

Синтез и термоэлектрические свойства высшего силицида марганца

© Ю.М. Кузнецов^{1,2}, М.В. Дорохин^{1,2}, И.Л. Калентьева², А.В. Здоровейцев², П.Б. Демина²,
И.В. Ерофеева², В.Н. Трушин^{1,2}, М.С. Болдин^{1,2}, Е.А. Ланцев²

¹ Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
603022 Нижний Новгород, Россия

² Научно-исследовательский физико-технический институт
Нижегородского государственного университета им. Н.И. Лобачевского,
603022 Нижний Новгород, Россия

E-mail: y.m.kuznetsov@unn.ru

Поступила в Редакцию 19 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 16 октября 2024 г.

Принята к публикации 16 октября 2024 г.

Рассмотрены особенности синтеза (непосредственно в процессе спекания) высшего силицида марганца из наноразмерных порошков в установке электроимпульсного плазменного спекания. Исследованы термоэлектрические характеристики полученного материала. Установлено, что высший силицид марганца обладает высоким значением термоэлектрической эффективности $ZT = 0.66$ при $T = 635^\circ\text{C}$. Также показано, что на величину термоэлектрической эффективности влияет высокотемпературная выдержка.

Ключевые слова: высший силицид марганца, термоэлектрик, коэффициент Зеебека, термоэлектрическая добротность, электроимпульсное плазменное спекание.

DOI: 10.61011/FTP.2024.07.59181.6350H

1. Введение

Высший силицид марганца $\text{MnSi}_{1.73-1.75}$ является одним из кандидатов на роль высокотемпературной термоэлектрической ветви p -типа проводимости в пару к n -GeSi. Основная причина поиска замены материала p -GeSi заключается в его относительно низкой термоэлектрической эффективности (ZT): $ZT = \alpha^2 T / \rho \lambda$, где α — коэффициент Зеебека, ρ — удельное сопротивление, T — средняя температура между горячей и холодной гранью материала, λ — коэффициент теплопроводности.

Высший силицид марганца, помимо близкого к германий-кремнию диапазона рабочих температур, отличается также и возможностью применения подобных технологических процессов получения, в частности, $\text{MnSi}_{1.73-1.75}$ может быть сформирован по аналогии с твердым раствором $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ методами спекания порошков, в том числе и нанопорошков [1–8].

Спекание порошков является на сегодняшний день одним из самых перспективных способов синтеза термоэлектрических материалов, обладающего низкой теплопроводностью по отношению к кристаллическому аналогу вследствие дополнительного рассеяния фононов на межзеренных границах [9,10]. Наиболее распространенным является спекание предварительно синтезированных соединений высшего силицида марганца [11,12]. При этом физические и химические процессы, протекающие при спекании несвязанных порошков Mn-Si, описаны крайне ограниченно.

В настоящей работе приведено описание синтеза порошков высшего силицида марганца на установке

электроимпульсного плазменного спекания, а также влияние процессов, протекающих в ходе синтеза, на их термоэлектрические характеристики.

2. Размол порошков

Для синтеза высшего силицида марганца в установке электроимпульсного плазменного спекания в качестве исходной порошковой смеси использовались порошки, полученные размолотом объемных кристаллических слитков особо чистого (ОСЧ) марганца и кремния, легированного атомами бора до концентрации $\sim 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Содержание элементов задавалось путем взвешивания исходных материалов и последующего пересчета из весовых процентов в атомные.

Соединение марганец–кремний имеет сложную фазовую диаграмму, в частности, марганец и кремний не имеют возможности образовывать непрерывный ряд твердых растворов. При перемешивании компонент в материале образуется, как правило, многофазный материал с границей раздела между фазами. Концентрация этих фаз будет определяться термодинамическими условиями, а сама фаза образуется за счет химической реакции, скорость которой значительно превышает скорость тепловой диффузии, что позволяет считать сам процесс формирования соединения мгновенным [13]. Такое высокоскоростное перемещение частиц называют реактивной диффузией.

В большинстве известных работ, посвященных синтезу высшего силицида марганца, формирование указанного соединения осуществляется именно в процессе размола. При размолотом порошка Mn-Si в основе процесса образования соединения MnSi лежит быстрый

