

УДК 537.311.322 : 537.32

© 1992

ТЕПЛОВОЕ РАСШИРЕНИЕ В ВЫСШЕМ СИЛИЦИДЕ МАРГАНЦА

В. К. Зайцев, С. А. Ктиторов, А. Е. Калязин,
Н. Д. Марчук, С. В. Ордин

Проведены исследования коэффициента линейного расширения (КЛР) в высшем силициде марганца (ВСМ) в диапазоне температур от 0 до 1100 °С. Обнаружена система фазовых переходов между различными соразмерными и несоизмерными структурами. Исследовано влияние изовалентных и электроактивных примесей на температурную зависимость коэффициента линейного расширения ВСМ. Показано сильное влияние состава и примесей на температуру и характер фазовых переходов между различными соразмерными и несоизмерными состояниями. Дано качественное описание процесса теплового расширения в фазах Новотного на основе обобщенной модели Френкеля—Конторовой с учетом деформируемости жесткой подрешетки. Показано, что аномалии теплового расширения являются результатом последовательных переходов системы из одного неоднородного состояния в другое. Неоднородные состояния приблизительно описываются последовательностями концентрационных солитонов. Солитоны возникают благодаря эффектам несоизмерности в определенном композиционном интервале.

Силициды 3—*d* переходных металлов, обладающие большим разнообразием электрических, оптических, магнитных и других физических свойств, находят широкое применение в различных областях техники: элементная база СБИС нового поколения, термоэмиссионные элементы, термоэлектрогенераторы и др. Однако соединения этого класса, особенно с предельным содержанием кремния, обладающие сложным кристаллическим строением, изучены еще недостаточно, что в значительной степени сдерживает расширение областей их практического использования. Кроме того, комплексное исследование высших силицидов элементов четвертого периода имеет и большой научный интерес.

Так, в настоящее время в различных областях физики твердого тела наблюдается все возрастающий интерес к теоретическим и экспериментальным исследованиям веществ с несоизмерными структурами, под которыми понимаются структуры, состоящие из взаимодействующих периодических подсистем со взаимно несоизмеримыми периодами.

Большое число работ, выполненных в различных научных центрах, посвящено исследованию геликоидальных структур в ферромагнетиках, несоизмерных сегнетоэлектриков, явлений, происходящих при адсорбции на поверхности, исследованию волн зарядовой плотности в квазиодномерных органических проводниках и в слоистых халькогенидах и галогенидах переходных металлов. Большой класс материалов с несоизмерными структурами составляют так называемые фазы Новотного типа MeX_{2-y} (где *Me* — переходный элемент, *X* — Si, Ge, Sn) [1, 2], типичным представителем которого является высший силицид марганца (ВСМ) — $MnSi_{1.71-1.75}$.

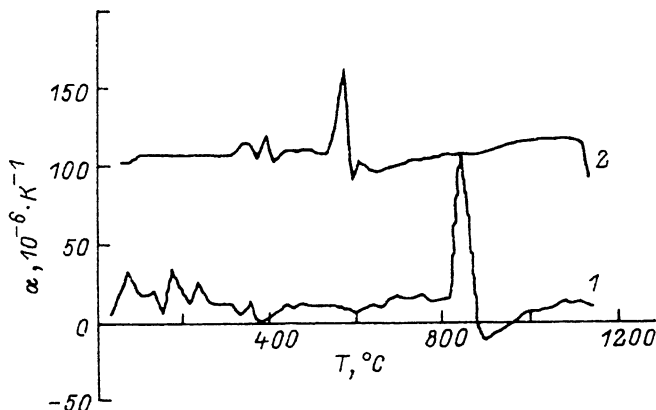


Рис. 1. Анизотропия коэффициента линейного расширения монокристаллов ВСМ.

1 — || С, 2 — ⊥ С.

1. Тепловое расширение и фазовые переходы в несоизмерных структурах

Следует отметить существование двух различных классов несоизмерных кристаллов, различающихся по способу формирования несоизмерной структуры. Первый из них — это структура деформационного типа, возникающая в результате перехода типа смещения в определенном интервале температур. Такая структура может быть с некоторой натяжкой уподоблена термотропному жидкому кристаллу, возникающему в определенном узком интервале температур в некоторых органических жидкостях вблизи точки кристаллизации. Второй класс — композиционные несоизмерные кристаллы, возникающие в определенных интервалах концентраций компонент состава. Они могут быть сопоставимы с лиотропными жидкими кристаллами. ВСМ принадлежит именно к этому второму классу. Конечно, это не означает, что их структура не зависит от температуры. Эта зависимость наиболее ярко проявляется в тепловом расширении.

