

06

Алюминотермический синтез MnSi и $\text{MnSi}_{1.73}$: термоэлектрические и магнитные свойства

© А.Е. Сычев, С.Л. Силяков, А.О. Сивакова, Ю.Г. Морозов, А.В. Карпов

Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А.Г. Мержанова РАН,
Черноголовка, Московская обл., Россия
E-mail: sivakovaalina@yandex.ru

Поступило в Редакцию 9 июня 2025 г.

В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.

Принято к публикации 15 сентября 2025 г.

Представлены результаты исследования синтеза силицидов марганца MnSi и $\text{MnSi}_{1.73}$ с использованием алюминотермического восстановления оксидов металлов. Проведено изучение термоэлектрических и магнитных свойств полученных соединений. Термоэлектрические измерения показали, что образец состава $\text{MnO}_2 + \text{Si} + \text{Al}$ обладает дырочной проводимостью, коэффициентом Зеебека $S = 30 \mu\text{V/K}$ при температуре 400 К и электросопротивлением $\rho = 290 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ при температуре 1100 К. Сплавы демонстрируют выраженные ферромагнитные свойства. Намагниченность насыщения σ_s сплава MnSi соответствует величине $\sim 0.5 \mu\text{B}$ (магнетон Бора) на атом Mn.

Ключевые слова: коэффициент Зеебека, термоэлектрический сплав, магнитные свойства, алюминотермический синтез.

DOI: 10.61011/PJTF.2026.02.62067.20400

Интерметаллидные соединения на основе силицидов марганца Mn-Si привлекательны для исследований в области магнетизма, нацеленных на разработку новых постоянных магнитов, не содержащих редкоземельных элементов, и магнитных материалов с хорошими спин-электронными свойствами [1]. Элементарный магнитный момент Mn больше, чем у Fe и Co, при этом атомы Mn склонны к антиферромагнитным взаимодействиям, которые снижают суммарную намагниченность и температуру Кюри ($T_c \approx 590 \text{ K}$) [2]. Исследования термоэлектрических свойств фаз силицидов марганца показали, что наилучшими характеристиками обладают фазы высшего силицида марганца $\text{MnSi}_{1.73}$. Силициды марганца состава MnSi_x , где $x = 1.71-1.75$ (обычно обозначается как $\text{MnSi}_{1.73}$), привлекают повышенное внимание с точки зрения разработки оптоэлектронных и термоэлектрических материалов [3]. Фазы высшего силицида марганца $\text{MnSi}_{1.73}$ и моносилицида марганца MnSi существуют в узком диапазоне концентраций марганца в кремнии и могут термодинамически равновесно сосуществовать, что следует из увеличенной области фазовой диаграммы Mn-Si . Растворимость Si в $\beta\text{-Mn}$ при 1060°C составляет 16.7 at.%, в $\alpha\text{-Mn}$ при $\sim 635^\circ\text{C}$ — 6.0 at.%, при повышении температуры растворимость уменьшается. Mn практически не растворяется в Si [4]. Диффузия кремния доминирует в этом процессе фазообразования MnSi и $\text{MnSi}_{1.73}$ [5]. Реакция при высокой температуре сначала приводит к образованию MnSi (температура плавления $1060-1285^\circ\text{C}$, плотность 6.1 g/cm^3). В дальнейшем по мере обогащения кремнием формируется фаза $\text{MnSi}_{1.73}$.

В [6] соединение $\text{MnSi}_{1.73}$ было получено методом искрового плазменного спекания. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез является одним из

методов получения тугоплавких соединений, таких как бориды, нитриды карбиды, в том числе и силициды [7] переходных металлов Mo, Ti, Zr, Nb и Ta. Синтез силицидов переходных металлов может быть также реализован в режиме горения на основе алюминотермического восстановления оксидов металлов [8]. Особенности синтеза (непосредственно в процессе спекания) высшего силицида марганца из наноразмерных порошков в установке электроимпульсного плазменного спекания изучены в [6].

