

05;06;12

## Особенности кристаллизации и свойства монокристаллов $\text{CrSi}_2$ , выращенных из раствора-расплава олова

© Ф.Ю. Соломкин,<sup>1</sup> В.К. Зайцев,<sup>1</sup> Н.Ф. Картенко,<sup>1</sup> А.С. Колосова,<sup>1</sup> А.С. Орехов,<sup>2</sup>  
А.Ю. Самунин,<sup>1</sup> Г.Н. Исаченко<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup> 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  $\text{CrSi}_2$  при температуре ниже их плавления (кристаллизации). Микрокристаллы имеют аномально высокие значения термоэдс. Получение монокристаллических трубок  $\text{CrSi}_2$  является важным шагом для создания различных технических устройств на базе высокотемпературных термоэлектриков.

Дисилицид хрома —  $\text{CrSi}_2$  — 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 ( $ZT = 0.25$ ,  $Z = \alpha^2 \sigma / \kappa$ ,  $\alpha$  — термоэдс,  $\sigma$  — электропроводность,  $\kappa$  — теплопроводность,  $T$  — температура). Нелегированный  $\text{CrSi}_2$  имеет p-тип проводимости. Наибольшие значения электропроводности и термоэдс наблюдаются вдоль гексагональной оси  $C$ . Монокристаллы  $\text{CrSi}_2$  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,  $\text{CrSi}_2$  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].

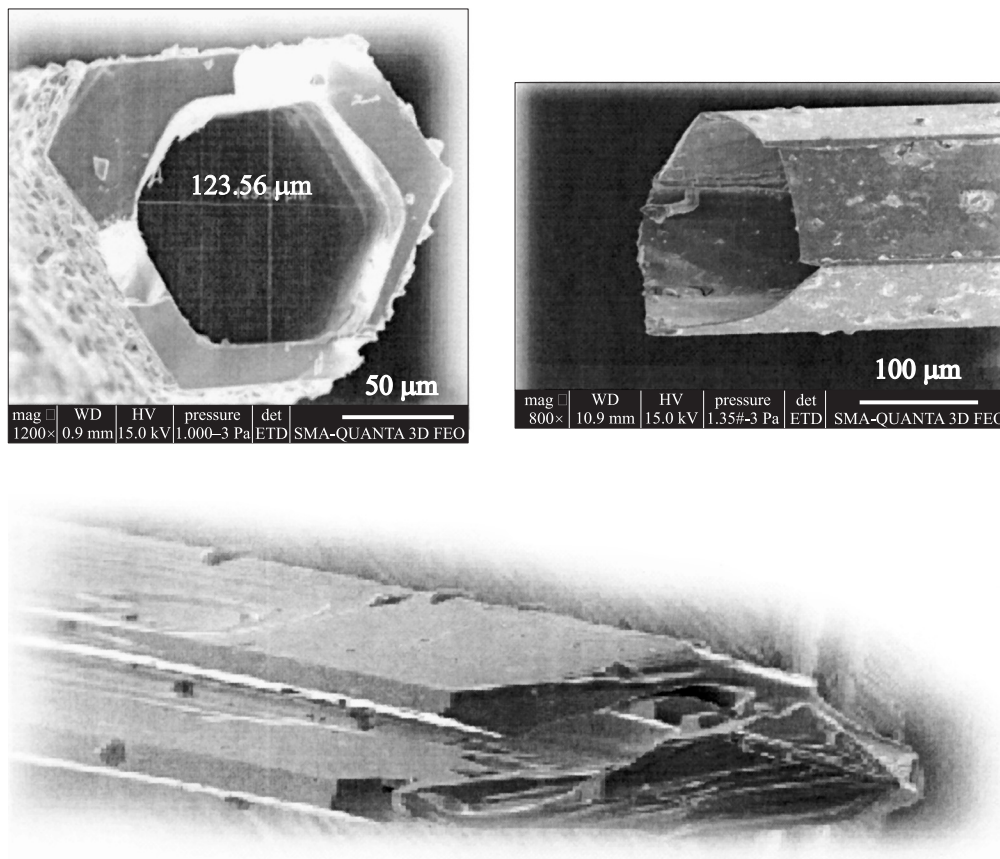
В настоящей работе для получения монокристаллов дисилицида хрома ( $\text{CrSi}_2$ ) используется метод „раствор в расплаве“ (РР) в сочетании с методом Бриджмена (БР) [3,4]. Метод РР позволяет синтезировать высокотемпературные материалы при значениях температуры ниже значений их температуры плавления (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  $\text{CrSi}_2$  проводился из чистых компонентов (Cr, Si, Sn). Материал контейнера — кварц или алунд. Весовое соотношение от  $\text{CrSi}_2$  : 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  $\text{CrSi}_2$ .

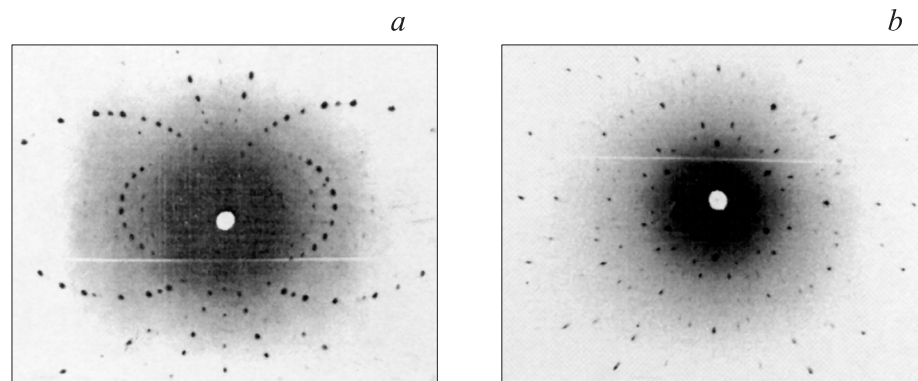
Фазовый состав кристаллизованного вещества исследовался рентгенографически. Порошкограмма показала, что в материале всех синтезов основным компонентом является  $\text{CrSi}_2$ . Обнаружены следы Cr,  $\text{SiO}_2$  и около 5% Si. Определены параметры элементарной ячейки  $\text{CrSi}_2$ :  $a = 4.424(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 6.375(1) \text{ \AA}$ . Проверка монокристалличности шестигранных иголок выполнена методом Лауэ (рис. 2). Лауэграммы монокристаллов и полых иголок идентичны.

Электропроводность кристаллов  $\text{CrSi}_2$ , 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

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



**Рис. 1.** Кристаллы CrSi<sub>2</sub>, полученные при медленном охлаждении (игла) и при быстром охлаждении (трубки).



**Рис. 2.** Лауэграммы кристаллов CrSi<sub>2</sub>. *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 CrSi<sub>2</sub>/Sn, режим быстрой кристаллизации;

2 — раствор-расплав CrSi<sub>2</sub>/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  $\text{CrSi}_2$  при температуре ниже температуры плавления (кристаллизации) данного вещества.

2. В режиме быстрого охлаждения получены кристаллы  $\text{CrSi}_2$  с аномально высокими значениями термоэдс.

3. Получение монокристаллических трубок  $\text{CrSi}_2$  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.