

РЕАЛЬНАЯ СТРУКТУРА
КРИСТАЛЛОВ

УДК 539.27

К 70-летию Института кристаллографии РАН

ВЫДЕЛЕНИЯ КУБИЧЕСКОЙ ФАЗЫ $MnSi$ В ТЕТРАГОНАЛЬНОМ
КРИСТАЛЛЕ Mn_4Si_7

© 2013 г. Е. И. Суворова, В. В. Клечковская

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: suvorova@ns.crys.ras.ru

Поступила в редакцию 16.04.2013 г.

Высшие силициды марганца (ВСМ) интересны тем, что обладают термоэлектрическими и опто-электронными свойствами. Ряд проблем, которые могут появиться при создании термопреобразователей и микротермобатарей различных конструкций на основе ВСМ, может быть решен только при установлении реальной структуры используемых кристаллов и тонких слоев. С помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции исследованы кристаллы ВСМ двух видов: монокристаллы, выращенные из расплава методом Бриджмена, и микроостровки, полученные в результате реактивной диффузии при осаждении паров марганца на подложки кремния. Установлен точный фазовый состав исследованных материалов: матричный кристалл ВСМ – тетрагональная сингония, состав Mn_4Si_7 , и выделения кубического моносилцида марганца $MnSi$. Определены форма и размеры выделений, кристаллографические соотношения между тетрагональной и кубической фазами и исследована межфазная граница раздела.

DOI: 10.7868/S0023476113060234

ВВЕДЕНИЕ

Высший силицид марганца (ВСМ) с общей формулой $MnSi_{1,70-1,75}$ довольно долгое время (по крайней мере с 70-х гг. прошлого века) исследовался в качестве термоэлектрического материала, свойства которого проявляются в средне- и высокотемпературной области вплоть до 900 К. Разные авторы приписывали исследованным ими кристаллам ВСМ различные значения термоэлектрической эффективности (добротности), выражающиеся безразмерной величиной $ZT = S^2 T \sigma / \kappa$, где S – коэффициент Зеебека, σ – электропроводность, κ – теплопроводность, T – температура.

Максимальные значения добротности для монокристаллов ВСМ, выращенных из расплава методами Чохральского или Бриджмена, составляют ~0.5 [1] и ~0.9 [2]. Поликристаллический материал ВСМ, получаемый холодным и горячим прессованием при повышенном давлении, механическим сплавлением и спеканием в разряде показывал значение добротности не выше 0.45 [3–5]. Методами прессования или механического сплавления стремились получить наноструктурированный материал со множеством границ раздела между нанокристаллами, что должно было привести к уменьшению теплопроводности благодаря фононному рассеянию на межзеренных границах. Однако в керамиках с малым размером зерна при пониженных величинах теплопроводности не удавалось достичь хороших значений электропроводности, а в случае роста зерен увеличение электропроводности и повышение ко-

эффициента Зеебека не компенсировалось значениями теплопроводности, поэтому добротность оставалась довольно низкой. Полагаем, что монокристаллы ВСМ не исчерпали своих возможностей в плане улучшения термоэлектрических свойств и в первую очередь такое улучшение связываем с контролем ростовой температуры и получением однородных образцов.

Исследования показали, что в тетрагональных кристаллах ВСМ, выращенных методом Чохральского или Бриджмена, всегда присутствуют выделения моносилцида $MnSi$ (порядка 2 мас. %) независимо от исходного состава расплава и параметров роста и последующего отжига [6–10].

Если ВСМ с тетрагональной структурой $P4c2$ является диамагнитным материалом при комнатной температуре и температуре жидкого гелия, то кубический моносилцид марганца со структурой $P2_13$ [11] обладает металлической проводимостью и сильными магнитными свойствами [12]. Считается, что ламеллярные выделения $MnSi$ толщиной до нескольких микрометров и относительной периодичностью распределения по всему матричному кристаллу ВСМ каждые 80–150 мкм могут оказывать негативное воздействие на термоэлектрическую добротность. По оценкам, сделанным в [7], величина ZT для тетрагонального ВСМ без выделений должна быть в 3 раза выше по сравнению с экспериментально измеряемым значением, если предположить, что значения удельного сопротивления, тепло- и электропроводно-

Кристаллографические данные силицидов марганца, используемые для определения фазового состава

Материал	Пр. гр.	Параметры ячейки, нм	Литература
MnSi	$P21_3$	$a = 0.4548$	[11]
Mn ₄ Si ₇	$P\bar{4}c2$	$a = 0.55259$ $c = 1.75156$	[19]
Mn ₁₁ Si ₁₉	$P\bar{4}n2$	$a = 0.552$ $c = 4.82$	[14]
Mn ₁₄ Si ₂₃	$Pnnm$	$a = 1.247$ $b = 1.550$ $c = 0.476$	[15]
Mn ₁₅ Si ₂₆	$I\bar{4}2d$	$a = 0.5531$ $c = 6.5311$	[16, 17]
Mn ₂₇ Si ₄₇	$P\bar{4}n2$	$a = 0.553$ $c = 11.79$	[18]

сти изотропны в направлениях, параллельном и перпендикулярном оси c кристалла ВСМ.