В настоящей работе для получения MnSi и $\text{MnSi}_{1.73}$ использовали метод алюминотермического восстановления оксида марганца (IV). В качестве компонентов исходных экзотермических смесей термитного типа использовали порошки приблизительно равной дисперсности: оксидов марганца (IV) (размер частиц $d_{50} = 34 \mu\text{m}$), оксида кремния марки „Ч“ (размер частиц $d_{50} = 36 \mu\text{m}$), алюминия марки АСД-1 (размер частиц $d_{50} = 33 \mu\text{m}$) и кремния марки КР-0 (размер частиц $d_{50} = 7 \mu\text{m}$). Реакционные смеси порошков готовили в пропорциях, представленных в табл. 1. Исходные порошки перед смешением подвергали сушке в течение 3 h.

Таблица 1. Состав реакционных смесей и расчетные значения адиабатических температур горения T_{ad}

Состав реакционных смесей, mass %				T_{ad}, K
MnO_2	Al	Si	SiO_2	
62.9	11.0	26.1	—	3150
49.7	31.7	—	18.6	3080

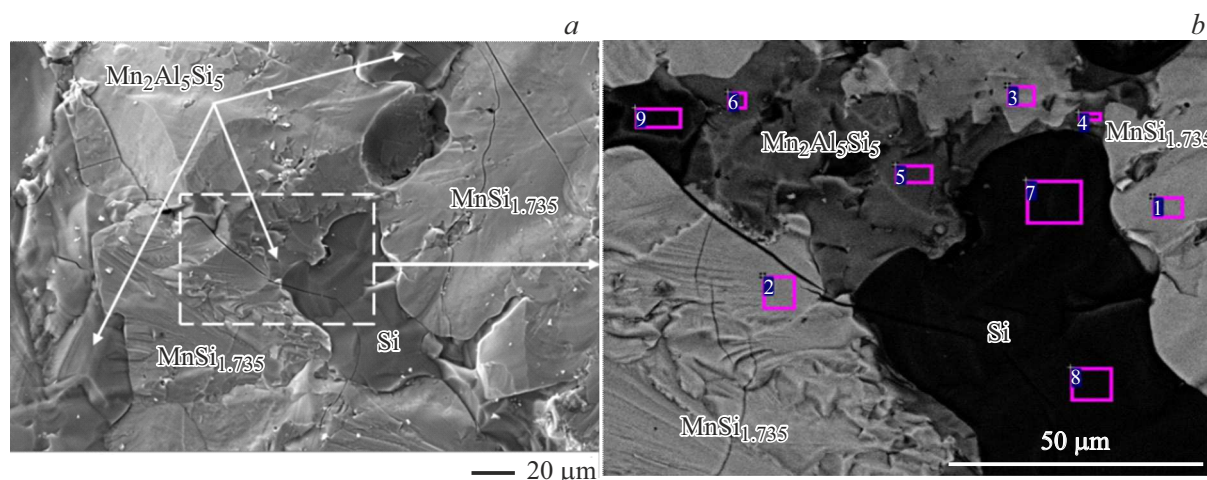
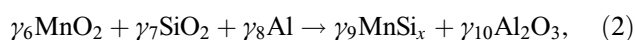
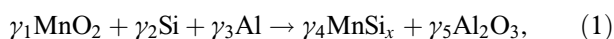


Рис. 1. СЭМ-микрофотографии продукта горения образца. *a* — общий вид, *b* — увеличенный фрагмент (выделен штриховой линией на части *a*) реакционной смеси $\text{MnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Al}$, прямоугольники с номерами указывают области, в которых регистрировались спектры ЭДА.

Данные экзотермические смеси термитного типа были выбраны из расчета на получение силицидов марганца с использованием кремния и оксида кремния соответственно по следующим химическим реакциям:



где $\gamma_1 - \gamma_{10}$ — стехиометрические коэффициенты, x — доля кремния в силициде марганца.

