

МИКРОСТРУКТУРА ПЕРЕХОДНОГО СЛОЯ  $\text{CrSi}_2$ ,  
ПОЛУЧЕННОГО МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ  $\text{Cr}$  И  $\text{Si}$ © 2023 г. М. С. Лукасов<sup>1</sup>, Н. А. Архарова<sup>1</sup>, А. С. Орехов<sup>1</sup>, Е. В. Ракова<sup>1</sup>,  
Ф. Ю. Соломкин<sup>2</sup>, В. В. Клечковская<sup>1,\*</sup><sup>1</sup>Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН, Москва, Россия<sup>2</sup>Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия

\*E-mail: klechvv@crys.ras.ru

Поступила в редакцию 06.02.2023 г.

После доработки 21.02.2023 г.

Принята к публикации 21.02.2023 г.

В процессе горячего прессования при 1213 К и последующего отжига на воздухе монокристалла  $\text{Si}$  в объеме электролитического порошка  $\text{Cr}$  на границе раздела исходных компонентов происходит формирование промежуточного поликристаллического слоя силицида. Фазовый состав и микроструктура переходного слоя и его окрестностей исследовались методами растровой электронной микроскопии, рентгеновского энерго-дисперсионного микроанализа и дифракции обратно рассеянных электронов. Переходный слой имеет кристаллическую структуру гексагональной фазы дисилицида хрома (пр. гр.  $P6_22$ ). Дополнительный отжиг до 120 ч приводит к незначительной рекристаллизации мелких зерен в более крупные.

DOI: 10.31857/S002347612360026X, EDN: IBYRNK

## ВВЕДЕНИЕ

Силициды переходных металлов все чаще рассматриваются как перспективные термоэлектрические материалы благодаря их химической и механической стойкости в окислительной среде при высоких температурах, совместимостью с кремниевой технологией, возможностью выбора среди них материалов  $n$ - и  $p$ -типа проводимости [1].

Согласно диаграмме состояния системы  $\text{Cr-Si}$  [2–4] и кристаллографической базе данных существуют четыре кристаллические модификации силицида хрома, имеющие элементарные ячейки кубической, тетрагональной и гексагональной сингонии (табл. 1). По термоэлектрическим свойствам фазы  $\text{Cr}_3\text{Si}$ ,  $\text{CrSi}$  и  $\text{Cr}_5\text{Si}_3$  проявляют свойства полуметаллов и не представляют практического интереса.

Для дисилицида хрома известны две модификации с пр. гр.  $P6_22$  и  $P6_422$ .  $\text{CrSi}_2$  обладает полупроводниковыми свойствами и является одним из перспективных среднетемпературных термоэлектриков  $p$ -типа проводимости с шириной запрещенной зоны 0.35 эВ и рекордным фактором мощности, с максимумом 45 мкВт/(К<sup>2</sup> см) при  $T = 600$  К. Стабильность термоэлектрических свойств макромонокристаллов  $\text{CrSi}_2$  рассматривалась в [8, 9], где была показана его перспективность для промышленного применения.

Поскольку  $\text{CrSi}_2$  имеет широкую область гомогенности, на его термоэлектрические свойства, структуру, микроструктуру сильно влияют методы получения, технология синтеза материала [10, 11]. Как было показано в [2, 9], величина фактора мощности макрообразцов  $\text{CrSi}_2$ , полученных методом направленной кристаллизации, зависит от скорости кристаллизации. Так, при быстрой кристаллизации в объеме термоэлектрика наблюдается выделение микрокристаллов кремния, а при длительной – фактор мощности значительно возрастает, дополнительные фазы отсутствуют. При отжиге макромонокристаллов при 1573 К в течение 170 ч фактор мощности  $\text{CrSi}_2$  снижается до 20 мкВт/(К<sup>2</sup> см) при  $T = 600$  К, наблюдается твер-

Таблица 1. Кристаллические модификации силицидов хрома

| Фаза                     | Пр. гр.      | Параметры ячейки, Å |        |       | Литература |
|--------------------------|--------------|---------------------|--------|-------|------------|
|                          |              | $a$                 | $b$    | $c$   |            |
| $\text{CrSi}_2$          | $P6_22$      | 4.427               | 4.427  | 6.368 | [8]        |
| $\text{CrSi}_2$          | $P6_422$     | 4.4283              | 4.4283 | 6.368 | [7]        |
| $\text{Cr}_3\text{Si}$   | $Pm\bar{3}n$ | 4.555               | 4.555  | 4.555 | [5]        |
| $\text{CrSi}$            | $P2_13$      | 4.62                | 4.62   | 4.62  | [5]        |
| $\text{Cr}_5\text{Si}_3$ | $I4/mcm$     | 9.17                | 9.17   | 4.636 | [6]        |