В [9] сообщалось, что в мелких кристаллах (с линейным размером до 0.5 мм), выращенных методом химического транспорта из измельченного MnSi_{1.75} с выделениями MnSi, моносилицид марганца выявить не удалось. При определении фазового состава пленок, образующихся после осаждения марганца на кремний при 100°C и подвергшихся высокотемпературному отжигу (выше 400°C), наблюдали переход из моносилицида в ВСМ [13]. Отметим, что из данных, полученных методом порошковой рентгеновской дифракции, не представляется возможным установить количественный порог определения кубической фазы MnSi в отожженном материале. В связи с этим необходимо учитывать существенные ограничения метода рентгеновской дифракции для обнаружения небольшого количества второй фазы, находящейся в матричном кристалле [7], когда ни порошковые дифрактограммы, ни лауэграммы не показали присутствия моносилицида марганца. При этом металлографический анализ в поляризационном микроскопе и электронные микрофотографии тех же образцов легко выявили его образование.

Термоэлектрические свойства материалов зависят от структуры, и их улучшение предполагает увеличение электропроводности и одновременно уменьшение теплопроводности. Ожидалось, что отсутствие дальнего порядка в материале и наличие границ раздела может значительно снизить теплопроводность, обеспечив рост ZT . Очевидно, что эти структурно чувствительные особенности могут зависеть от размеров и кристаллографии выделений, ориентационных соотношений, структуры границ раздела и т.д. До сих пор не было проведено детального анализа кристаллографии выделений кубического MnSi в тетрагональных кристаллах

ВСМ. Единственный факт, который упоминался в публикациях, касался параллельности полос выделений и их нормального расположения относительно оси c в ВСМ.

Поэтому одна из главных задач настоящей работы – исследование и установление ориентационных соотношений между кубическим MnSi и тетрагональным MnSi_{1.75} и изучение структуры границы раздела. Для выполнения этой задачи необходимо точное определение матричной фазы MnSi_{1.75} из ряда Mn₁₁Si₁₉, Mn₁₄Si₂₃, Mn₁₅Si₂₆, Mn₂₇Si₄₇, известного как фазы Новотного [14–18] и Mn₄Si₇ [19] (таблица). Для исследования объемных кристаллов и пленок ВСМ на кремниевой подложке применялись методы сканирующей и протвечивающей электронной микроскопии, рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии и электронной дифракции.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выращивание кристаллов методом Бриджмена. Исследовались кристаллы, выращенные методом Бриджмена с использованием марганца (чистота 99.98%) и кремния (чистота 99.9999%) в соотношении Mn : Si ~ 1.75 в атмосфере аргона. Предварительная стадия выращивания проводилась при температуре 1573 К в течение 15 мин в 13-миллиметровом тигле из Al₂O₃. Полученный материал размельчался и помещался в кварцевую ампулу диаметром 11 и длиной 120 мм, расплавлялся при 1523 К в течение 1 ч, после чего температура снижалась до 1443 К. Рост кристалла начинался при данной температуре со скоростью подачи 5 мм/ч и градиенте ~29 К/мм. Общее время выращивания составляло 7–8 ч, после чего ампула охлаждалась до комнатной температуры. Кристаллы имели следующие размеры – диаметр 10–11, длина 80–120 мм.

Выращивание островков ВСМ испарением Mn на подложку Si. Дважды сублимированный марганец испаряли на подложки (110) и (111) Si, предварительно очищенные в растворе HNO₃ : HF = 1 : 4 и промытые в деионизованной воде, что обеспечивает приповерхностный слой оксида кремния тоньше, чем 3 нм. Испарение проводилось в кварцевом реакторе при постоянной откачке до 10⁻⁵–10⁻⁶ мм рт. ст. и температуре 1100°C. Затем образцы медленно охлаждались на воздухе до комнатной температуры. Более подробное описание синтеза приведено в [20–22].

Электронно-микроскопическое исследование. Все образцы исследовались методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеновской энергодисперсионной спектроскопии (ЭДС) в микроскопах FEI XL30F (FEI, Eindhoven, The Netherlands) и NVision 40 CrossBeam (Zeiss, Germany) в интервале ускоряющих напряжений 5–15 кВ. Были получены обзорные микрофото-

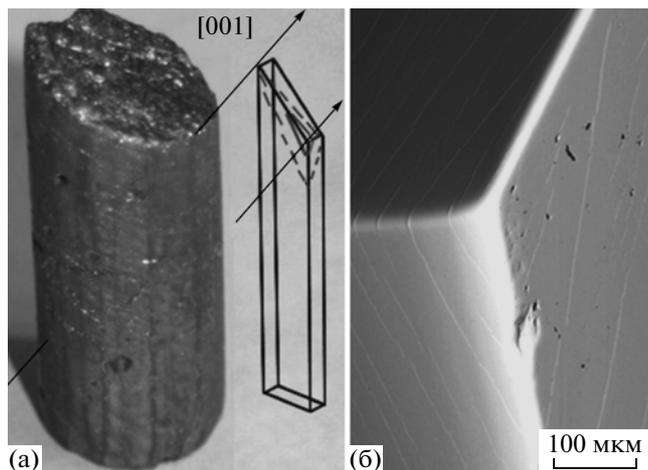


Рис. 1. Кристалл ВСМ, выращенный методом Бриджмена; пластина, вырезанная из кристалла вдоль направления его роста; стрелками указано направление [001]; СЭМ-изображение, на котором видны выделения, полученное на пересечении трех граней пластины.

графии морфологических особенностей, их максимальные размеры и химический состав.

Структура образцов – химический и фазовый состав – на наноуровне исследовалась с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), просвечивающей электронной микроскопии с высоким разрешением (ВРЭМ) и электронной дифракции в микроскопе FEI CM300UT/FEG (FEI, Eindhoven, The Netherlands), оборудованном катодом Шоттки, при ускоряющем напряжении 300 кВ. Количественный химический анализ проводился с помощью рентгеновской ЭДС с использованием программного обеспечения INCA (Oxford, UK).