Синтез силицидов марганца из экзотермических смесей термитного типа массой 100 г проводили в реакторе объемом 31 с внутренним диаметром 40 мм и высотой 70 мм при насыпной плотности засыпки 0.87 g/cm^3 в атмосфере аргона при начальном давлении 5 МПа. Воспламенение осуществляли с помощью вольфрамовой спирали. Предварительный термодинамический расчет адиабатических температур горения исследуемых экзотермических составов по программе „Термо“ [9] представлен в табл. 1.

После прохождения фронта горения через реакционную смесь продукты горения находились в жидком состоянии в виде расплава, в котором при остывании происходило фазоразделение на „оксидный“ (керамический) и „металлический“ слои. Характерные размеры „металлического“ слоя: диаметр 30 мм и толщина 15 мм. После остывания образцы извлекали из реактора, для дальнейшего исследования „металлический“ слой механически отделяли. Анализ фазового состава продуктов горения проводили при помощи автоматизированного рентгеновского дифрактометра ДРОН-3М (FeK_α -излучение). Исследование микроструктуры синтезированных сплавов проводили с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) сверхвысокого разрешения Zeiss Ultra plus на базе Ultra 55 с системой микроанализа INCA Energy 350 XT Oxford

Instruments. Измерения зависимости удельного электросопротивления от температуры проводились в вакууме 10^{-5} mm Hg в диапазоне температур 300–1100 К по стандартной четырехточечной методике на постоянном токе. Значение термоэдс было получено с помощью лабораторной установки для измерения коэффициента Зеебека в диапазоне температур 300–800 К. Магнитные характеристики синтезированных образцов определяли на вибрационном магнитометре EG&G PAR M4500 в магнитных полях до 10 кОе.

Сплав, синтезированный из смеси состава $\text{MnO}_2 + \text{Si} + \text{Al}$ (табл. 1), однофазный, представляет собой моносилицид марганца MnSi (PDF 65-5372) с кубической сингонией (пространственная группа $P2_13$) и имеет микроструктуру в виде плотной матрицы с равномерно распределенными порами сферической формы диаметром до $50 \mu\text{m}$. Формирование пор обусловлено протеканием восстановительной реакции (1), сопровождающейся выделением газообразных продуктов: оксид алюминия (I) Al_2O и Al . Данные энергодисперсионного анализа (ЭДА) коррелируют с результатами рентгенофазового анализа и подтверждают образование моносилицида марганца MnSi .

Фазовый состав продукта, синтезированного из реакционной смеси $\text{MnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Al}$ (табл. 1), представлен основной фазой $\text{MnSi}_{1.735}$ (PDF 01-0412) тетрагональной сингонии, твердым раствором $\text{Mn}_2\text{Al}_5\text{Si}_5$ (PDF 54-0360) тетрагональной сингонии и незначительным количеством Si (PDF 27-1402) кубической сингонии (пространственная группа Fd_3m) (рис. 1). Интенсивность пиков, соответствующих фазе $\text{Mn}_2\text{Al}_5\text{Si}_5$, мала, что указывает на малую концентрацию этой фазы в исследуемом образце. Структура MnSi является α -производной и кристаллизуется в кубической пространственной группе $P2_13$ [10]. Наличие небольшого количества Si свидетельствует о неполном восстановлении оксидов MnO_2 и SiO_2

((см. формулу (2)) в исходной реакционной смеси. Микроструктура синтезированного образца из реакционной смеси $\text{MnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Al}$ также представляет собой плотную матрицу с равномерно распределенными по объему сферическими пора́ми размером до $50 \mu\text{m}$. Данные ЭДА показывают присутствие 10.7 at.% Al, который входит в состав твердого раствора $\text{Mn}_2\text{Al}_5\text{Si}_5$. На рис. 1 представлен фрагмент микроструктуры образца при высоком разрешении, где обозначены все три фазы: $\text{MnSi}_{1.735}$, $\text{Mn}_2\text{Al}_5\text{Si}_5$ и Si, что соответствует данным рентгенофазового анализа. Восстановленный кремний находится в межзеренном пространстве $\text{MnSi}_{1.735}$, $\text{Mn}_2\text{Al}_5\text{Si}_5$ в виде отдельных включений размером до $100 \mu\text{m}$.