дотельный фазовый переход с выпадением микрокристаллического кремния [8]. Такой же эффект наблюдается при высокотемпературных измерениях термоэлектрических параметров спрессованных микрокристаллов  $\text{CrSi}_2$ , полученных из раствора в расплаве олова [9].

Обладая высокими значениями термоэдс  $S$ , удельной проводимости  $\sigma$ , и фактора мощности [12],  $\text{CrSi}_2$  имеет низкую термоэлектрическую эффективность ( $Z = \sigma S^2/\kappa$ ), что связано с высоким значением теплопроводности [12]. Одним из путей понижения решеточной теплопроводности является наноструктурирование. Рассеяние носителей заряда на нанонеоднородностях приводит к снижению теплопроводности и к повышению термоэдс. При этом рост термоэдс обусловлен селективным рассеянием носителей заряда на границах нанокристаллитов. Нанокристаллический  $\text{CrSi}_2$  можно получить методом термической обработки аморфной фазы. Для получения аморфной фазы используют метод магнетронного распыления предварительно синтезированного  $\text{CrSi}_2$  на холодную подложку с низкой теплопроводностью. Полученная таким образом пленка обладает аморфной структурой и кристаллизуется с образованием нанокристаллитов  $\text{CrSi}_2$  размером 10–20 нм [13]. При этом термоэлектрические свойства пленок до кристаллизации близки к свойствам аморфных металлов. Процесс кристаллизации пленок  $\text{CrSi}_2$  начинается при температуре 600 К. Дальнейшее повышение температуры до 980 К и/или увеличение продолжительности отжига до 7 ч приводит к изменению соотношения аморфной и нанокристаллической фаз. Термоэлектрические свойства тонких пленок  $\text{CrSi}_2$  описаны в [14, 15]. Фактор мощности аморфной пленки значительно ниже нанокристаллической из-за малых значений термоэдс. Длительный отжиг при температуре 1000 К приводит к переходу из нанокристаллического состояния в микрокристаллическое. При этом величина удельной проводимости возрастает, а термоэдс падает и, как следствие, фактор мощности в нанокристаллическом состоянии пленки превышает фактор мощности той же пленки в микрокристаллическом состоянии [15].

Таким образом, обзор литературных данных показывает, что термоэлектрические свойства материала сильно зависят от технологических факторов. В работах отмечается критическая температура (600 К), вблизи которой наблюдаются морфологические, фазовые и структурные перестройки, влияющие на физические свойства  $\text{CrSi}_2$ .

В настоящей работе исследовали возможность низкотемпературного синтеза слоя  $\text{CrSi}_2$  на границе исходных компонентов (Cr и Si), взятых в избыточном количестве, не соответствующем

стехиометрическому составу соединения. С учетом возможности флуктуации состава полупроводника в пределах области гомогенности [2] и вероятности появления вторичных фаз в результате отжига целью работы стало исследование микроструктуры, фазового и химического состава границы раздела Cr/Si.

## МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

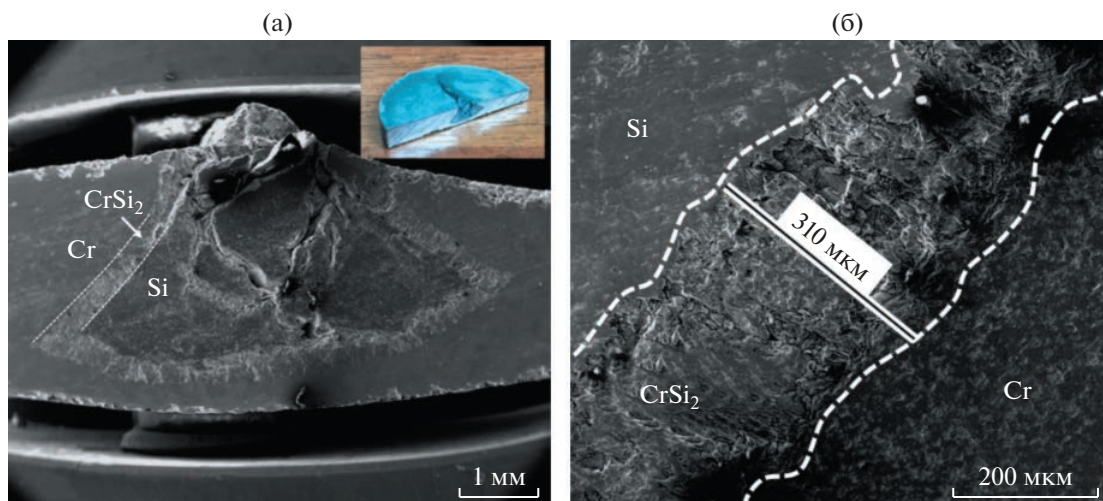
Слой  $\text{CrSi}_2$  формировали на границе раздела между Cr и Si. Образцы изготавливали методом горячего прессования компонентов (Cr и Si) с последующим отжигом на воздухе. Для изоляции от влияний внешней среды монокристалл Si целиком запрессовывали в объеме мелкодисперсного порошка электролитического хрома. Горячее прессование проводили в вакууме при температуре 1213 К и давлении 1 т/см<sup>2</sup>. Образцы отжигали на воздухе при 1173 К в течение 50 ч.

Механическую шлифовку и полировку поперечного среза образцов проводили на многофункциональной установке Leica EM TXP (Германия), предназначенной для прецизионной механической резки, шлифовки и полировки образцов с непрерывным контролем толщины и микроструктуры под оптическим микроскопом. После достижения зеркальной поверхности образца наружный механически нарушенный слой удаляли ионным травлением  $\text{Ag}^+$  на установке Hitachi IM400 Plus (Япония).

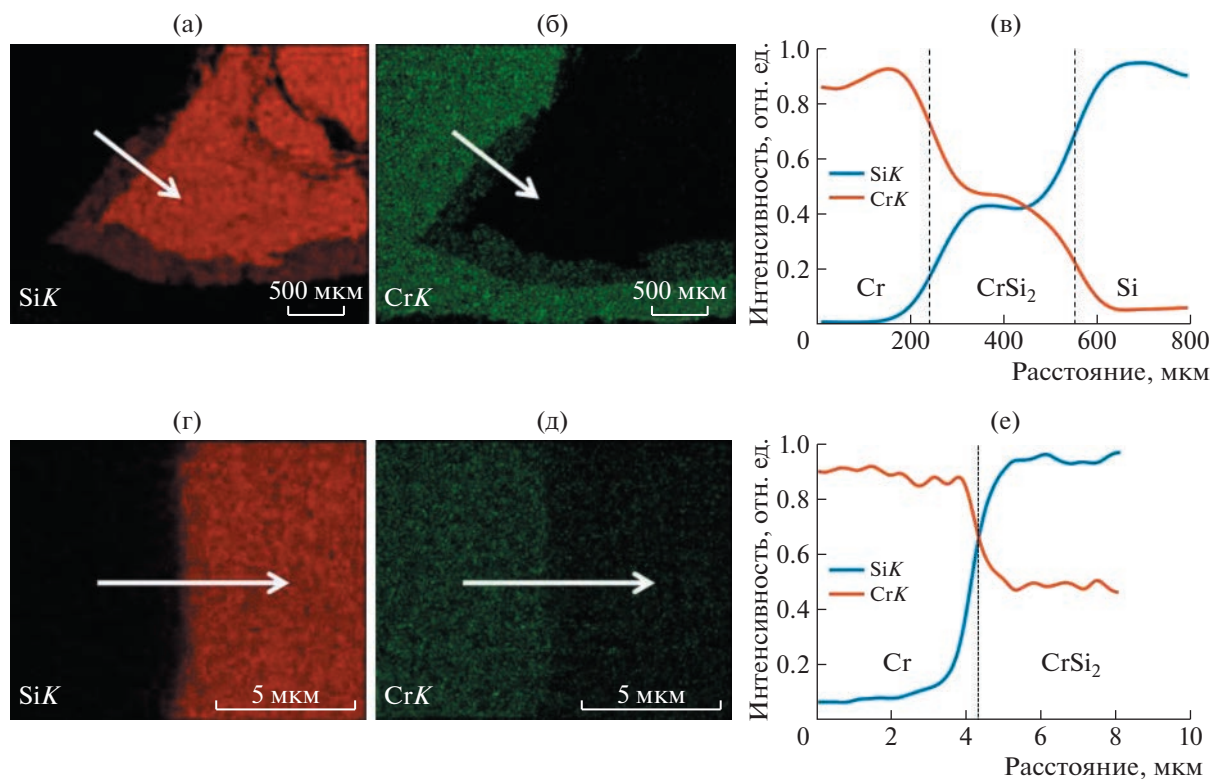
Микроструктуру, фазовый и химический состав образцов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием микроскопа FEI Quanta 200 3D, оборудованного рентгеновским энерго-дисперсионным спектрометром EDAX с Si(Li), детектором и приставкой регистрации дифракции обратно рассеянных электронов EDAX DigiView EBSD с разрешением  $1392 \times 1040$  пикселей. Анализ химического состава образца осуществляли при ускоряющем напряжении 20 кВ для минимизации области взаимодействия электронного пучка с образцом. Регистрацию картин дифракции обратно рассеянных электронов (ДОРЭ) проводили при ускоряющем напряжении 30 кВ и токе пучка 9.7 нА. Регистрацию электронно-дифракционных данных проводили в программном пакете TSL OIM Data Collection, обработку ориентационных данных – в программной среде MATLAB с помощью пакета MTEX [16].