Тонкие образцы для просвечивающего электронного микроскопа вырезали сфокусированным ионным пучком в ионном электронном сканирующем микроскопе NVision 40 CrossBeam (Zeiss, Germany) или утоняли ионами аргона (Gatan PIPS) при ускоряющем напряжении 5 кВ и окончательно утоняли при 2 кВ с малыми углами.

Фазовый состав определяли из картин электронной дифракции и дифрактограмм от ВРЭМ-изображений, которые анализировались с помощью программы JEMS [23] с учетом электронно-оптических параметров просвечивающего микроскопа и известных структурных данных для силицидов марганца, представленных в таблице.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сканирующая электронная микроскопия поперечных сечений кристаллов ВСМ, выращенных методом Бриджмена, и островков, выращенных испарением Mn на подложку Si. На рис. 1 представлены изображения выращенного кристалла ВСМ, полированной пластины, вырезанной вдоль направления роста кристалла, и СЭМ-изображение, полученное на пересечении трех граней пла-

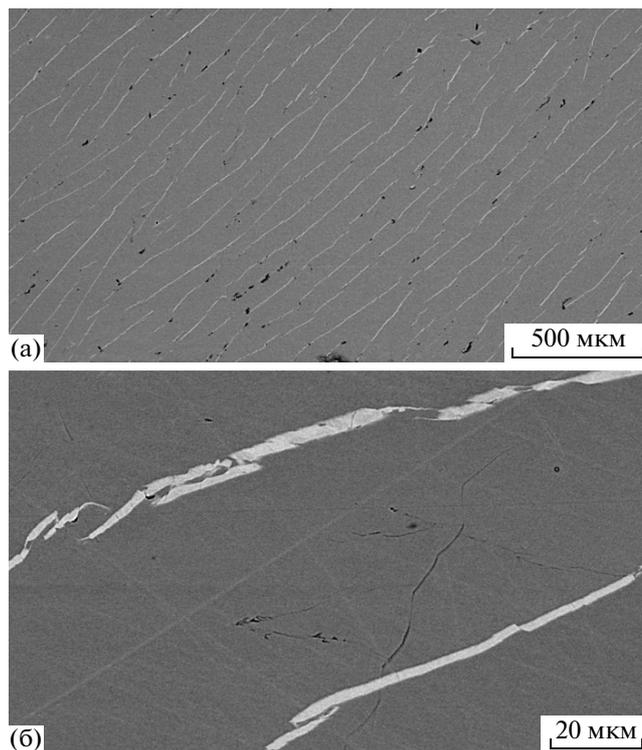


Рис. 2. СЭМ-изображения кристалла ВСМ с выделениями кубического силицида марганца с малым (а) и средним (б) увеличениями.

стины, а также указано направление [001] в тетрагональном кристалле. Видно, что направление вдоль тетрагональной оси *c*, т.е. [001] в ВСМ, не является направлением роста кристалла.

СЭМ-изображение с пересечения трех граней пластины (рис. 1) наглядно указывает на пластинчатую форму выделений толщиной, достигающей 10 мкм, и расстояниями между пластинами выделений ~50–100 мкм. Изображения сечения кристалла, полученные в сканирующем электронном микроскопе с малым и средним увеличениями в режиме обратно рассеянных электронов, представленные на рис. 2, свидетельствуют о том, что в проекции выделения имеют форму полос, которые не являются ни непрерывными, ни параллельными друг другу. Химический микроанализ матричного кристалла и выделений, проведенный с помощью ЭДС, показал, что соотношение Si : Mn изменяется в интервале от 0.95 до 1.75. Для кубических выделений, которые можно визуализировать по более светлому контрасту на СЭМ-изображениях, полученных в обратнорассеянных электронах, это соотношение находится вблизи единицы. В зависимости от ускоряющего напряжения, используемого в микроскопе, информация о концентрации элемента может быть получена с разной глубины образца: при ускоряющем напряжении 4 кВ (минимальное напряжение, при котором возможно получение информации о концентрации Mn и Si в образце) толщина

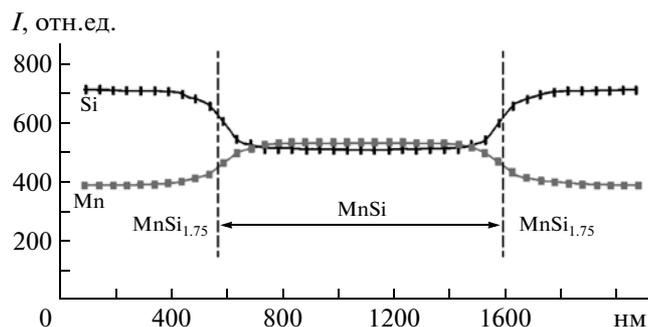


Рис. 3. Моделирование изменения интенсивности рентгеновского излучения через границы раздела $\text{MnSi}_{1.75}/\text{MnSi}/\text{MnSi}_{1.75}$ при ускоряющем напряжении 4 кВ.