На рис. 1—3 представлены результаты исследования коэффициента линейного расширения (КЛР) в высшем силициде марганца в области несоизмерного состояния. Из анализа полученных результатов можно отметить следующие особенности поведения КЛР при изменении температуры.

1. Во всем исследованном интервале температур наблюдается немонотонное изменение КЛР, свидетельствующее о системе температурных фазовых переходов в ВСМ.

2. Наблюдается сильная анизотропия КЛР в монокристаллах ВСМ при различной ориентации образца (рис. 1).

3. Наблюдается сильный гистерезис КЛР при прямом и обратном температурных ходах, измеренных на одном и том же образце (рис. 2).

4. Наблюдается сильная зависимость высокотемпературного перехода от состава образца (рис. 3), что указывает на сильное влияние стехиометричности и примесей на фазовую диаграмму несоизмерного состояния.

Рассмотрим более подробно область несоизмерного состояния в высшем силициде марганца. В [2, 3] показано, что кристаллическая структура ВСМ может быть описана на основе представлений о сравнительно жесткой подрешетке марганца (из-за направленных связей между атомами марганца), имеющей тетрагональную элементарную ячейку, и более мягкой подрешетке кремния, атомы которой в направлении оси С расположены по спирали. В общем случае

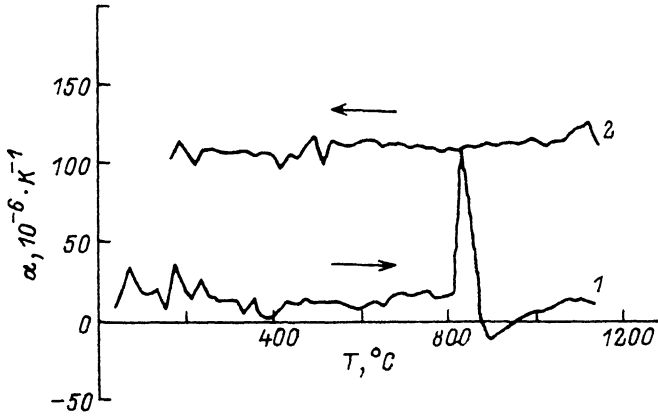


Рис. 2. Температурный гистерезис коэффициента линейного расширения α в монокристалле ВСМ.
1 — прямой ход, 2 — обратный ход.

периоды марганцевой и кремниевой подрешеток в направлении оси C несоизмеримы.

Рассмотрим кристалл, состоящий из двух слабо взаимодействующих подрешеток. Известно [4], что при $T > T_{\text{lock in}}$ в несоизмеренной структуре возникает солитонная решетка, представляющая собой периодическую (или случайную в случае стохастизации за счет эффекта дискретности [5]) последовательность сжатия или разрежения мягкой подрешетки. При этом возникают волны деформации кристалла, имеющие знак, противоположный знаку деформации мягкой подрешетки. Такая система количественно может быть описана по-разному. Если фазовый переход имеет характер перехода типа смещения, т. е. происходит незначительное, но упорядоченное смещение атомов подрешеток относительно друг друга («застывший» оптический фонон), то удобно исходить из динамической теории решетки, принимая во внимание оптическую мягкую моду и две акустические. Ангармоническое взаимодействие достаточно взять в низшем порядке, допускаемом симметрией, причем для ангармонического взаимодействия оптических фононов необходимо учесть процессы переброса, фиксирующие фазу волны. Если переход имеет характер «порядок—беспорядок», т. е. атомы одной

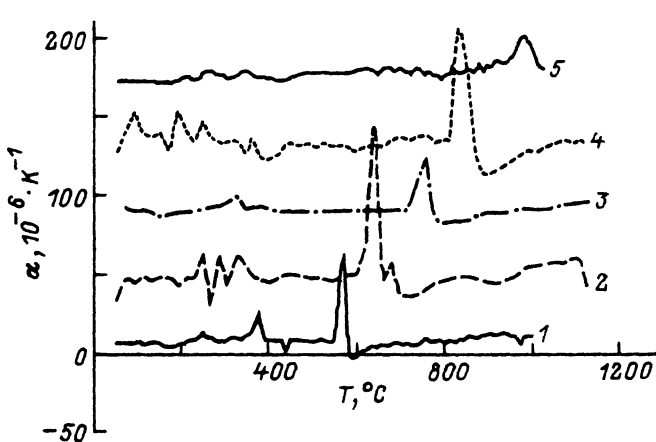


Рис. 3. Коэффициент линейного расширения монокристаллов ВСМ разного состава.
1 — Mn (Si_{0.998}Ge_{0.002})_{1.72}, 2 — MnSi_{1.77}, 3 — MnSi_{1.75}, 4 — MnSi_{1.73}, 5 — Mn_{0.9}Fe_{0.1}Si_{1.7}.

