

## Особенности поведения монокристаллов высшего силицида марганца при электрохимической обработке

© Ф.Ю. Соломкин

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 21 октября 1999 г.)

Для монокристаллов ВСМ с определенным соотношением геометрических размеров и определенной ориентацией сверхструктуры, наблюдается аномальный процесс металлизации, который, по-видимому, может быть связан либо с развитием в объеме образца процесса, сходного с термогальваномагнитными эффектами, либо с перераспределением носителей тока в приповерхностной области за счет большой анизотропии термоэдс и сложной структуры кристаллов ВСМ.

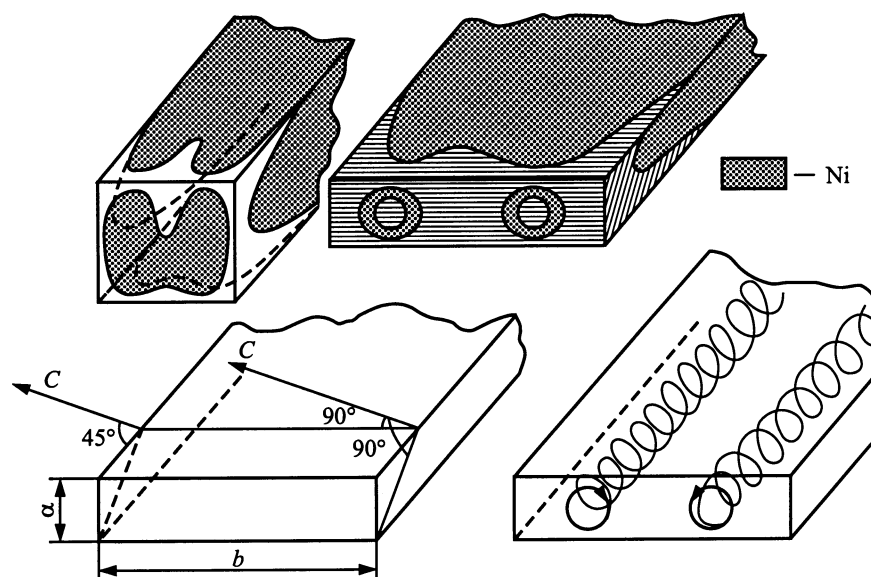
Использование электрохимических методов в технологии изготовления высокотемпературных термоэлектрических приборов позволяет не только осуществлять непрерывный технологический цикл, который сочетает электрохимическую очистку (химическую активацию) поверхности и непосредственно следующее за этим осаждение металлических контактов [1], но и исследовать особенности распределения тепловых и электрических потоков.

Наиболее перспективным материалом для производства высокотемпературных генераторов и датчиков, работающих в широком спектральном диапазоне, является высший силицид марганца (ВСМ). Он имеет тетрагональную кристаллическую структуру, в которой можно выделить слабо связанные подрешетки марганца и кремния. Периоды этих подрешеток вдоль тетрагональной оси  $C$  в общем случае несоразмерны. Несоразмерность подрешеток марганца и кремния и существование многих

кристаллических структур в узком диапазоне составов ( $\text{MnSe}_{1.71-1.75}$ ) приводят к появлению регулярных выделений моносилицида марганца по плоскостям, перпендикулярным оси  $C$  [2].

При электрохимической металлизации (никелировании) поликристаллических образцов ВСМ аномальных явлений с точки зрения электрохимии не наблюдается. Получаются омические контакты с сопротивлением  $10^{-5} - 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^2$  [3].

При электрохимическом осаждении никеля на монокристаллы ВСМ, вырезанные в форме параллелепипеда, наименьшая грань которого (торец) погружена в электролит, наблюдаются следующие стадии процесса. Первые 1–5 с происходит сплошная металлизация поверхности, погруженной в электролит. Затем на углах и ребрах образца начинается растворение металла, которое приводит к образованию "язычков" металла на боковых гранях, вытянутых в сторону торца (см. рису-



Особенности процесса электрохимической металлизации монокристаллов высшего силицида марганца с заданной ориентацией сверхструктуры и различным соотношением геометрических размеров.