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 приведены РЭМ-изображения поперечного среза спеченного образца Cr/Si. Вдоль границы раздела кремний/хром наблюдается равномерный переходный слой толщиной от 200 до



**Рис. 1.** РЭМ-изображения поперечного среза спеченного образца Cr/Si, где наблюдается формирование переходного слоя дисилицида хрома (а). На вставке представлено оптическое изображение исследуемого образца. Увеличенное изображение участка границы раздела Cr/Si выявляет пористую структуру слоя  $\text{CrSi}_2$  (б).

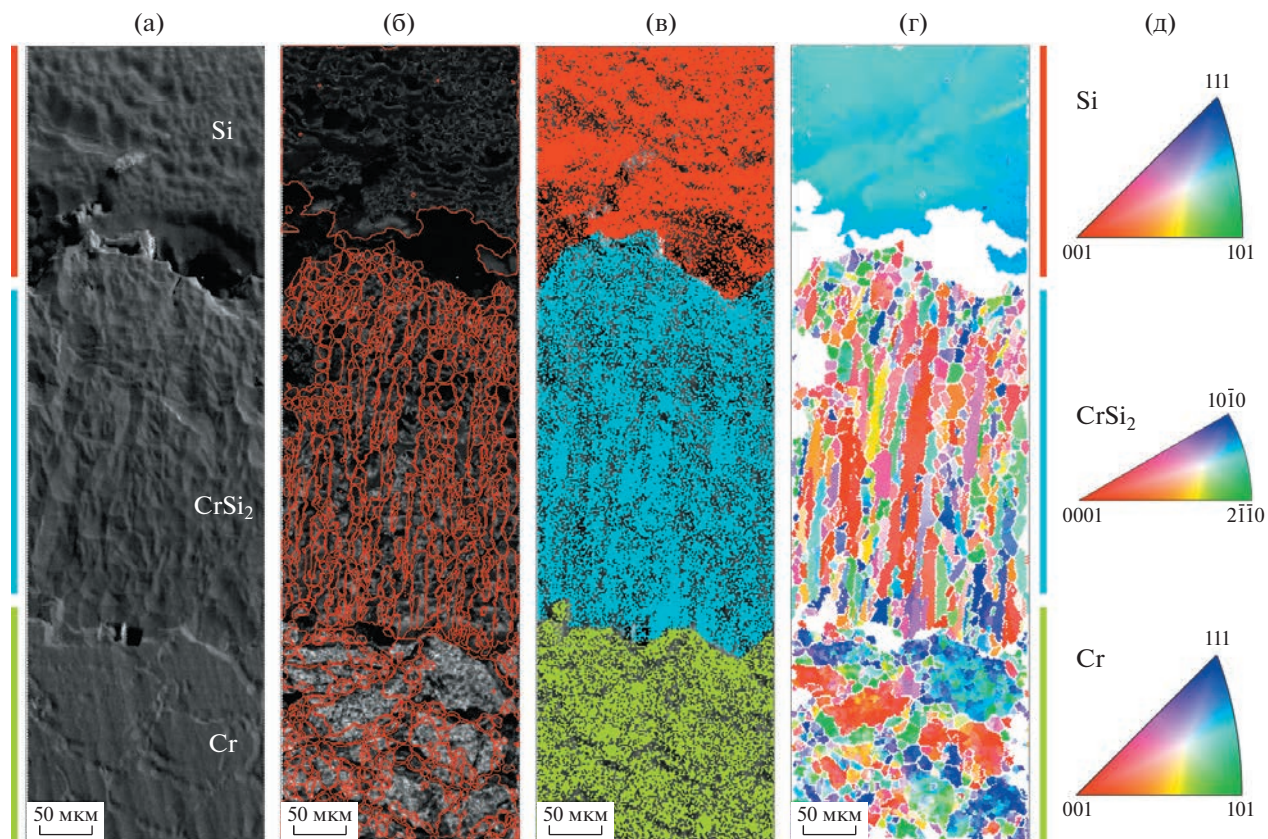


**Рис. 2.** Карты распределения Si (а, г) и Cr (б, д) при разном увеличении. Картирование элементов при большем увеличении (г, д) не выявило локальных флуктуаций химического состава в слое  $\text{CrSi}_2$ . Профили распределения относительной интенсивности Si и Cr (в, е), построенные вдоль линий, отмеченных на рис. а, б, г, д.

400 мкм (рис. 1б). Увеличенное изображение выявляет пористую структуру переходного слоя с размерами пор до нескольких микрон (рис. 1б).

