем элементарной ячейки и количество атомов в ней ( $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>: V = 37 Å<sup>3</sup>, N = 3;  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>: V = 604 Å<sup>3</sup>, N = 48), что, как считали, приводит к большим механическим напряжениям и невозможности получения макрообразцов  $\beta$ -фазы [14, 15]. Однако в [16, 17] была показана возможность синтеза макрокристаллов  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> как при длительной направленной кристаллизации, так и при отжиге кристаллов  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>. Как правило, в  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> в качестве второй фазы присутствует моносилицид железа (FeSi), который кристаллизуется в мат-

рице  $\alpha$ -фазы в виде регулярной системы нитей, пронизывающей весь объем образца [16, 17]. При поэтапном отжиге  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> эта фаза постепенно исчезает. Вероятно, при отжиге FeSi играет роль “арматуры” и источника материала (атомов) для построения объемной, многоатомной ромбической ячейки  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>.

### 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, CoSi<sub>2</sub>,  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> (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 ( $\sigma$ ) и высокие значения термоэдс ( $S = -220 \text{ мкВ/К}$ ), что соответствует *n*-типу проводимости. При переходе к чистому  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> резко изменяются величина и знак термоэдс ( $S = +415 \text{ мкВ/К}$ , *p*-тип проводимости) (табл. 2), что

**Таблица 1.** Термоэдс ( $S$ ), электропроводность ( $\sigma$ ) и фазовый состав образцов, синтезированных прямым сплавлением компонентов, до отжига

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

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

Образец	$S$ , мкВ/К	$\sigma$ , Ом/см	Фазовый состав, %
Fe <sub>0.1</sub> Co <sub>0.9</sub> Si <sub>2</sub>	-1.32	24590	CoSi <sub>2</sub>
Fe <sub>0.5</sub> Co <sub>0.5</sub> Si <sub>2</sub>	-0.44	9400	$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub> ~ 50, CoSi <sub>2</sub> ~ 50, FeSi — следы
Fe <sub>0.9</sub> Co <sub>0.1</sub> Si <sub>2</sub>	-3.5	4826	$\alpha$ -FeSi <sub>2</sub> ~ 74, (CoSi+FeSi) ~ 26
Fe <sub>0.985</sub> Co <sub>0.015</sub> Si <sub>2</sub>	-150	166	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub> , $\alpha$ -FeSi <sub>2</sub> — следы, (CoSi+FeSi) — следы
Fe <sub>0.993</sub> Co <sub>0.007</sub> Si <sub>2</sub>	-220	130	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub> , (CoSi+FeSi) — следы
Fe <sub>0.9999</sub> Co <sub>0.0001</sub> Si <sub>2</sub>	+177	40	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub> , (CoSi+FeSi) — следы
FeSi <sub>2</sub>	+415	1.4	$\beta$ -FeSi <sub>2</sub>

**Таблица 3.** Электропроводность ( $\sigma$ ) 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	$\sigma_{\parallel}$ , Ом/см	$\sigma_{\perp}$ , 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

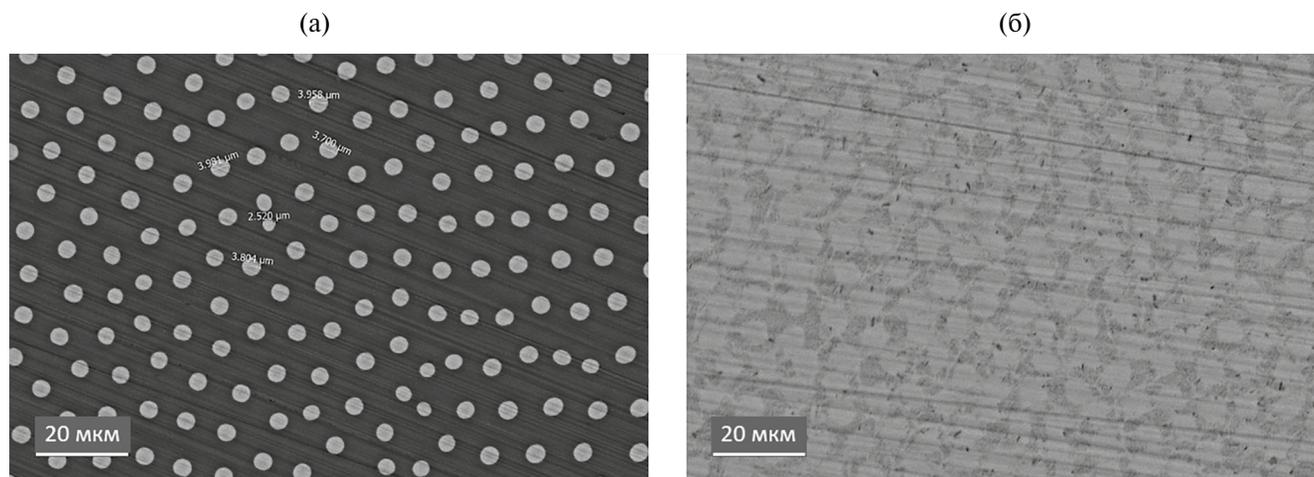
может свидетельствовать об изменении как фазового состава, так и зонной структуры.

