

05;12

Структура и термоэлектрические свойства CrSi_2 , полученного методом кристаллизации из раствора-расплава в олове

© Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, Н.Ф. Картенко, А.С. Колосова, А.Т. Бурков, О.Н. Урюпин, А.А. Шабалдин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: f.solomkin@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 15 октября 2009 г.)

Исследованы термоэлектрические свойства микрокристаллов CrSi_2 , полученных методом кристаллизации из раствора-расплава в олове. Обнаружена корреляция между параметрами элементарной ячейки кристаллов CrSi_2 , их термоэлектрическими свойствами и режимом охлаждения раствора-расплава.

Монокристаллы CrSi_2 представляют интерес как материал с высокой анизотропией термоэдс, которая сохраняется в широком интервале значений температуры (200–1000 K), что позволяет использовать его в качестве высокочувствительных анизотропных приемников излучений с малым уровнем шумов и как перспективный материал для создания высоковольтных анизотропных преобразователей тепловой энергии в электрическую.

В [1] была показана возможность получения монокристаллических монокристаллических монолитных и полых игл (трубок) CrSi_2 с аномально высокими значениями термоэдс. Там же было показано, что параметры кристаллической решетки таких кристаллов отличны от известных из литературы. Эти данные свидетельствуют о возможности управления структурой и свойствами этого термоэлектрика посредством технологических факторов, деформирующих кристаллическую решетку. Полученные данные о зависимости термоэдс от параметров решетки согласуются с результатами работы [2], в которой методом линейных присоединенных плоских волн исследовано влияние изотропных и анизотропных деформаций на электронные и оптические свойства полупроводникового дисилицида хрома CrSi_2 . В этой работе показано, что деформация решетки приводит к сильным изменениям в энергетическом спектре CrSi_2 .

В настоящей работе исследовалось влияние параметров элементарной ячейки микрокристаллов CrSi_2 , полученных методом „раствор в расплаве“ (PP), на их термоэлектрические свойства. Кристаллы синтезировались из чистых компонентов (Cr и Si), которые брались в весовом соотношении, соответствующем стехиометрической формуле. В качестве металла-растворителя использовался Sn. Синтез и кристаллизация велись в открытом алундовом тигле при непрерывном вакуумировании зоны реакции. Для выделения CrSi_2 полученные слитки растворялись в соляной кислоте. В зависимости от режима охлаждения раствора-расплава были получены монокристаллические иглы с различными механическими и термоэлектрическими характеристиками.

При медленном охлаждении (в течение 40 h) наблюдалось образование тонких, хрупких кристаллов сечением от 0.02 mm и менее. Параметры их кристаллической

ячейки близки к известным справочным данным [3] и составляют $a = 4.4275(10) \text{ \AA}$, $c = 6.399(4) \text{ \AA}$ (см. таблицу). Термоэлектрические свойства этих кристаллов также соответствуют известным из литературы [4] величинам (см. таблицу).

При быстром охлаждении (в течение 6–8 h) формируются механически прочные иглы толщиной от 0.3 mm и менее, а также полые иглы (трубки). Параметры элементарной ячейки материала отличаются от известных данных и составляют $a = 4.4191(5) \text{ \AA}$, $c = 6.383(4) \text{ \AA}$ (см. таблицу). Как монолитные иглы, так и трубки, полученные при быстром охлаждении, имеют аномально высокие значения термоэдс (рис. 1, таблица).

Из таблицы видно, что высоким значениям термоэдс соответствует уменьшение параметров элементарной ячейки — при быстрой кристаллизации происходит ее сжатие.

Для проверки влияния скорости охлаждения на структуру и свойства CrSi_2 были приготовлены объемные слитки этого соединения методом прямого сплавления мелкодисперсных компонентов (Cr и Si) с последующей быстрой (8 h) и медленной (40 h) кристаллизацией. Методом порошка определены параметры элементарной ячейки полученного материала (см. таблицу). При этом подтверждены данные о сжатии элементарной ячейки при быстрой кристаллизации. Измерения термоэдс при комнатной температуре, так же как и в случае синтеза

Параметр	Время, h				
		8^1	40^2	8^3	40^4
Термоэдс, $\mu\text{V/K}$	($\parallel C$)	230–270	100–110	130–140	60–70
	($\perp C$)	150–180	50–70	80–90	30–40
Параметры решетки, \AA	a	4.4191(5)	4.4275(10)	4.423(1)	4.436(1)
	c	6.383(4)	6.399(4)	6.365(1)	6.367(2)

Примечание. 1 — раствор-расплава CrSi_2/Sn , режим быстрого охлаждения; 2 — раствор-расплава CrSi_2/Sn , режим медленного охлаждения; 3 — прямое сплавление из компонентов (Cr и Si), режим быстрого охлаждения; 4 — прямое сплавление из компонентов (Cr и Si), режим медленного охлаждения.