нок). На торце растворяющаяся металлическая пленка принимает форму овала, центральная часть которого постепенно сужается, образуя гантель. В итоге на торце образуются два металлизированных пятна. Если продолжать процесс, то центральная часть пятен также растворяется и на поверхности остаются два металлизированных кольца. При металлизации следующего образца в этом же электролите процесс повторяется.

Наблюдаемое явление является аномальным с точки зрения традиционной электрохимии. Обычно при электрохимическом осаждении металлических пленок (катодная поляризация) наблюдается преимущественный рост металла на ребрах, углах и выступах поверхности, но никак не травление.

Обнаруженный нами эффект наблюдается не на всех монокристаллах ВСМ. Эффект наиболее выражен, когда ось  $C$  составляет с наибольшей стороной параллелепипеда угол в  $45^\circ$  (см. рисунок). При отклонении оси  $C$  от этого направления протяженность "языков" металла на гранях образца может несколько меняться, а на торце процесс заканчивается образованием пленки металла в форме гантели или овала. Существует также сильная зависимость формы металлизации торца от соотношений размеров параллелепипеда. Образование двух металлизированных колец на торце наблюдается на образцах, у которых соотношение размеров  $a$ ,  $b$  не менее чем 1:3 и достаточно длинных в направлении пропускания электрического тока. Для коротких образцов эффект не наблюдается.

Рисунок остаточной металлизации на торце (кольца) и на боковых гранях позволяет предположить, что в объеме образца развивается процесс, сходный с термогальваномагнитными эффектами [4]. Вероятно, благодаря определенной ориентации сверхструктуры, определенным соотношениям в геометрии образца и распределению температурного поля в образце происходит закручивание траекторий носителей заряда при их перемещении вдоль линий тока и образованию двух параллельных потоков, в которых они двигаются по спирали. Повидимому, в объеме образцов начинают работать два параллельно расположенных "соленоида", затягивающие в себя носителя тока, которые при катодной поляризации должны расходоваться на восстановление металла. В результате на поверхности образца восстановление металла сменяется его растворением, на торце последовательно образуются овал, гантель, пятна, кольца, а на боковых гранях наблюдается тенденция к полному стравливанию металла.

Альтернативным объяснением полученных экспериментальных данных может быть перераспределение носителей тока в приповерхностной области за счет большой анизотропии термоэдс и сложной структуры кристаллов ВСМ. При этом на поверхности образца одновременно начинают работать участки с катодным и анодным потенциалом. В процессе электрохимической реакции по мере изменения температуры образца изменяются расположение и форма участков с катодной и

анодной поляризацией. В соответствии с этим происходит формирование рисунка остаточной пленки металла.

Итак, для монокристаллов ВСМ с определенным соотношением геометрических размеров и определенной ориентацией сверхструктуры наблюдается аномальный процесс металлизации, который, вероятно, может быть связан либо с развитием в объеме образца процесса, сходного с термогальваномагнитными эффектами, либо с перераспределением носителей заряда в приповерхностной области за счет большей анизотропии термоэдс и сложной структуры кристаллов ВСМ.

## Список литературы

- [1] Федоров М.И., Зайцев В.К., Соломкин Ф.Ю., Ведерников М.В. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 27. Вып. 15. С. 64–69.
- [2] Zaitsev V.K. // Handbook of Thermoelectrics / Ed. D.M. Rowe. New York: CRC Press, 1995. P. 299–309.
- [3] Соломкин Ф.Ю. // Патент РФ. № 2009571. БИ. 1994. № 5.
- [4] Стильбанс Л.С. Физика полупроводников. М.: Сов. радио, 1967. 452 с.