приповерхностного слоя, с которого получают данные о химическом составе, составляет ~ 80 нм, в то время как повышение напряжения до 30 кВ приводит к увеличению этой величины до 1.5 мкм. Значения глубин, дающих информацию о составе, были рассчитаны в результате моделирования методом Монте-Карло области взаимодействия электронного пучка с силицидами марганца с использованием программы CASINO [24]. Соотношения между элементами могут изменяться от 1 до 1.75 (в пределах значений, характерных для обеих фаз), поскольку в область взаимодействия

электронного пучка с материалом может входить как тетрагональная фаза матричного кристалла, так и кубическая фаза выделений. Как правило, в центральной части выделений отношение $\text{Si} : \text{Mn}$ близко к единице, а в матричном кристалле (без видимых выделений) составляет 1.70–1.75 в пределах ошибки измерения. Отметим, что наличие области взаимодействия электронов с образцом не позволяет решить вопрос о возможном градиенте концентраций вблизи границы раздела кубической и тетрагональной фаз. Моделирование интенсивности характеристического рентгеновского излучения методом Монте-Карло при относительно низких ускоряющих напряжениях показало, что профиль кривой, показывающий изменение интенсивности, является результатом сильного взаимодействия электронного пучка с материалом (рис. 3), поэтому постепенное изменение интенсивности сигнала вблизи границы раздела не может служить доказательством наличия градиента концентраций. Для получения наиболее полной информации о структуре межфазной границы следует воспользоваться методами ПЭМ и электронной дифракции на просвет (результаты такого исследования представлены ниже).

Образование кубической фазы в тетрагональных кристаллах ВСМ малого размера исследовали в островках, образовавшихся на подложках Si в результате реактивной диффузии при испарении Mn. Как видно на СЭМ-микрофотографиях (рис. 4), диаметр островков находится в интервале от нескольких нанометров до нескольких микрон. Отношение Si/Mn , измеренное на поверхности больших островков, изменяется от 1.0 до 1.17, что можно объяснить присутствием тетрагональной фазы ВСМ, кубической фазы MnSi и металлического Mn. Однако отношение Si/Mn , измеренное в центре сколотого островка, находится в пределах 1.73–1.75, что свидетельствует об образовании островков ВСМ.

Определение структуры тетрагонального кристалла ВСМ с помощью дифракции электронов. Аббревиатура ВСМ и общая формула $\text{MnSi}_{1.75}$ использовались в настоящей работе до данного раздела для обозначения исследуемого материала с тетрагональной структурой. Очевидно, что электронограммы, полученные от базисной плоскости в направлении [001], могут быть приписаны всем без исключения тетрагональным фазам ВСМ в пределах ошибки измерения. Чтобы установить, какое соединение из ряда Mn_4Si_7 , $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ и т.д. образуется в исследуемых кристаллах $\text{MnSi}_{1.75}$, было проанализировано более 100 картин электронной дифракции, полученных вдоль разных направлений. Анализ и индентификация всех дифракционных картин с помощью JEMS показали, что ВСМ и в кристалле, и в островках является фазой Mn_4Si_7 с параметрами элементарной ячейки:

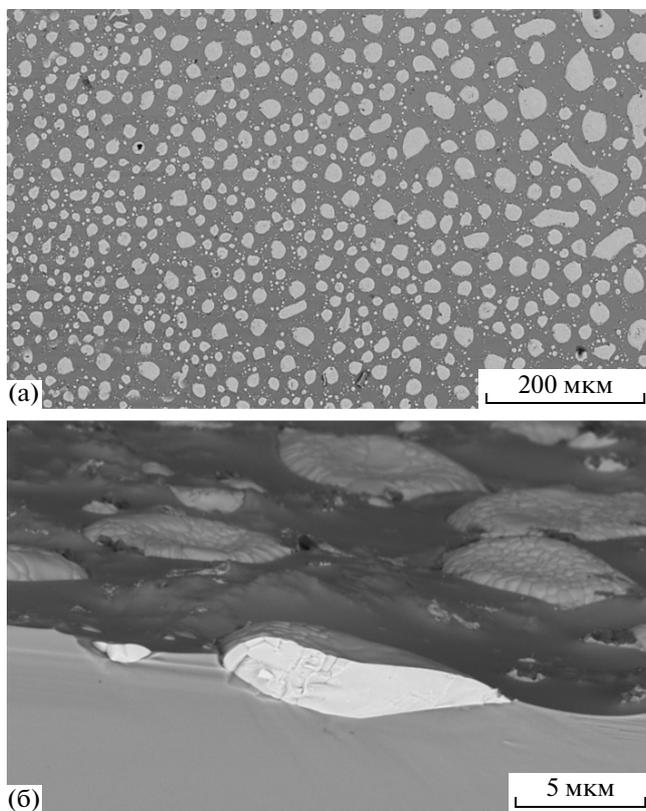


Рис. 4. Островки ВСМ на подложке кремния: вид сверху (а), поперечное сечение (б).