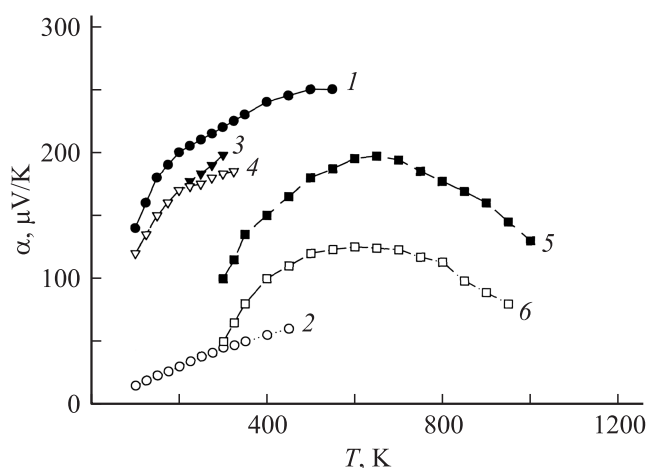


Рис. 1. Термоэдс: 1 — трубки CrSi_2 вдоль оси C , полученной при быстром охлаждении; 2 — монокристаллическая игла CrSi_2 вдоль оси C , полученной при медленном охлаждении; 3, 4 — трубки CrSi_2 вдоль и поперек оси C ; 5, 6 — кристаллы CrSi_2 вдоль и поперек оси C , по данным работы [4].

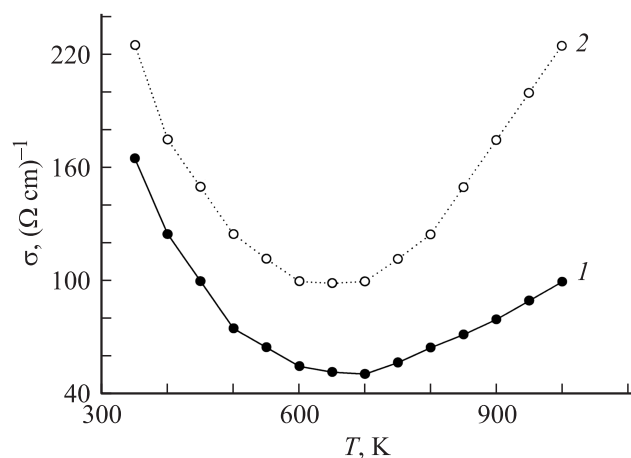


Рис. 2. 1, 2 — электропроводимость CrSi_2 вдоль и поперек оси C , по данным работы [4].

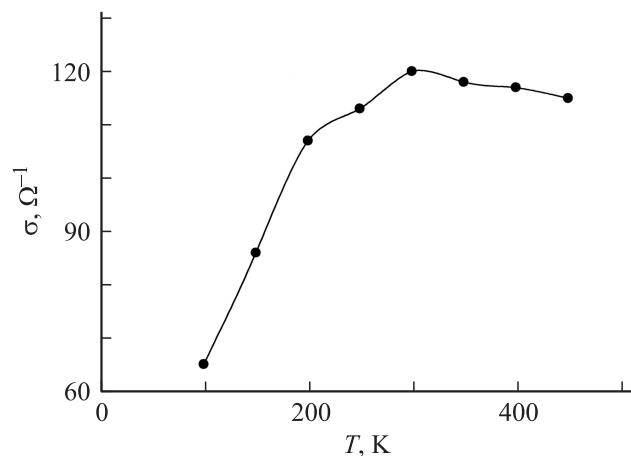


Рис. 3. Электропроводимость трубки CrSi_2 вдоль оси C , полученной при быстром охлаждении.

методом РР, дают более высокие значения для материала, полученного при быстрой кристаллизации (см. таблицу).

На кристаллах, полученных методом РР, измерялись температурные зависимости термоэдс и электропроводности. Обращают на себя внимание следующие особенности в температурных зависимостях термоэдс и электропроводности исследованных образцов (см. рис. 1–3).

Температурная зависимость термоэдс кристаллов, полученных в равновесных условиях, лежит значительно ниже кривой для кристаллов, полученных при быстром охлаждении (рис. 1).

На температурной зависимости термоэдс для материала, полученного при быстром охлаждении, в области температур 300–400 К наблюдается нарастание анизотропии между направлениями вдоль ($\parallel C$) и поперек ($\perp C$) оси роста кристалла, что может быть связано с изменением параметров элементарной ячейки и соответственно сильным изменением энергетического спектра носителей тока.

Температурные зависимости электропроводности (рис. 2, 3), измеренные на образцах, полученных методом Бриджмена, и трубках, полученных методом РР, отличаются не только по величине, но и по характеру. Механизм, приводящий к росту величины электропроводности трубок с увеличением температуры (рис. 3), требует дополнительных исследований.

Методом Хармана было оценено значение термоэлектрической эффективности трубок CrSi_2 . Оно составляет — $Z = 0.25 \cdot 10^{-3}$.

Выводы

1. Наблюдается корреляция между параметрами элементарной ячейки кристаллов CrSi_2 , их термоэлектрическими свойствами и режимом охлаждения раствора-расплава.

2. Показана возможность управления термоэлектрическими параметрами подбором режимов термообработки.

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

Список литературы

- [1] Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко В.К., Колосова А.С., Орехов А.С., Самунин А.Ю., Исаченко Г.Н. // ЖТФ. 2010. Т. 80. Вып. 1. С. 152–154.
- [2] Кривошеева А.В., Шапошников В.Л., Кривошеев А.Е., Филонов А.Б., Борисенко В.Е. // ФТП. 2003. Т. 37. Вып. 4. С. 402–407.
- [3] Гельд П.В., Сидоренко Ф.А. Силициды переходных металлов четвертого периода. М.: Металлургия, 1971. 584 с.
- [4] Fedorov M.I., Zaitsev V.K. // Handbook of Thermoelectric / Ed. by D.M. Rowe. NY: CRC press, 2006. P. 31.