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.

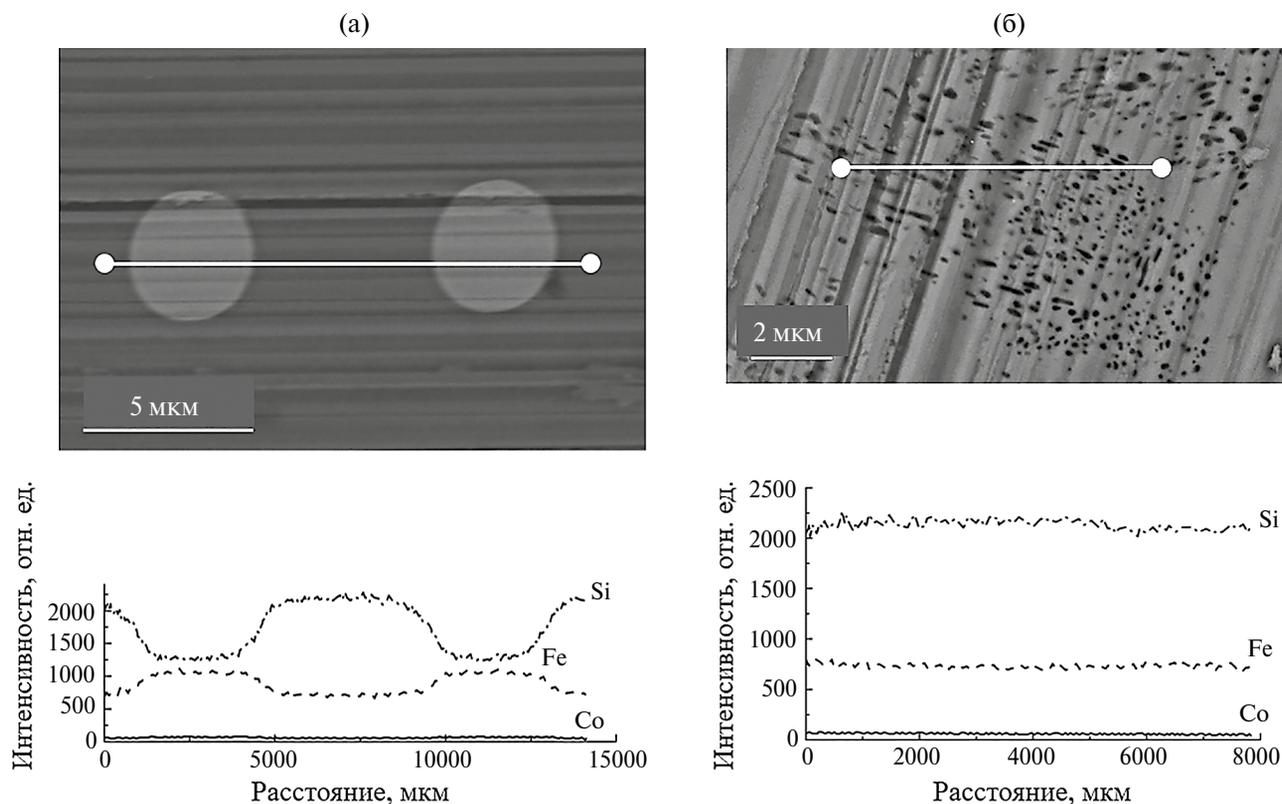
В ряду синтезированных прямым сплавлением компонентов (Co, Fe, Si) составов любой может быть получен и методом направленной кристаллизации. В настоящем исследовании был выбран один из составов с низкой концентрацией кобальта  $\text{Fe}_{0.985}\text{Co}_{0.015}\text{Si}_2$ , на примере которого исследовали 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  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub>. После отжига образцов (рис. 1б) включения фазы FeSi “размываются” и составляющие их атомы, очевидно, становятся строительным материалом при трансформации фазы  $\alpha$ -FeSi<sub>2</sub> в  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>. 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 ( $\text{FeSi}$ ,  $\alpha$ - $\text{FeSi}_2$ ,  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$ ).

## 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  $\beta$ - $\text{FeSi}_2$  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 $\beta$ -FeSi<sub>2</sub> Doped with Cobalt

F. Yu. Solomkin<sup>1,\*</sup>, N. V. Sharenkova<sup>1</sup>, G. N. Isachenko<sup>1</sup>, A. Yu. Samunin<sup>1</sup>,  
A. A. Shabaldin<sup>1</sup>, I. A. Kulik<sup>1</sup>, N. A. Arkharova<sup>2</sup>, M. S. Lukasov<sup>2,\*\*</sup>

<sup>1</sup>*Ioffe Physicotechnical Institute RAS, St. Peterburg, 194021 Russia*

<sup>2</sup>*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<sub>0.98</sub>Co<sub>0.013</sub>Si<sub>2</sub> 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  $\beta$ -FeSi<sub>2</sub>, the sign and magnitude of the thermopower change sharply.

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