На рис. 2 приведена зависимость удельного электро-сопротивления ρ от температуры для синтезированного сплава в режиме нагрев-охлаждение. Измерения величины удельного электро-сопротивления проводились в температурном диапазоне от 300 до 1100 K. При комнатной температуре значение удельного сопротивления составляет $215 \mu\Omega \cdot \text{cm}$. В пределах всего изученного диапазона температур значение сопротивления монотонно увеличивается и достигает наибольшего значения $290 \mu\Omega \cdot \text{cm}$ при максимальной температуре 1100 K. Важно подчеркнуть, что результаты повторяются при многократных термических циклах нагрев-охлаждение, что свидетельствует об отсутствии фазовых превращений и изменения структуры материала в данном интервале температур, а также подтверждает стабильность кристаллического строения образца.

На рис. 3 показана температурная зависимость термоэлектродвижущей силы (термоэдс) для синтезированного сплава в диапазоне температур 300–800 K. Зависимость коэффициента Зеебека нелинейна и является кривой с максимумом при температуре 400 K. Значение S при комнатной температуре составляет около $28 \mu\text{V/K}$, далее наблюдается максимум $S = 30 \mu\text{V/K}$ при $T = 400 \text{ K}$, после чего S равномерно падает до $23 \mu\text{V/K}$ при 800 K. Во всем рассмотренном

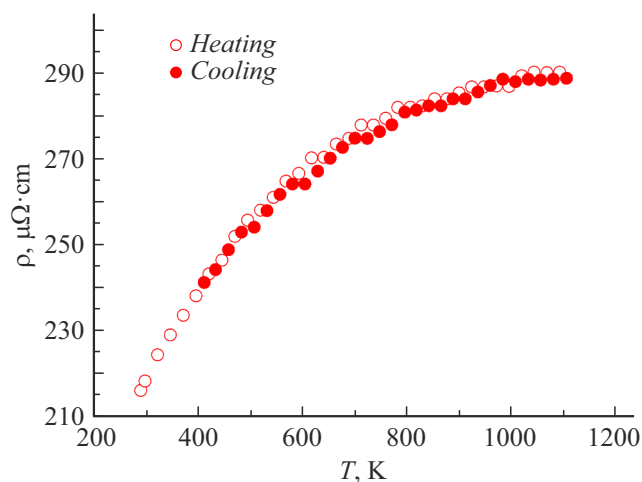


Рис. 2. Зависимость удельного электро-сопротивления сплава $\text{MnO}_2 + \text{Si} + \text{Al}$ от температуры в цикле нагрев-охлаждение.

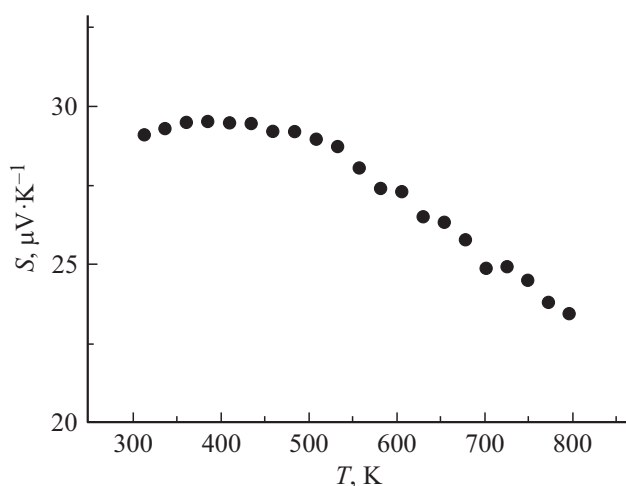


Рис. 3. Зависимость коэффициента Зеебека синтезированного сплава $\text{MnO}_2 + \text{Si} + \text{Al}$ от температуры.