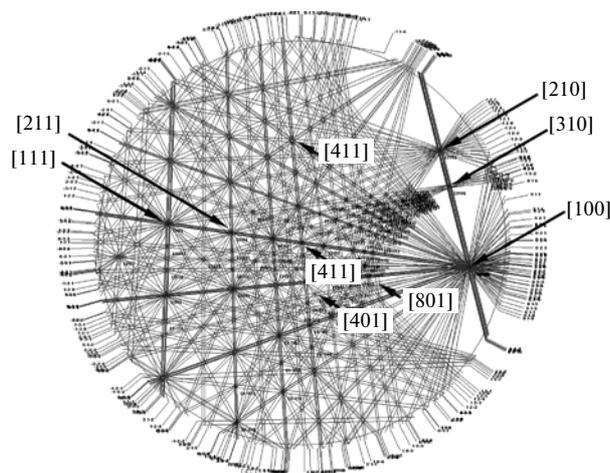
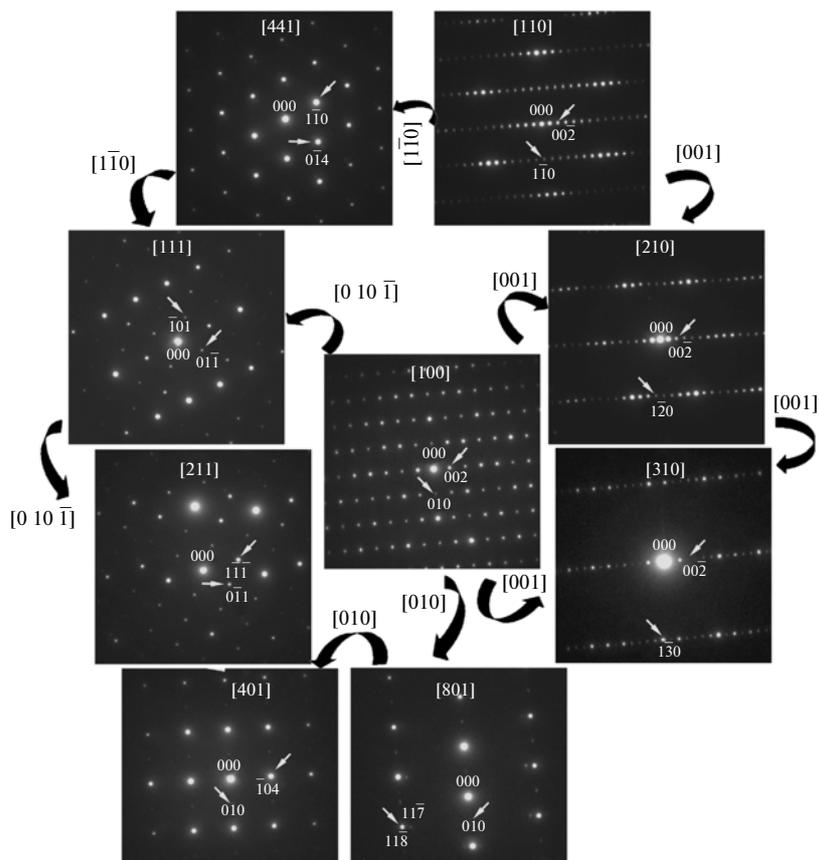


Рис. 5. Картины электронной дифракции, полученные вращением кристалла вокруг соответствующих осей (острие стрелки указывает на результат вращения) и индцированные в рамках структуры Mn_4Si_7 . Моделированная картина Кикучи-линий с полюсами, использованными для получения точечных дифракционных картин (полюс [110] находится за пределами схемы).

$a = 0.553, b = 0.553, c = 1.752$ нм, пр. гр. $P\bar{4}c2$, что совпадает с данными [19].

Примеры индцирования ряда электронограмм, использованных для установления точной фазы ВСМ, представлены на рис. 5. Указанный ряд картин электронной дифракции может быть получен на одном образце, если гониометр микроскопа позволяет наклонять кристалл на боль-

шие углы. В настоящей работе использовался высокоразрешающий микроскоп FEI CM 300 Ultra Twin, поэтому наклон кристалла был ограничен и составлял в одном направлении $\sim 28^\circ$ (для сравнения: угол между направлениями [100] и [110] равен 45°). Поэтому несколько образцов (поперечных сечений с разной ориентацией) от кристалла ВСМ были приготовлены для исследования фазового состава. Моделированная дифракционная

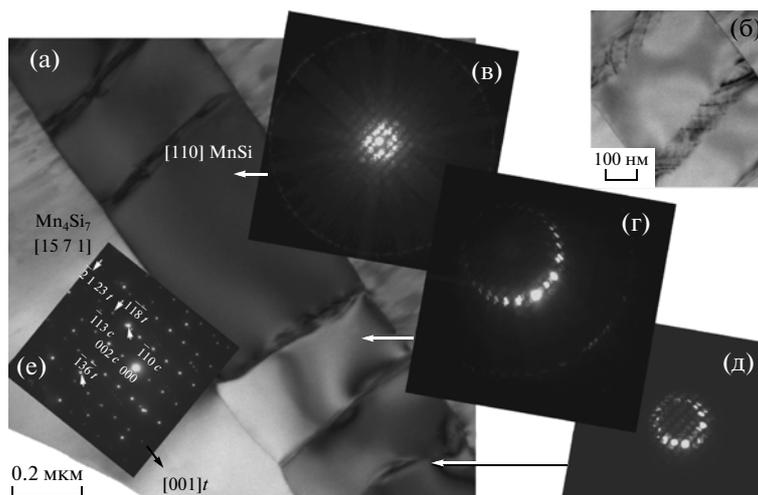


Рис. 6. ПЭМ-изображение выделения кубического MnSi с зеренной структурой (а); дислокации между зернами (б); электронограммы, полученные от зерен MnSi вдоль направления, близкого к [110], и разориентированных друг относительно друга на 1.5° (в, г, д); электронограмма, полученная на границе раздела зерна кубического MnSi, ориентированного вдоль направления [110] и тетрагонального матричного кристалла Mn_4Si_7 в ориентации [15 7 1] с указанием направления [001] в тетрагональной структуре (е).

картина с Кикучи-линиями показывает относительное положение полюсов, соответствующих используемым электронограммам.