Для оценки распределения элементов в переходной области на границе Cr/Si было проведено картирование методом энергодисперсионной

спектроскопии (ЭДС). Карты распределения кремния и хрома показывают равномерное распределение элементов в области сформировавшегося слоя (рис. 2). Количественный анализ ЭДС спектра показал соотношение  $\text{Cr/Si} \approx 1/2$ . Профиль распределения относительной интен-



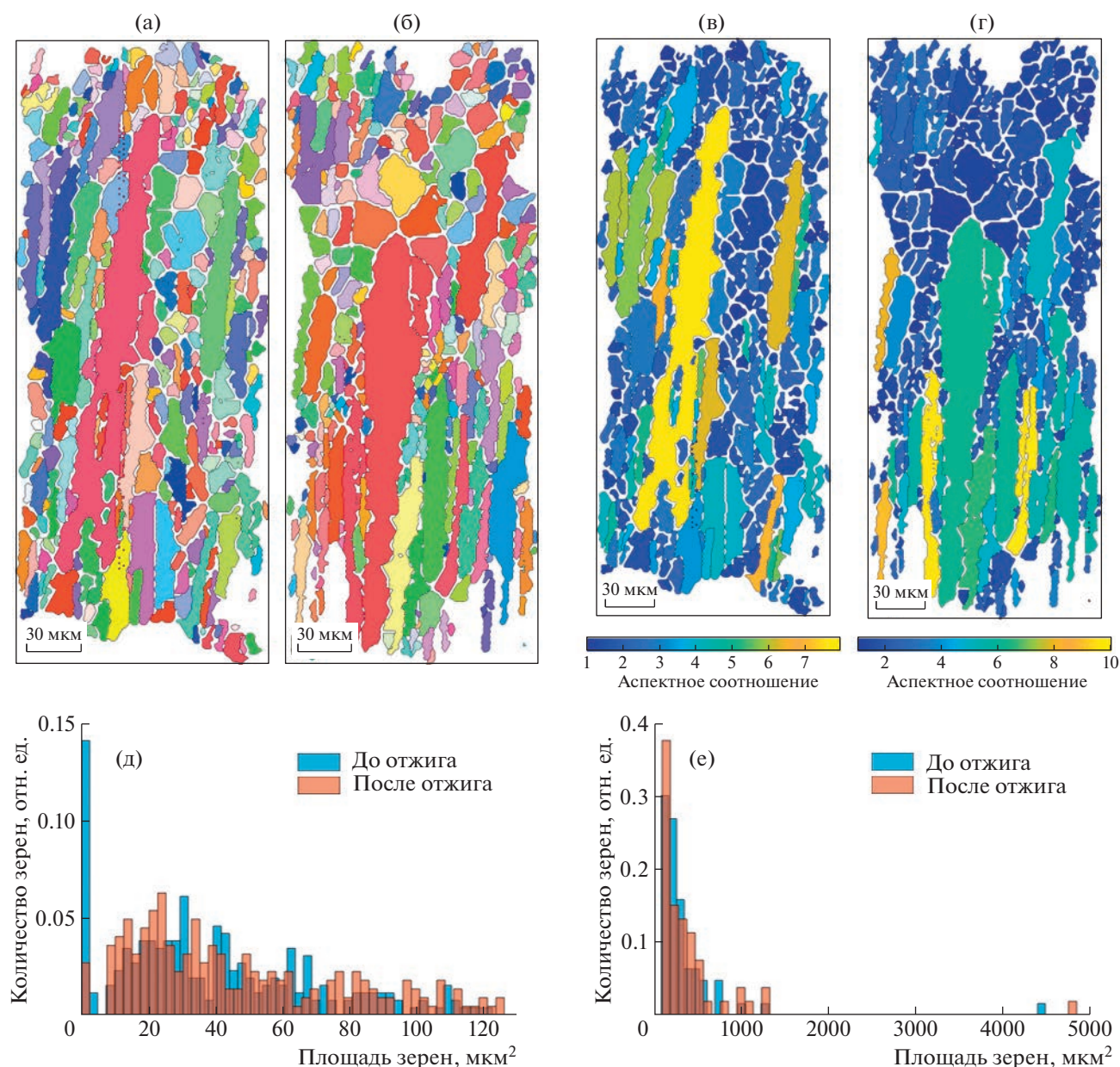
**Рис. 3.** Ориентационный анализ границы раздела Si/CrSi<sub>2</sub> по данным ДОРЭ. РЭМ-изображение межфазной области (а). Карта качества дифракционных картин с нанесенными границами зерен (б). Фазовая карта, показывающая распределение фаз в области сканирования (в). Ориентационная карта кремния показывает блочный монокристалл, в то время как карты CrSi<sub>2</sub> и Cr характеризуются большим количеством зерен (г). Цветовые коды представленных ориентаций зерен (д).