диапазоне температур этот показатель сохраняет положительную величину, что свидетельствует о преобладании дырочного типа проводимости в сплаве. Скорее всего, вид зависимостей $S(T)$ определяется диффузионной составляющей термоэдс и обусловлен особенностями зонной структуры, а также процессами рассеяния носителей заряда, которые свойственны исследованным в работе [11] полуметаллическим ферромагнетикам, где наблюдается похожая зависимость.

Кривые намагничивания образцов, синтезированных из реакционных смесей $\text{MnO}_2 + \text{Si} + \text{Al}$ и $\text{MnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Al}$, при комнатной температуре представлены на рис. 4. На основании данных табл. 2 можно оценить, что намагниченность насыщения σ_s для сплава MnSi (рис. 4, а) соответствует величине $\sim 0.5 \mu_B$ (магнетон Бора) на атом Mn. Это указывает [12] на то, что почти 10 % атомов Mn участвуют в обменной связи, если каждый атом Mn имеет магнитный момент изолированного атома Mn, равный $5 \mu_B$. MnSi имеет очень сложную магнитную фазовую диаграмму, где наряду с областями геликоидальных ферромагнитных спиралей и индуцированным магнитным полем ферромагнетизмом присутствуют фазы скирмионных решеток и флуктуаций этих спиралей [13], причем температура магнитного фазового перехода ферромагнетик–парамагнетик при атмосферном давлении находится около 29 K [14].

Для сплава состава $\text{MnO}_2 + \text{SiO}_2 + \text{Al}$ можно предположить, что высокотемпературный ферромагнетизм в этом случае объясняется формированием дефектов с локальными магнитными моментами [14] и их непрямым обменом через парамагнитные флуктуации спиновой плотности дырок [15]. Возможно также существование фазового расслоения материала, когда атомы Mn собираются в нанометровых частицах, состоящих из MnSi_{2-z} с $z \approx 0.25-0.30$, которые внедрены в кремниевую матрицу с низким содержанием Mn. Такой материал может содержать определенное количество