Окончательно уточнить структуру исследуемого кристалла ВСМ помогло присутствие рефлексов из зон Лауэ высоких порядков. Например, на электронограмме вдоль направления [801] присутствуют рефлексы нулевой, первой и второй зон Лауэ: слабое отражение с индексами $11\bar{7}$ относится к первой зоне Лауэ (рис. 5). Ряд электронограмм вдоль направлений [110], [120], [130] содержит запрещенные в пр. гр. $P4\bar{c}2$ рефлексы (l является нечетным числом) благодаря двойной дифракции в условиях динамического рассеяния. Таким образом, анализ полученных дифракционных данных показал, что в исследованных кристаллах ВСМ и в островках, полученных реактивной диффузией Mn в Si, не наблюдалось других тетрагональных фаз ВСМ, кроме Mn_4Si_7 .

Отметим, что проведенное моделирование рентгеновских порошковых дифрактограмм для фаз, перечисленных в таблице (фаз Новотного), показало, что все рентгеновские картины практически идентичны, что не позволяет достоверно различить эти фазы, используя только данные порошковой рентгеновской дифрактометрии.

Определение ориентационных соотношений (ОС) Mn_4Si_7 –MnSi. Выделения кубической фазы MnSi в тетрагональной матрице Mn_4Si_7 представлены на рис. 6а. Они имеют форму полосы шириной ~ 1 мкм. Зерна MnSi в одной полосе разделены дислокациями (рис. 6б) и разориентированы друг относительно друга примерно на 1.5° , на что указывают картины электронной дифракции (рис. 6в–6д). Величину разориентации оценили с помощью моделирования соответствующих элек-

тронограмм при различных углах наклона к электронному пучку в нескольких направлениях и сравнением с экспериментом. Представленная на рис. 6е электронограмма с границы раздела фаз содержит рефлексы от нулевой, первой и второй зон Лауэ для Mn_4Si_7 . Следующие ОС между кубической и тетрагональной фазами установлены из этих электронограмм: $(\bar{1}13)$ [110] MnSi \parallel $(\bar{2}123)$ [15 7 1] Mn_4Si_7 . По другим снимкам установлен еще один тип ОС (001) [230] MnSi \parallel $(1\bar{1}0)$ [441] Mn_4Si_7 . Наконец, третий тип $(\bar{1}02)$ [412] MnSi \parallel $(11\bar{8})$ [110] Mn_4Si_7 был определен из электронограмм, представленных на рис. 7а–7в.

Для подтверждения фазового состава MnSi и Mn_4Si_7 получены экспериментальные ВРЭМ-изображения и проведено их моделирование. Для этого на основе известного матричного равенства для преобразования координат и описания ОС двух кристаллов с разными кристаллическими структурами $[u_1v_1w_1] = M[u_2v_2w_2]$, где вектор $[u_1v_1w_1]$ в одной решетке переопределен как $[u_2v_2w_2]$ в другой решетке, была смоделирована сверхъячейка, содержащая обе фазы. Пример моделирования ВРЭМ-изображения области границы раздела [412] MnSi \parallel [110] Mn_4Si_7 представлен на рис. 7г, где на экспериментальное наложено моделированное ВРЭМ-изображение для кристаллов в указанных ориентациях (ускоряющее напряжение 300 кВ, значение дефокуса 49–52 нм, толщина образца 46–54 нм). Рисунок демонстрирует хорошее согласование между экспериментальным и рассчитанными изображениями.

Как показало ПЭМ/ВРЭМ-исследование, граница раздела между тетрагональной и кубиче-

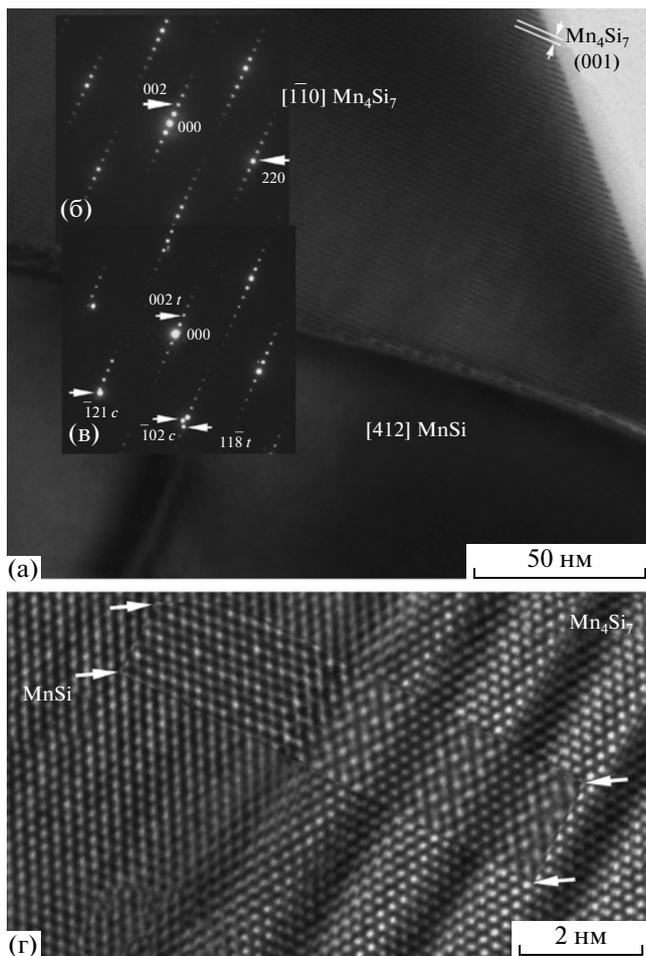


Рис. 7. Граница раздела между кубическим MnSi, ориентированным вдоль [412] и тетрагональным Mn₄Si₇, ориентированным вдоль [110] (а); электронограмма от фазы Mn₄Si₇ (б) и от двух фаз на границе раздела(в), индексы с и t относятся к кубической и тетрагональной фазам соответственно; экспериментальное и моделированное (на вставке отмечено стрелками) ВРЭМ-изображение границы раздела [412] MnSi || [110] Mn₄Si₇.

