

05;06;12

Особенности кристаллизации и свойства монокристаллов CrSi₂, выращенных из раствора-расплава олова

© Ф.Ю. Соломкин,¹ В.К. Зайцев,¹ Н.Ф. Картенко,¹ А.С. Колосова,¹ А.С. Орехов,²
А.Ю. Самунин,¹ Г.Н. Исаченко¹

¹ Физико-технический институт им. А.И. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН,
119333 Москва, Россия
e-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 6 апреля 2009 г.)

Методом „раствор в расплаве“ в сочетании с методом Бриджмена получены монокристаллические иглы и монокристаллические трубки CrSi₂ при температуре ниже их плавления (кристаллизации). Микрокристаллы имеют аномально высокие значения термоэдс. Получение монокристаллических трубок CrSi₂ является важным шагом для создания различных технических устройств на базе высокотемпературных термоэлектриков.

Дисилицид хрома — CrSi₂ — является самым малоизученным среди силицидов 3-d переходных металлов. По-видимому это связано с трудностями в его синтезе (температура плавления 1763 К) и не очень высокой термоэлектрической эффективностью ($ZT = 0.25$, $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$, α — термоэдс, σ — электропроводность, κ — теплопроводность, T — температура). Нелегированный CrSi₂ имеет *p*-тип проводимости. Наибольшие значения электропроводности и термоэдс наблюдаются вдоль гексагональной оси *C*. Монокристаллы CrSi₂ представляют интерес как материал с высокой анизотропией термоэдс, которая сохраняется в широком интервале температур (200–1000 К). Это позволяет использовать его в качестве высокочувствительных анизотропных приемников излучений с малым уровнем шумов. Такие приемники обладают гигантским динамическим диапазоном. Кроме того, CrSi₂ является перспективным материалом для создания высоковольтных анизотропных преобразователей тепловой энергии в электрическую, работающих, например, в сочетании с кремниевыми солнечными элементами.

Традиционными методами получения монокристаллических и текстурированных силицидов 3-d переходных металлов являются методы направленной кристаллизации: метод Бриджмена [1] и метод Чохральского [2].

В настоящей работе для получения монокристаллов дисилицида хрома (CrSi₂) используется метод „раствор в расплаве“ (РР) в сочетании с методом Бриджмена (БР) [3,4]. Метод РР позволяет синтезировать высокотемпературные материалы при значениях температуры ниже значений их температуры плавления (кристаллизации), позволяет получать низкотемпературные фазы веществ, минуя образование их высокотемпературных модификаций. При одновременном использовании метода БР и РР-метода возможна организация направленного температурного градиента и направленного градиента концентраций компонентов в жидком растворе-расплаве.

Синтез CrSi₂ проводился из чистых компонентов (Cr, Si, Sn). Материал контейнера — кварц или алунд. Весовое соотношение от CrSi₂ : Sn = 1 : 10 и более. Контейнер помещался в центр горячей зоны установки для выращивания кристаллов методом БР. Кристаллизация проводилась в вакууме от 1653–1723 К в открытом контейнере. Рассмотрены два режима кристаллизации — „медленная“ кристаллизация (охлаждение раствора-расплава в течение 40 h при перемещении контейнера вдоль температурного градиента печи) и „быстрая“ (охлаждение за 7–8 h), см. таблицу. Обнаружено, что при быстром охлаждении образуются как монокристаллы, так и полые шестигранные иглы длиной до 10 mm и диаметром от 25 mm и менее (рис. 1). При медленном охлаждении в основном образуются монокристаллы CrSi₂.

Фазовый состав кристаллизованного вещества исследовался рентгенографически. Порошкограмма показала, что в материале всех синтезов основным компонентом является CrSi₂. Обнаружены следы Cr, SiO₂ и около 5% Si. Определены параметры элементарной ячейки CrSi₂: $a = 4.424(1) \text{ \AA}$, $c = 6.375(1) \text{ \AA}$. Проверка монокристалличности шестигранных иголок выполнена методом Лауэ (рис. 2). Лауэграммы монокристаллов и полых иголок идентичны.

Электропроводность кристаллов CrSi₂, полученных при быстром охлаждении, вдоль гексагональной оси *C* (ось роста кристаллов) при комнатной температуре составляет 180–200 S/cm. Термоэдс при комнатной температуре в направлениях параллельно

№	1	2	3	
Термоэдс, $\mu\text{V/K}$	(<i>C</i>) (⊥ <i>C</i>)	230–270 150–180	100–110 50–70	100 50