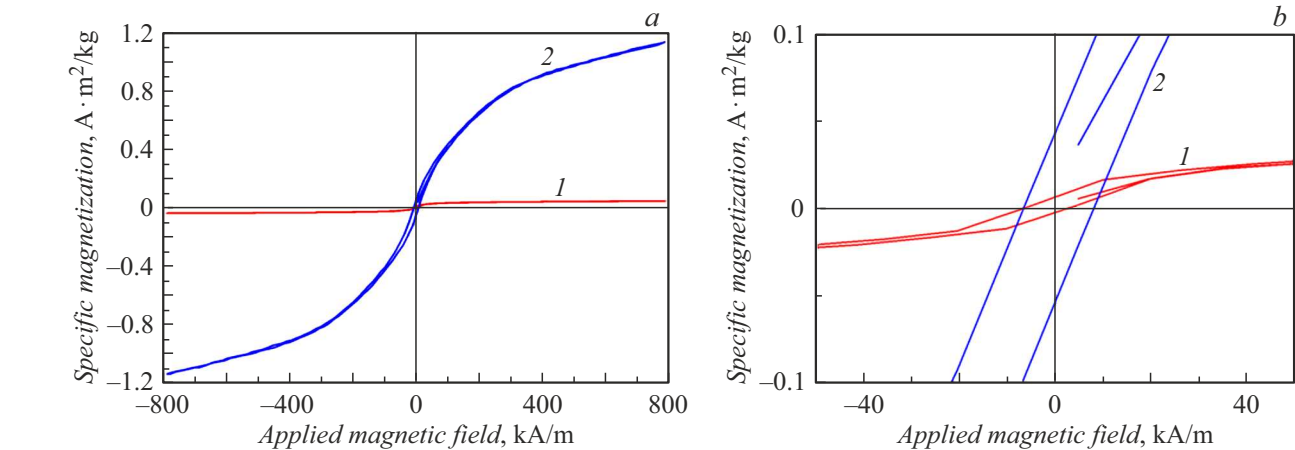


Рис. 4. *a* — кривые намагничивания образцов, синтезированных из реакционных смесей $MnO_2+Si+Al$ (1) и MnO_2+SiO_2+Al (2), при комнатной температуре. *b* — увеличенный фрагмент.

Таблица 2. Намагниченность насыщения σ_s , остаточная намагниченность σ_r и коэрцитивная сила H_c синтезированных сплавов

Исходный состав	$\sigma_s, A \cdot m^2/kg$	$\sigma_r, A \cdot m^2/kg$	$H_c, kA/m$
$MnO_2+Si+Al$	0.042	0.0046	4.77
MnO_2+SiO_2+Al	1.13	0.048	7.40

магнитных дефектов из-за несвязанных $3d$ -орбиталей Mn и являться слабым зонным ферромагнетиком, в котором значительные спиновые флуктуации существуют заметно выше его собственной температуры Кюри, что приводит к значительному усилению обменной связи между локальными моментами дефектов и повышению температуры возникновения дальнего порядка среди этих моментов [16].

Итак, впервые методом алюминотермического восстановления оксида марганца (IV) алюминием синтезированы однофазный моносилицид марганца $MnSi$ и сплав, содержащий основную фазу $MnSi_{1.735}$ (PDF 01-0412) тетрагональной сингонии, твердый раствор $Mn_2Al_5Si_5$ (PDF 54-0360) тетрагональной сингонии и незначительное количество Si (PDF 27-1402) кубической сингонии (пространственная группа $Fd\bar{3}m$). Положительное значение коэффициента Зеебека на всем интервале свидетельствует о том, что носителями заряда в данном материале являются дырки. Сплав $MnO_2+Si+Al$ проявляет явные ферромагнитные свойства, которые соответствуют величине $\sim 0.5 \mu_B$ на атом Mn . Однако сплав MnO_2+SiO_2+Al проявляет высокотемпературный ферромагнетизм, связанный с образованием дефектов с локальными магнитными моментами.

Финансирование работы

Исследование проведено при выполнении планового государственного задания ИСМАН.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] A.M. Tishin, Y.I. Spichkin, *The magnetocaloric effect and its applications* (CRC Press, Boca Raton, 2003). DOI: 10.1201/9781420033373

[2] C.-H. Lee, H.-H. Chin, K.-Y. Zeng, Y.-J. Chang, A.-C. Yeh, J.-W. Yeh, S.-J. Lin, C.-C. Wang, U. Glatzel, E.-W. Huang, *Front. Mater.*, **9**, 824285 (2022). DOI: 10.3389/fmats.2022.824285

[3] Z. Wang, Y. Wu, Y. He, *Int. J. Mod. Phys. B.*, **18** (1), 87 (2004). DOI: 10.1142/S0217979204023702

[4] *Диаграммы состояния двойных металлических систем: справочник*, под общ. ред. Н.П. Лякишева (Машиностроение, М., 1996), т. 1–3.