ской фазы в кристалле, выращенном из расплава, не является гладкой и плоской в микромасштабе, как это обычно можно наблюдать для слоистых систем, полученных, например, методом молекулярно-лучевой эпитаксии. Даже в наномасштабе гладкую границу раздела можно наблюдать только локально.

Между кубической и тетрагональной решетками образуются дислокации несоответствия, что свидетельствует о частичной когерентности границы раздела. Деформация кристалла вблизи выделений находится в пределах от 1 до ~3%. Следует отметить, что тетрагональный матричный кристалл Mn₄Si₇ сохраняет свою ориентацию по обе стороны выделений в пределах 2°.

Поскольку в маленьких кристаллах с линейными размерами до 5 мкм выделений кубической фазы не было [9], для обнаружения и исследования кубической фазы в островках Mn₄Si₇, образованных на подложке кремния в результате реактивной диффузии, были приготовлены тонкие поперечные сечения образцов (рис. 8а). В островках Mn₄Si₇ размером в несколько микрометров наблюдалось образование округлых выделений моносилцида марганца диаметром ≤200 нм. Самые большие выделения MnSi были фасетированы. Одно из таких выделений, выявленное в линзообразном островке Mn₄Si₇ диаметром 20 и толщиной 5–7 мкм, показано на рис. 8б. Соответствующая электронограмма содержит рефлексы от обеих фаз (рис. 8в), что позволило установить следующие ОС (311) [112] MnSi || (344) [12 4 5] Mn₄Si₇.

Таким образом, с помощью картин электронной дифракции выявлено четыре вида ОС между MnSi и Mn₄Si₇. Все ОС отличаются от соотношений, установленных для пленок Mn₄Si₇ на Si [25, 26]. Очевидно, нельзя исключить возможности существования других ОС в системе Mn-Si/Mn₄Si₇, особенно имеющих высокие индексы.

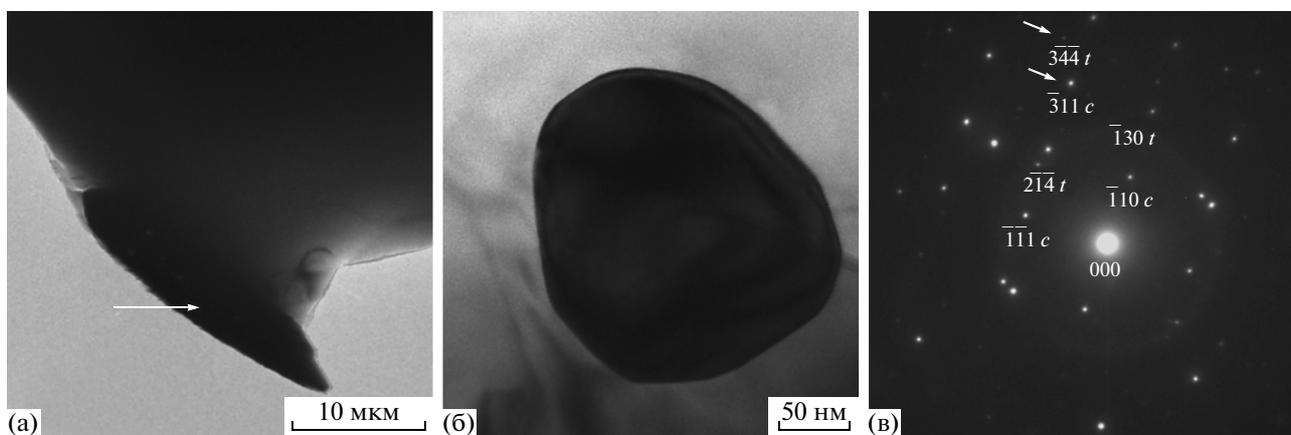


Рис. 8. ПЭМ-изображение поперечного сечения островка Mn₄Si₇ на подложке кремния, стрелка указывает расположение выделения MnSi (а); фасетированное выделение кубической фазы MnSi, выявленное в центре островка (б); электронограмма с рефлексами от кубической и тетрагональной фаз (в).

Из-за несоответствия решеток Mn_4Si_7 и $MnSi$ в кристалле ВСМ возможно возникновение деформаций до ~3%. При укрупнении выделений происходит полная релаксация напряжений с растрескиванием кристалла. Действительно, наблюдалось значительное количество трещин большого размера вблизи крупных выделений в несколько микрометров. Очевидно, это обстоятельство – разное количество трещин и их разный размер – и является причиной широкого интервала величин термоэлектрической эффективности (добротности), измеряемой в разных работах для данного материала.

Так как термоэлектрическая эффективность значительно повышена для кристаллов ВСМ, легированных германием и алюминием [27, 28], необходимость дальнейших исследований структуры и фазового состава кристаллов ВСМ остается актуальной.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование структуры кристаллов ВСМ, выращенных методом Бриджмена и образованных в результате реактивной диффузии при испарении Mn на подложку Si с помощью просвечивающей электронной микроскопии и электронной дифракции, ВРЭМ и моделирования ВРЭМ-изображений, показало, что ВСМ имеет стехиометрическую формулу Mn_4Si_7 .

