

05;12

Особенности кристаллизации высшего силицида марганца $MnSi_{1.71-1.75}$ из растворов-расплавов олова и свинца

© 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 6 марта 2008 г.)

Показана возможность использования нового направления в технологии управляемого синтеза монокристаллического и текстурированного высшего силицида марганца $MnSi_{1.71-1.75}$ (ВСМ). Кристаллизация материала ведется на поверхности расплавленных металлов (Sn, Pb) в форме плавающей линзы, что позволяет использовать ориентированную в пространстве узкую температурную зону с резким градиентом температуры (зонная плавка). Одновременно Sn, Pb являются растворителями, что дает возможность перекристаллизации части ВСМ в форме микрокристаллов в объеме раствора-расплава ВСМ–Sn, ВСМ–Pb.

PACS: 72.20.Pa

Высший силицид марганца $MnSi_{1.71-1.75}$ (ВСМ) является перспективным высокотемпературным термоэлектрическим материалом [1,2]. Такие термоэлектрики нетоксичны и могут работать без специальной защиты при температуре до 1000 К на воздухе и в вакууме [3]. Приборы на основе ВСМ могут найти применение при создании энергетических установок, работающих в условиях открытого космоса.

В работах [4,5] было показано, что микроструктура кристаллического ВСМ влияет на потоки носителей заряда в объеме образцов при пропускании через них электрического тока. Поэтому представляет интерес разработка эффективных методов управления микроструктурой термоэлектрического материала.

Традиционными методами получения монокристаллического и текстурированного ВСМ являются методы направленной кристаллизации, метод Бриджмена [6] и метод Чохральского [7]. В работе [8] была показана возможность получения микрокристаллов ВСМ с высокой термоэдс при сочетании метода Бриджмена (БР) и метода „раствор в расплаве“ (РР) (система ВСМ–Zn).

В настоящей работе методом РР и сочетанием методов БР и РР (БР–РР) исследовались особенности кристаллизации ВСМ в системах ВСМ–Sn, ВСМ–Pb. Исходные вещества в системах ВСМ–Sn, ВСМ–Pb брались в весовом соотношении 1:10 и закладывались в кварцевые ампулы, которые заваривались при непрерывном вакуумировании.

При выдержке расплавов в течение 24 h при 1523 К полного растворения ВСМ в Sn и в Pb не наблюдалось. Было обнаружено, что при медленном охлаждении систем процесс кристаллизации ВСМ идет в двух режимах. Нерастворенная часть ВСМ всплывает на поверхность расплава металла-растворителя в форме жидкой линзы диаметром 1 см и толщиной 3–5 мм, которая располагается по центру зеркала расплава. Растворившаяся часть ВСМ кристаллизуется в объеме раствора-расплава в форме микрокристаллов.

Большая разница в температурах плавления ВСМ (1423 К) и металлов-растворителей Pb (600 К) и Sn (505 К) позволяет вести процесс кристаллизации нерастворившегося ВСМ в мягких условиях — в „жидком контейнере“. Состояние „плавающей линзы“ дает широкие возможности для управления процессом кристаллизации, в частности, появляется возможность использования ориентированной в пространстве узкой температурной зоны с резким градиентом температуры (зонная плавка).

Для системы ВСМ–Sn как в случае метода БР–РР, так и РР, в процессе кристаллизации на интерфейсной поверхности ВСМ–Sn наблюдаются образование ступеней роста и нарастание мелких кристаллов кремния и ВСМ. Сама „линза“ состоит из нескольких разориентированных блоков, растущих из одного центра (рис. 1). При введении в расплав искусственного кристаллизатора, например тонкой кварцевой трубочки, возможно получение монокристаллического материала. Микроструктура линзы соответствует микроструктуре ВСМ, выращенно-



Рис. 1. Поверхность „линзы“ ВСМ со стороны раствора-расплава ВСМ–Sn.



Рис. 2. Морфология микрокристаллов ВСМ, образующихся в объеме раствора-расплава ВСМ–Sn.

го методом Бриджмена (регулярные полосчатые выделения MnSi). Особенностью микроструктуры является большое количество микропор в объеме образца, соизмеримых с шириной полос MnSi. Микропоры заполнены оловом, что подтверждается данными фазового рентгеновского анализа. Измерения электропроводности и термоэдс образцов дают значения, соответствующие нелегированным образцам ВСМ.

Часть исходного материала (ВСМ), растворившаяся в Sn, при кристаллизации выпадает из раствора-расплава в форме иглы длиной до 7 mm и поперечным сечением 0.25 mm (рис. 2) (кристаллизация их, по-видимому, происходит при температуре ниже температуры плавления ВСМ). Наблюдается также дендритный рост игл в форме двумерных сеток с различной морфологией и трехмерных каркасов из таких сеток. По данным фазового рентгеноструктурного анализа, иглы имеют тетрагональную ячейку с параметрами: $a = b = 5.27 \text{ \AA}$, $c = 65.43 \text{ \AA}$. Электропроводность игл в продольном направлении составляет 600–700 S/cm, термоэдс — $170 \mu\text{V/K}$. В направлении поперечного сечения значение термоэдс $220 \mu\text{V/K}$.

Для системы ВСМ–Pb как в случае БР–РР-метода, так и РР-метода в процессе кристаллизации на интерфейсной поверхности ВСМ–Pb не наблюдается образования ступеней роста и нарастания микрокристаллов — поверхность чистая. Микроструктура линзы соответствует микроструктуре ВСМ, выращенного методом Бриджмена. Пористость отсутствует. По данным рентгеноструктурного анализа, объем линзы представляет собой хорошо сформированный ВСМ. Измерения электропроводности и термоэдс образцов дают значения, соответствующие нелегированным образцам ВСМ.

Микроструктурное исследование шлифов слитков свинца („растворителя“) после процесса кристаллизации показало, что так же, как и в случае олова, часть ВСМ кристаллизуется в объеме раствора-расплава в виде микрокристаллов. Однако из-за сложности подбора химического травителя извлечь эти микрокристаллы и измерить их характеристики пока не удалось.

Из полученных результатов работы можно сделать следующие выводы.

1. Показана принципиальная возможность использования нового направления в технологии управляемого синтеза монокристаллического и текстурированного ВСМ.

2. Экспериментально показано, что при использовании в качестве жидкого контейнера Pb и Sn могут быть получены монокристаллы ВСМ.

3. Микроструктура и термоэлектрические свойства выращенных образцов соответствуют нелегированному ВСМ.

Авторы благодарны М.И. Федорову за содействие в работе.

Финансовая поддержка исследований была 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] Zaitsev V.K. Handbook of Thermoelectric / Ed. by D.M. Rowe. N. Y.: CRC press, 1995. P. 299–309.
- [2] Fedorov M.I., Zaitsev V.K. // Proc. XIX Int. Conf. on Thermoelectrics / Ed. by D.M. Rowe. Wales, UK: Babrow press, 2000. P. 17–27.
- [3] Федоров М.И., Зайцев В.К., Соломкин Ф.Ю., Ведерников М.В. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 15. С. 64–69.
- [4] Соломкин Ф.Ю. // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 8. С. 139–140.
- [5] Соломкин Ф.Ю. Термоэлектрики и их применение. СПб., 2000. С. 198–202.
- [6] 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. Appl. Phys. 2005. Vol. 44. N 12. P. 8562–8570.
- [7] Иванова Л.Д., Абрикосов Н.Х., Елагина Е.Н., Хвостикова В.Д. // Изв. АН СССР. Неорг. матер. 1969. Т. 5. Вып. 11. С. 1933–1937.
- [8] 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.