из подрешеток прыгают из одного локального минимума в другой на расстоянии, сравнимое с межатомным, то в основу может быть положена модель Изинга с конкурирующим взаимодействием [6]. В обоих случаях, делая стандартное предположение о том, что основную роль играют фазоны, а амплитудон является жесткой модой, не вносящей качественного вклада, получаем модель Френкеля—Конторовой для сжимаемой решетки в континуальном приближении

$$F = \int d^3r \left[\frac{1}{2} \left(\frac{d\Phi}{dz} - h \right)^2 + \nu \cos(\Phi) + \hat{A}_{iklm} \hat{W}_{ik} \frac{d\Phi}{dx_l} \frac{d\Phi}{dx_m} + \right. \\ \left. + \frac{\hat{E}_{iklm}}{2} \hat{W}_{ik} \hat{W}_{lm} \right] + \hat{D}_{ik}^T \hat{W}_{ki} \quad (1)$$

в кристаллах с центром инверсии в высокотемпературной фазе. Здесь $\Phi(z)$ — смещение мягкой подрешетки, h — параметр несоизмеримости, ν — параметр взаимодействия подрешеток, \hat{A}_{iklm} — тензор взаимодействия фазона с деформациями кристалла, \hat{W}_{ik} — тензор деформации, \hat{E}_{iklm} — модуль упругости, \hat{D}_{ik}^T — тензор теплового напряжения.

Если кристалл не обладает центром инверсии в высокотемпературной фазе, то третье слагаемое в (1), описывающее взаимодействие фазона и деформации, принимает вид

$$\hat{\Gamma}_{ikl} \hat{W}_{ik} \frac{d\Phi}{dx_l}$$

Выражение (1) следует рассматривать как функционал Гинзбурга—Ландау, в котором уже проведено усреднение по мелкомасштабным флуктуациям, так что коэффициенты и, что особенно важно, h являются температурно-зависимыми, а \hat{D}_{ik}^T — тензор теплового напряжения, который возникает в результате усреднения по мелкомасштабным тепловым флуктуациям с учетом тройного ангармонизма: $\hat{W}^3 \cong 3 \langle \hat{W}^2 \rangle \hat{W}$ [7].

Таким образом, мы имеем две подсистемы с разными парциальными коэффициентами теплового расширения и упругостями.

Для упрощения дальнейших рассуждений рассмотрим случай, когда деформации в направлении оси C значительно превосходят все прочие. Тогда мы можем ограничиться одномерной моделью, заменив тензорные величины скалярными. Кроме того, ограничимся рассмотрением системы, в которой отсутствует центр инверсии.

Пусть сначала жесткая и мягкая подрешетки не взаимодействуют (имеется только взаимодействие, обеспечивающее их устойчивость, но не препятствующее скольжению их относительно друг друга в направлении оси C). Пусть a — период мягкой, а b — период жесткой подрешетки. Каждая из них обладает своим независимым тепловым расширением $a = a(T)$, $b = b(T)$. Предположим теперь, что взаимодействие между подрешетками так велико, что они не могут скользить относительно друг друга. Тогда, очевидно, тензор деформации системы в целом определяется из условия равновесия

$$W = \frac{W_s E_s + W_h E_h}{E_s + E_h},$$

где W — тензор деформаций; E_s , E_h — модули упругости мягкой и жесткой подрешеток соответственно.

Действительно, в пределе $E_h/E_s \gg 1$ тон задает жесткая подрешетка. При этом упругая свободная энергия имеет вид

$$F = \int_{-L/2}^{L/2} dx \left(\frac{1}{2} E_s W_s^2 + \frac{1}{2} E_h W_h^2 \right) = \frac{L}{2} (E_s W_s^2(T) + E_h W_h^2(T)) = \\ = \frac{L}{2} (E_s + E_h) W^2, \quad (2)$$

где L — длина кристалла в направлении оси C .

Ослабим теперь взаимодействие между подрешетками. При этом, начиная с некоторого порога (при данной температуре) или начиная с некоторой температуры (при данном взаимодействии), возникает возможность проскальзывания подрешеток относительно друг друга, т. е. возможно возникновение неоднородных состояний. При проигрыше в энергии взаимодействия они могут давать общий выигрыш за счет выигрыша в энергии несоизмеримости. Учитывая тот факт, что относительная величина аномалий теплового расширения не велика, удобно воспользоваться методом последовательных приближений.

Пусть в нулевом приближении имеет место однородное тепловое расширение жесткой и мягкой подрешеток, так что $a = b$.