сивности хрома и кремния, построенный вдоль отмеченной линии, показывает резкое изменение соотношения элементов на межфазных границах Cr/CrSi<sub>2</sub> и CrSi<sub>2</sub>/Si (рис. 2в). Картирование элементов при большем увеличении не выявило локальных флуктуаций химического состава слоя CrSi<sub>2</sub> (рис. 2г, 2д). Граница раздела CrSi<sub>2</sub>/Si резкая без образования других фаз силицида хрома (рис. 2е).

Для проведения фазового анализа выбрали область образца с кремнием, хромом и переходным слоем силицида хрома. Путем сканирования электронным пучком поверхности образца (220 × 750 мкм с шагом сканирования 1.7 мкм) в автоматическом режиме получили более 67 000 дифракционных картин. Расшифровку дифракционных картин от переходного слоя провели в гексагональной фазе CrSi<sub>2</sub> с пр. гр.  $P6_322$  и параметрами элементарной ячейки:  $a = 4.427$ ,  $c = 6.368$  Å,  $\gamma = 120^\circ$  [8]. На основе дифракционных данных были построены ориентационные и фазовые карты, представленные на рис. 3. РЭМ-изображение (рис. 3а) показывает неравномерную по-

верхность в области кремния и силицида хрома и равномерную поверхность хрома. Это связано с различной плотностью материала и разной скоростью травления. Помимо этого, на границе раздела Si/CrSi<sub>2</sub> произошло преимущественное вытравливание материала из-за присутствия пор и пустот. Карта качества дифракционных картин (рис. 3б) с нанесенными межзеренными границами выявляет блочную монокристаллическую структуру кремния и поликристаллическую у силицида хрома и хрома. Фазовая карта (рис. 3в) показывает распределение фаз в области сканирования. Ориентационная карта и цветовой код ориентаций зерен относительно нормального направления лабораторной системы координат приведены на рис. 3г, 3д. Часть дифракционных картин низкого качества была исключена из анализа данных (белые области). Зерна CrSi<sub>2</sub> имеют в основном вытянутую форму в направлении, перпендикулярном границе раздела, а порошок хрома кристаллизовался в округлые зерна.

В настоящей работе был сделан акцент на детальном анализе переходного слоя CrSi<sub>2</sub> до и



**Рис. 4.** Ориентационные карты зерен  $\text{CrSi}_2$  “до” (а) и “после” (б) отжига, карты зерен, окрашенные согласно величине аспектного соотношения до (в) и после (г) отжига, гистограммы распределения площади зерен  $\text{CrSi}_2$  до и после отжига с аспектным соотношением менее (д) и более 2 (е).

