

05:06

Структура, микроструктура и термоэдс кристаллов высшего силицида марганца, выращенных из раствора-расплава цинка

© Ф.Ю. Соломкин, В.К. Зайцев, Н.Ф. Картенко, А.С. Колосова, А.Ю. Самунин, Г.Н. Исаченко

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

(Поступило в Редакцию 1 октября 2007 г.)

Для выращивания кристаллов из области составов $\text{MnSi}_{1.71-1.75}$ использовалось сочетание двух методов — кристаллизация из раствора-расплава и кристаллизация методом Бриджмена. Микроструктуры формируются в виде четырехгранных бипирамид и соответствуют модификации высшего силицида марганца (ВСМ) с параметрами решетки $a = b = 5.52(1) \text{ \AA}$, $c = 65.7(8) \text{ \AA}$. Между параллельными гранями монокристаллов наблюдается аномально высокая для нелегированного ВСМ термоэдс, которая составляет $180-190 \mu\text{V/K}$.

PACS: 72.20.Pa

Высший силицид марганца (ВСМ — $\text{MnSi}_{1.71-1.75}$) является хорошо изученным термоэлектрическим материалом, который обладает сложной кристаллической структурой и характеризуется серией фазовых переходов. Микроструктура монокристаллов ВСМ, полученных кристаллизацией из расплава, например методами Бриджмена или Чохральского, характеризуется упорядоченными выделениями второй фазы (MnSi), которые не нарушают монокристаллическости образца. Эти выделения всегда ориентированы перпендикулярно тетрагональной оси C и наблюдаются в оптический микроскоп. Природа и момент возникновения такой гетерогенной структуры в настоящее время не установлены. Открытым и важным вопросом остается также влияние полосчатой структуры на анизотропию кинетических свойств и, в частности термоэдс.

Для получения монокристаллического и текстурированного ВСМ традиционными являются методы Бриджмена (БР) [1] и Чохральского [2]. Метод кристаллизации из раствора в расплаве (РР) позволяет синтезировать высокотемпературные материалы при температурах, гораздо более низких, чем их точка плавления, позволяет получать низкотемпературные фазы веществ, минуя образование их высокотемпературных модификаций. БР-метод в сочетании с методом РР позволяет „расслоить“ образующиеся в ходе химических реакций вещества как за счет температурного градиента, так и за счет их различной плотности. Таким образом, оба метода дополняют друг друга.

В настоящей работе предпринята попытка получения монокристаллов ВСМ при температуре ниже их температуры плавления из раствора в расплаве цинка с использованием метода направленной кристаллизации. Исследовались структура, микроструктура и анизотропная термоэдс полученных кристаллов.

Исходные вещества, ВСМ и цинк брались в весовом соотношении 1 : 10 и закладывались в кварцевую ампулу, которая заваривалась при непрерывном вакуумировании.

Ампула помещалась в центр горячей зоны установки для выращивания кристаллов методом БР.

При кристаллизации раствора-расплава от 1173 К со скоростью охлаждения 373 К/ч, заметного растворения ВСМ не наблюдалось. При кристаллизации от 1143 К со скоростью охлаждения 423 К/ч получена смесь кристаллов, в которой, по данным рентгеновского анализа, основной фазой является MnSi . Количество перекристаллизованного, в форме дендритов, ВСМ составляет 35–40%. Кристаллический кремний — 10%.

При кристаллизации от 1473 К со скоростью 290 К/ч, получены хорошо ограниченные кристаллы ВСМ размером до 1.5 мм. В объеме слитка кристаллы локализованы в нижней („холодной“) части. Кристаллы растут в форме четырехгранных бипирамид. По данным рентгеновского анализа, параметры их решетки составляют $a = b = 5.52(1) \text{ \AA}$, $c = 65.7(8) \text{ \AA}$. Измерение термоэдс этих кристаллов между параллельными гранями дает значение $180-190 \mu\text{V/K}$, при других ориентациях значения термоэдс соответствуют термоэдс нелегированного ВСМ и в направлении, перпендикулярном тетрагональной оси C , составляют $100-110 \mu\text{V/K}$. Электропроводность измерялась на сростках кристаллов и составляла $50-200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ [3]. Исследование микроструктуры при разрешении $1 \mu\text{m}$ не выявило характерных для ВСМ полос, связанных с образованием второй фазы (MnSi).

Из полученных результатов работы можно сделать следующие выводы.

1. При направленной кристаллизации раствора-расплава ВСМ/Zn в „холодной“ части слитка наблюдаются образование и рост монокристаллов ВСМ и их сростков.

2. Кристаллы формируются в виде четырехгранных бипирамид и соответствуют модификации ВСМ с параметрами решетки $a = b = 5.52(1) \text{ \AA}$, $c = 65.7(8) \text{ \AA}$.

3. Между параллельными гранями полученных монокристаллов наблюдается аномально высокая для нелегированного ВСМ термоэдс, которая составляет $180-190 \mu\text{V/K}$.

Финансовая поддержка исследований получена из программы ОФН РАН „Новые принципы преобразования энергии в полупроводниковых структурах“, проект: „Термоэлектрики на основе соединений кремния — новый подход к повышению эффективности термоэлектрического преобразования энергии“.

Список литературы

- [1] *Aoyama I., Fedorov M.I., Zaitsev V.K., Solomkin F.Yu, Eremin I.S., Samunin A.Yu., Mukoujima M., Sano S., Tsuji T.* // Jpn. J. of Appl. Phys. 2005. Vol. 44. N 12. P. 8562–8570.
- [2] *Иванова Л.Д., Абриковос Н.Х., Елагина Е.Н., Хвостикова В.Д.* // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1969. Т. 5. Вып. 11. С. 1933–1937.
- [3] *Zaitsev V.K.* Handbook of Thermoelectric / Ed. by D.M. Rowe. N.Y.: CRC press, 1995. P. 299–309.