Включив взаимодействие между подрешетками, мы заставим мягкую подрешетку «натянута» на жесткую, но из-за несоизмеримости подрешеток (так как, вообще говоря, $a(T)/b(T)$ не есть рациональное число) в свободной энергии (1) становится ненулевым топологический член, не дающий вклада в уравнение равновесия $h(d\Phi/dx)$.

Результирующее расширение будет определяться не только этим несингулярным вкладом, но и содержать особенности, связанные со скачкообразной перестройкой системы. Действительно, запишем условие равновесия, вытекающее из (1)

$$\frac{\delta F}{\delta W} \equiv \Gamma \frac{d\Phi}{dx} + EW + D^T = 0. \quad (3)$$

Как видно из (2), удлинение $\int W dx$, возникающее в системе, пропорционально $\int (d\Phi/dx) dx = \Phi(+L) - \Phi(-L)$. Но эта величина является топологическим инвариантом и пропорциональна числу солитонов. Топологический инвариант может измениться лишь в результате выхода (входа) солитонов на границе, причем допустимое число солитонов определяется условиями устойчивости и может меняться на целое число [8] (не обязательно на единицу). Такие изменения происходят путем преодоления энергетического барьера и сопряжены с гистерезисными явлениями и зависимостью от скорости изменения температуры (рис. 2). Таким образом, имеем следующую картину. При нагревании происходит, например, расширение обеих подрешеток, причем, если бы оно происходило с одинаковой скоростью, мы имели бы просто подобное преобразование (в области устойчивости). Различие в парциальных коэффициентах теплового расширения, однако, приводит к результирующему расширению не сразу, так как для преодоления барьера требуется достаточная величина теплового напряжения. На этом участке имеем пологий рост длины образца. Наконец, происходит скачкообразный переход в новое состояние с другим числом солитонов, что сопровождается скачкообразным расширением (сжатием). На плоских участках имеет место захват мягкой подрешетки и напряжения равны нулю. В окрестности стенки напряжение достигает максимума. Таким образом, возникает добавка к деформации, определяющаяся числом солитонов: $\Delta W d\Phi/dx$, т. е., как и было

сказано, пропорционально числу солитонов. Число солитонов может изменяться только скачком.

На рис. 2 приведены температурные зависимости коэффициента линейного расширения для монокристаллов ВСМ различного состава из области гомогенности и легированных примесями германия и железа, измеренные в направлении, параллельном оси *C*. Наблюдаемая система фазовых переходов связана с переходами между различными соразмерными и несоизмерными состояниями. Наиболее интенсивный высокотемпературный пик на коэффициенте линейного расширения связан с переходом из несоизмерного (солитонного) состояния в разупорядоченное. Как показывает рис. 2, наблюдается сильная зависимость температуры фазового перехода как при изменении соотношения атомов марганца и кремния в нелегированных монокристаллах ВСМ, так и при введении легирующих примесей. При этом замещение части атомов марганца атомами железа, вероятнее всего, приводит к ужесточению подрешетки марганца, а замещение атомов кремния на атомы германия — к смягчению подрешетки кремния. Идентификация других переходов нуждается в дополнительных исследованиях термодинамических свойств кристаллов.

Список литературы

- [1] Novothy H. // *The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids* / Ed. Le Roy Eyring, M. O'Keefe. Amsterdam—London: North-Hol. Publ. Co. 1970. P. 223.
- [2] Зайцев В. К., Енгальчев А. З., Ктиоров С. А., Петров Ю. В., Рахимов К. А. // Препринт ФТИ им. А. Ф. Иоффе АН СССР. 1983. № 856. 48 с.
- [3] Зайцев В. К., Ордин С. В., Рахимов К. А., Енгальчев А. З. // ФТТ. 1981. Т. 23. № 2. С. 621—623.
- [4] McMillan W. L. // *Phys. Rev. B*. 1976. V. 14. N 4. P. 1496—1502.
- [5] Aubry S. // *Solitons and Condensed Matter Physics* / Ed. A. R. Bishop, T. Schneider. Berlin: Springer. 1980. P. 264.
- [6] Bak P., von Boehm J. // *Phys. Rev. B*. 1980. V. 21. N 11. P. 5297—5308.
- [7] Wallace D. C. *Thermodynamics of crystals*. New—York—London—Sydney—Toronto: John Wiley and Sons. 1972.
- [8] Bruce D. A. // *J. Phys. C*. 1980. V. 13. N 25. P. 4615—4633.

Физико-технический институт
им. А. Ф. Иоффе РАН
Санкт-Петербург

Поступило в Редакцию
30 марта 1992 г.