после высокотемпературного отжига. Для объективного анализа данных полученные ориентационные карты были скорректированы до одинаковой площади зерен. Ориентационные карты “до” и “после” отжига (рис. 4а, 4б) не выявляют значительного изменения ориентации зерен. Зерна до отжига имеют разброс аспектного соотношения от 1 до 7.9, а после отжига — от 1 до 10. Карты зерен, окрашенные согласно величине аспектного соотношения, приведены на рис. 4в, 4г. Сравнение общей протяженности межзеренных границ показало их уменьшение на 8% после длительного отжига, что свидетельствует об

укрупнении зерен. В связи с большим разбросом зерен по размерам был проведен сравнительный анализ зерен с аспектным соотношением менее и более 2. Гистограммы распределения площади зерен  $\text{CrSi}_2$  с аспектным соотношением менее 2 “до” и “после” отжига приведены на рис. 4д, а для зерен с большим аспектным соотношением — на рис. 4е.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ электронно-микроскопических и рентгеновских данных исследования образцов, полученных методом горячего прессования мо-

нокристаллического кремния в электролитическом порошке хрома, показал, что на границе раздела Si/Cr образуется слой  $\text{CrSi}_2$  толщиной 150–350 мкм. Переходный слой дисилицида хрома имеет кристаллическую структуру гексагональной фазы с пр. гр.  $P6_322$ . В условиях низкотемпературного синтеза при избыточном соотношении исходных компонентов на границе их раздела наблюдается синтез только дисилицида хрома. Других фаз из диаграммы состояния Cr–Si не обнаружено. Синтез происходит при температуре значительно ниже приведенной в диаграмме состояния при любом соотношении исходных компонентов, а варьирование длительности отжига позволяет регулировать микроструктуру слоя дисилицида, что открывает новые возможности для пленочных технологий.

Работа выполнена в рамках Государственного задания ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН с использованием оборудования ЦКП.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Burkov A.T., Ivanov Y.I.* // Silicide Thermoelectrics. In *Advanced Thermoelectric Materials* / Ed. Park C.R. 2019. V. 165.
2. *Gel'd P.V., Sidorenko F.A.* // Silicides of Transition Metals of the Fourth Period. M.: Metallurgiya, 1971. P. 90.
3. *Gokhale A.B., Abbaschian G.J.* // J. Phase Equilibria. 1987. V. 8. P. 474.  
<https://doi.org/10.1007/BF02893156>
4. *Okamoto H.* // J. Phase Equilibria. 2001. V. 22 P. 593.  
<https://doi.org/10.1361/105497101770332866>
5. *Boren B.* // Archive Chem., Mineral. Geol. 1933. V. 11. P. 1.
6. *Dauben C.H., Templeton D.H., Myers C.E.* // J. Phys. Chem. 1956. V. 60. P. 443.  
<https://doi.org/10.1021/j150538a015>
7. *Tanaka K., Nawata K., Koiwa M. et al.* // Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. V. 646. P. 4.3.1.
8. *Соломкин Ф.Ю., Суворова Е.И., Зайцев В.К. и др.* // ЖТФ. 2011. Т. 81. № 2. С. 147.
9. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Новиков С.В. и др.* // ЖТФ. 2013. Т. 83. № 2. С. 141.
10. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф. и др.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 1. С. 152.
11. *Соломкин Ф.Ю., Зайцев В.К., Картенко Н.Ф. и др.* // ЖТФ. 2010. Т. 80. № 5. С. 157.
12. *Fedorov M., Zaitsev V.* // Thermoelectrics Handbook: Macro to Nano / Ed. Rowe D.M. N.Y.: CRC press, 2006. P. 31.
13. *Burkov A., Vinzelberg H., Schumann J. et al.* // J. Appl. Phys. 2004. V. 95. № 12. P. 7903.
14. *Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J.* // J. Electron. Mater. 2014. V. 43. № 6. P. 2420.
15. *Novikov S.V., Burkov A.T., Schumann J.* // J. Alloys Compd. 2013. V. 557. P. 239.
16. *Hielscher R., Schaeben C.* // J. Appl. Cryst. 2008. V. 41. P. 1024.