[5] L. Zhang, D.G. Ivey, *Int. J. Mater. Res.*, **6**, 1518 (1991). DOI: 10.1557/JMR.1991.1518

[6] A.R. Sarkisyan, S.K. Dolukhanyan, I.P. Borovinskaya, *Powder Metall. Met. Ceram.*, **17**, 424 (1978). DOI: 10.1007/BF00795793

[7] V.A. Gorshkov, P.A. Miloserdov, D.D. Titov, V.I. Yukhvid, Yu.F. Kargin, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, **10**, 473 (2019). DOI: 10.1134/S2075113319020138

[8] Ю.М. Кузнецов, М.В. Дорохин, И.Л. Калентьева, А.В. Здорoveйшеv, П.Б. Демина, И.В. Ерофеева, В.Н. Трушин, М.С. Болдин, Е.А. Ланцев, *ФТП*, **58** (7), 376 (2024). DOI: 10.61011/FTP.2024.07.59181.6350H [Yu.M. Kuznetsov, M.V. Dorokhin, I.L. Kalentyeva, A.V. Zdoroveyshchev, P.B. Demina, I.V. Erofeeva, V.N. Trushin, M.S. Boldin, E.A. Lancev, *Semiconductors*, **58** (7), 345 (2024). DOI: 10.61011/SC.2024.07.59543.6350H].

[9] *Program for thermodynamics equilibrium calculations „THERMO“* [Электронный ресурс]. <https://ism.ac.ru/thermo/>

[10] https://next-gen.materialsproject.org/materials/mp-1431?chemsys=Mn-Si#how_to_cite

[11] Н.И. Коуров, В.В. Марченков, А.В. Королев, Л.А. Сташкова, С.М. Емельянова, H.W. Weber, *ФТТ*, **57** (4), 684 (2015). [N.I. Kourov, V.V. Marchenkov, A.V. Korolev, L.A. Stashkova, S.M. Emel'yanova, H.W. Weber, *Phys. Solid State*, **57** (4), 700 (2015). DOI: 10.1134/S1063783415040149].

- [12] M. Bolduc, C. Awo-Affouda, A. Stollenwerk, M.B. Huang, F.G. Ramos, G. Agnello, V.P. LaBella, *Phys. Rev. B*, **71**, 033302 (2005). DOI: 10.1103/PhysRevB.71.033302
- [13] А.А. Повзнер, А.Г. Волков, М.А. Черникова, *ФТТ*, **65** (12), 2243 (2023). DOI: 10.61011/FTT.2023.12.56769.189 [A.A. Povzner, A.G. Volkov, M.A. Chernikova, *Phys. Solid State*, **65** (12), 2151 (2023). DOI: 10.61011/PSS.2023.12.57688.189].
- [14] O.V. Belousova, I.D. Kovalev, A.E. Sytshev, *Eurasian Chem.-Technol. J.*, **21** (4), 347 (2019). DOI: 10.18321/ectj892
- [15] В.В. Рыльков, С.Н. Николаев, К.Ю. Черноглазов, Б.А. Аронзон, К.И. Маслаков, В.В. Тугушев, Э.Т. Кулатов, И.А. Лихачев, Э.М. Пашаев, А.С. Семисалова, Н.С. Перов, А.Б. Грановский, Е.А. Ганышина, О.А. Новодворский, О.Д. Храмова, Е.В. Хайдуков, В.Я. Панченко, *Письма в ЖЭТФ*, **96** (4), 272 (2012). [V.V. Rylkov, S.N. Nikolaev, K.Yu. Chernoglazov, B.A. Aronzon, K.I. Maslakov, V.V. Tugushev, E.T. Kulatov, I.A. Likhachev, E.M. Pashaev, A.S. Semisalova, N.S. Perov, A.B. Granovskii, E.A. Gan'shina, O.A. Novodvorskii, O.D. Khramova, E.V. Khaidukov, V.Ya. Panchenko, *JETP Lett.*, **96**, 255 (2012). DOI: 10.1134/S0021364012160114].
- [16] V.N. Men'shov, V.V. Tugushev, S. Caprara, E.V. Chulkov, *Phys. Rev. B*, **83**, 035201 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevB.83.035201