Выделения кубической фазы $MnSi$ в тетрагональном кристалле Mn_4Si_7 , выращенном из расплава, представляют собой пластины толщиной до нескольких микрометров. Пластинчатые выделения имеют структуру зерен $MnSi$, разделенных рядами дислокаций и разориентированных друг относительно друга.

Из экспериментальных картин электронной дифракции установлены четыре типа ОС: (1) $(\bar{1}02)$ $[412]$ $MnSi \parallel (11\bar{8})$ $[1\bar{1}0]$ Mn_4Si_7 , (2) (001) $[230]$ $MnSi \parallel (1\bar{1}0)$ $[441]$ Mn_4Si_7 , (3) $(\bar{1}13)$ $[110]$ $MnSi \parallel (\bar{2} \ 1 \ 23)$ $[15 \ 7 \ 1]$ Mn_4Si_7 , а в линзообразных островках Mn_4Si_7 микронных размеров (сформированных в результате реактивной диффузии паров Mn с Si-подложкой) обнаружены фасетированные выделения $MnSi$ диаметром до 200 нм и меньше, для которых ОС определено, как (4) $(\bar{3}11)$ $[112]$ $MnSi \parallel (3\bar{4}\bar{4})$ $[12 \ 4 \ 5]$ Mn_4Si_7 .

Межфазная граница раздела может быть плоской и гладкой только в областях с линейным размером в несколько нанометров. Она является частично когерентной с дислокациями несоответствия между кубической и тетрагональной решетками. Из-за несоответствия решеток возникают следующие деформации 0,9, 1,1, 2,7 и 1,4% соответственно для ОС 1, 2, 3 и 4. При укрупнении выделений происходит полная релаксация напряжений с растрескиванием кристалла.

Авторы выражают благодарность Ю.Ф. Соломкину и Т.С. Камиллову за предоставленные кристаллы, Ф.А. Буффа за помощь в электронно-микроскопическом эксперименте и обсуждении результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zaitsev V.K. // CRC Handbook of Thermoelectrics / Ed. Rowe D.M. Boca Rayton, FL, CRC Press, 1995. P. 299.
2. Simkin B.A., Hayashi Y., Inui H. // Intermetallics. 2005. V. 13. P. 1225.
3. Chen X., Weathers A., Moore A. et al. // J. Electron. Mater. 2012. V. 41. № 6. P. 1564.
4. Zhou A.J., Zhao X.B., Zhu T.J. et al. // J. Electron. Mater. 2009. V. 38. № 7. P. 1072.
5. Takashi Itoh, Masataka Yamada // J. Electron. Mater. 2009. V. 38. № 7. P. 925.
6. Ivanova L.D., Abrikosov N.Kh., Elagina E.I., Khvostikova B.D. // Izv. Acad. Nauk SSSR. Neorg. Mater. 1969. V. 5. P. 1933.
7. Levinson Lionel M. // J. Solid State Chem. 1973. V. 6. P. 126.
8. Kawasumi I., Sakata M., Nishida I., Masumoto K. // J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 355.
9. Kojima T., Nishida I., Sakata T. // J. Crystal Growth. 1979. V. 47. P. 589.
10. Kakubo K., Kimura Y., Mishima Y. // Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 2001. V. 646. № 2.9.1–2.9.6 Materials Research Society.
11. Boren B. // Z. Metallkunde. 1957. B. 48. S. 126.
12. Lerch P., Jarlborg T. // J. Magn. Magn. Mater. 1994. V. 131. P. 321.
13. Eizenberg M., Tu K.N. // J. Appl. Phys. 1982. V. 53. P. 6885.
14. Schwomma O., Preisinger A., Nowotny H., Wittmann A. // Monatsh. Chem. 1964. B. 95. S.1527.
15. Yarmolyuk Ya.P., Kripyakevich P.I. // Докл. АН СССР. 1970. Т. 15. С. 226.
16. Fliether G., Völlenkne H., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1967. B. 98. S. 2173.
17. Knott H.W., Mueller M.H., Heaton L. // Acta Cryst. 1967. V. 23. P. 549.
18. Zwillin G., Nowotny H. // Monatsh. Chem. 1973. B. 104. S. 668.
19. Gottlieb U., Sulpice A., Lambert-Andron B., Laborde O. // J. Alloys Compd. 2003. V. 361. P. 13.
20. Адамбаев К., Юсупов А., Якубов К. // Неорганич. материалы. 2003. Т. 39. № 9. С. 1097.
21. Клечковская В.В., Камиллов Т.С., Адашева С.И. и др. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 5. С. 894.
22. Камиллов Т.С., Хусанов А.Ж., Бахардынов М.К., Кобылов Д.К. // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 22. С. 11.
23. Stadelmann P. 2012. The Java Electron Microscopy Software (JEMS). <http://cimewww.epfl.ch>
24. Drouin D., Couture A.R., Joly D. et al. // SCANNING. 2007. V. 29. P. 92.
25. Mogilatenko A., Falke M., Teichert S. et al. // Microelectron. Eng. 2002. V. 60. P. 247.
26. Mogilatenko A., Falke M., Teichert S. et al. // Microelectron. Eng. 2002. V. 64. P. 211.
27. Aoyama I., Fedorov M.I., Zaitsev V.K. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. № 12. P. 8562.
28. Aoyama I., Kaibe H., Rauscher L. et al. // Jpn. J. Appl. Phys. A. 2005. V. 44. № 6. P. 4275.