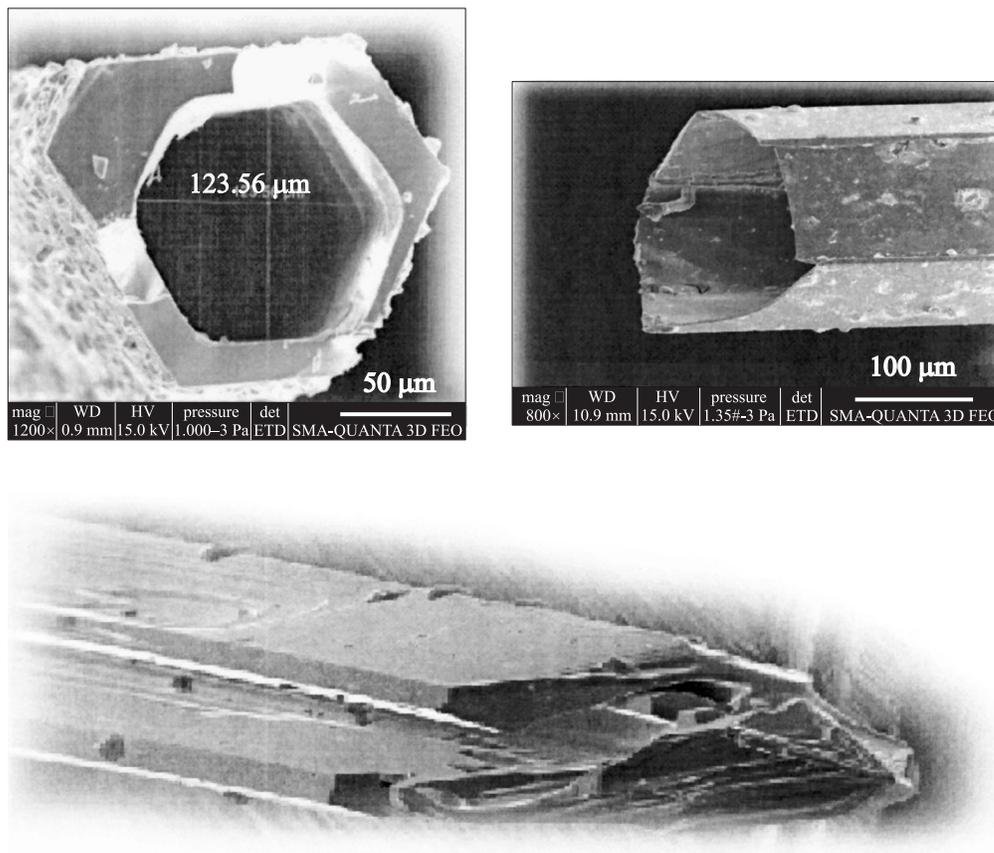


Рис. 1. Кристаллы CrSi₂, полученные при медленном охлаждении (игла) и при быстром охлаждении (трубки).

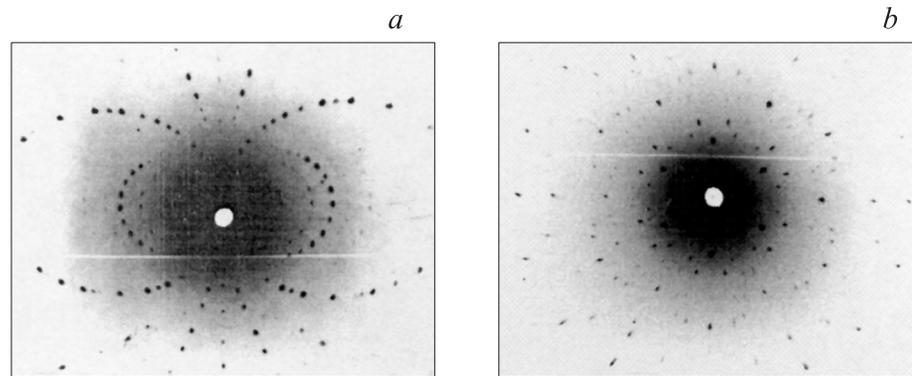


Рис. 2. Лауэграммы кристаллов CrSi₂. *a* — вдоль [1120], *b* — вдоль [0001]

оси *C*: 230–270 μV/K, ($\parallel C$), перпендикулярно оси *C*: 150–180 μV/K, ($\perp C$), что в сравнении с известными данными является высоким значением (см. таблицу).

- 1 — раствор-расплав CrSi₂/Sn, режим быстрой кристаллизации;
- 2 — раствор-расплав CrSi₂/Sn, режим медленной кристаллизации;
- 3 — метод Чохральского [5].

Значения термоэдс, приведенные в таблице (колонки 1,2), получены усреднением измерений большого числа образцов.

В основе механизма образования трубок и монокристаллических игл могут быть особенности начальной стадии роста кристаллов. По-видимому, монокристаллические иглы растут из одного зародыша. Образование трубок происходит, когда рост начинается из нескольких близко расположенных центров кристаллизации. При этом во внутренней зоне (между центрами) микрообъем раствора-расплава обедняется по компонентам роста быстрее, чем внешняя зона, из которой и происходит более интенсивная подпитка. В итоге внутренняя область между зародышами не зарастает.

Выводы

1. Показана возможность получения монокристаллических и трубчатых кристаллов CrSi_2 при температуре ниже температуры плавления (кристаллизации) данного вещества.

2. В режиме быстрого охлаждения получены кристаллы CrSi_2 с аномально высокими значениями термоэдс.

3. Получение монокристаллических трубок CrSi_2 является важным шагом для создания различных технических устройств на базе высокотемпературных термоэлектриков.

Авторы благодарны М.И. Федорову за обсуждение работы.

Работа была поддержана проектом РФФИ № 09-08-00813а.

Список литературы

- [1] *Aoyama I., Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Solomkin F.Yu., Eremin I.S., Samunin A.Yu., Mukokoџima M., Sano S., Tsuji T* // Jpn. J. of Appl. Phys. 2005. Vol. 44. N 12. P. 8562–8570.
- [2] *Иванова Л.Д., Абрикосов Н.Х., Елагина Е.Н., Хвостикова В.Д.* // Изв. АН СССР. Нерг. Матер. 1969. Т. 5. Вып. 11. С. 1933–1937.
- [3] *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф., Колосова А.С., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 6. С. 127–128.
- [4] *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко В.К., Колосова А.С., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н.* // ЖТФ. 2008. Т. 78. Вып. 12. С. 105–106.
- [5] *Voronov B.K., Dudkin L.D., Trusova N.N.* // Khimicheskaya Svyaz v Poluprovodnikah. Minsk: Nauka i Tekhnika, 1969. P. 291.