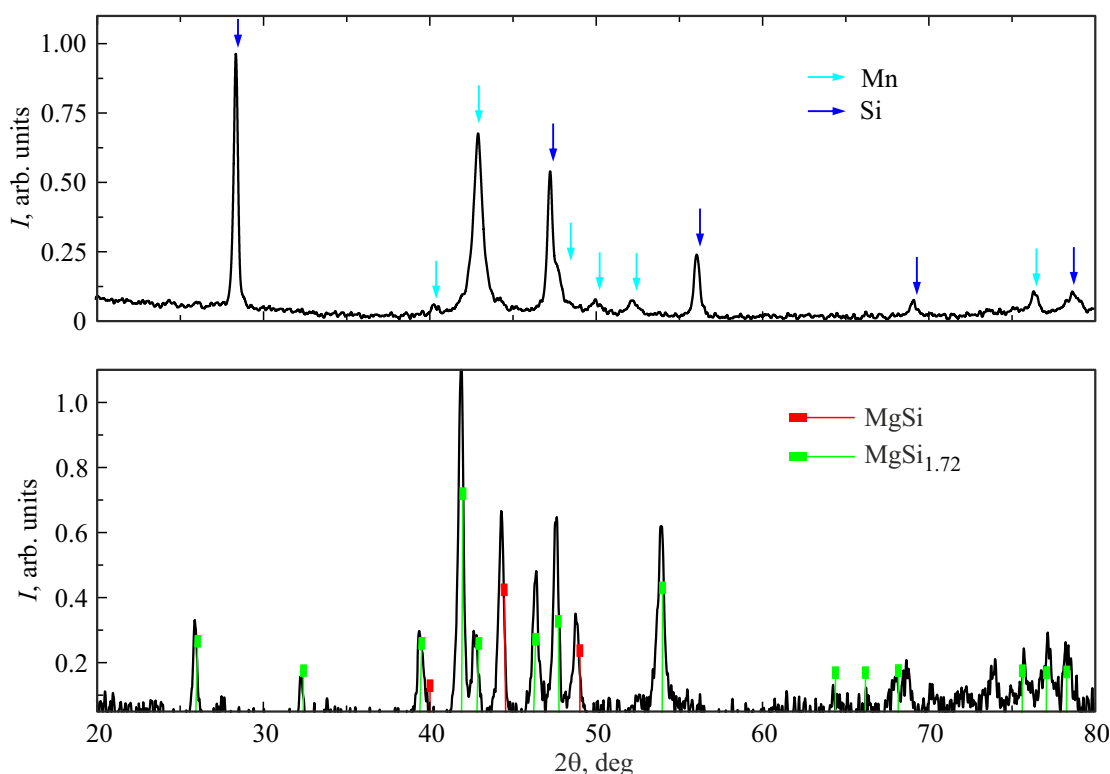


Рис. 1. Спектры рентгеновской дифракции порошка Mn-Si (сверху) и спеченного образца MnSi (снизу).

процесс реактивной диффузии: вследствие разогрева от соударения частиц может протекать химическая реакция, приводящая к образованию фаз силицида марганца (процесс механосинтеза). Такой способ имеет несколько недостатков, главный из которых это существенный механический износ стакана мельницы. Кроме того, можно отметить трудности в управлении процессом формирования высшего силицида марганца, поскольку „настроечными“ параметрами являются скорость и время размола, которые напрямую не определяют фазовый состав.

Интересным представляется подбор технологических режимов, при котором синтез высшего силицида марганца происходит непосредственно в процессе спекания. Это достигается за счет выбора специальных режимов размола (малая скорость вращения барабана мельницы, малое время размола позволяют сформировать порошок несвязанных частиц Mn и Si). Синтез порошка в этом случае осуществляется в процессе спекания и может управляться и контролироваться выбором режимов спекания.

Порошок Mn-Si был получен путем размола слитков в спиртовой среде в течение 6 ч со скоростью 250 об./мин. Размол производился с помощью планетарной мельницы Fritsch Pulverisette. Фазовый состав контролировался посредством измерений методом рентгеновской дифракции. Для смеси Mn-Si состав исходных компонент соответствовал высшему силициду марганца ($\text{MnSi}_{1.75 \pm d}$).

Здесь d — модуляция состава материала (величина ~ 0.02), при которой сохраняется структурное упорядочение по типу высшего силицида марганца [14,15]. На рис. 1 (сверху) показан спектр рентгеновской дифракции порошка Mn-Si. Из спектров рентгеновской дифракции следует, что в исходном порошке присутствуют только фазы кремния и марганца, что свидетельствует о том, что в процессе размола порошка механосинтез не произошло.

3. Экспериментальные результаты и обсуждение

3.1. Анализ спекания порошков

Порошки спекались в установке электроимпульсного плазменного спекания DR SINTER model SPS-625 (Япония). В основу анализа физических процессов, протекающих в установке электроимпульсного плазменного спекания, положены так называемые „кривые спекания“ — это семейство зависимостей от времени (t) физических величин, характеризующих данный процесс, которые задаются и (или) измеряются *in situ*. В число таких величин, контролируемых в установке, входят: температура спекания (T_s) — температура внешней стенки пресс-формы, усадка порошка (L) — изменение толщины материала под воздействием усилия сжатия и разогрева пресс-формы и скорость усадки (S) — первая

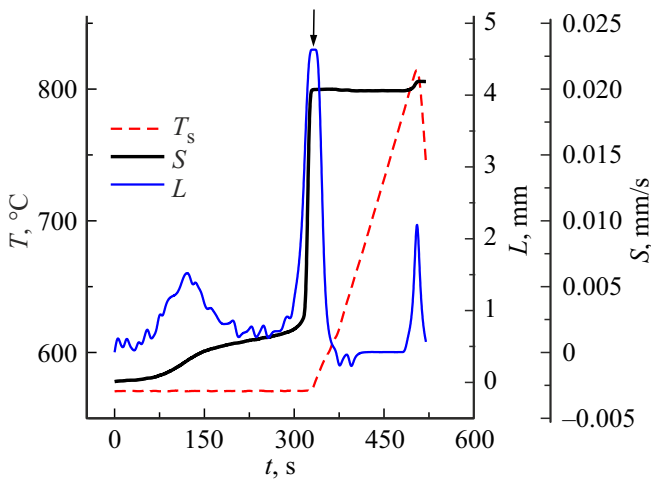


Рис. 2. Характерная карта спекания для порошков Mn-Si, размоленных в режиме зависимости от времени спекания: 1 — температуры T_s (штриховая линия), 2 — усадки L (черная кривая) и 3 — скорости усадки S (синяя кривая).

производная усадки по времени. На рис. 2 представлены характерные кривые спекания для исследованного в работе порошка Mn-Si. На зависимости величины усадки от времени наблюдается особенность, связанная со скачкообразным уменьшением толщины пресс-формы при температуре спекания в диапазоне 540–570°C (отмечена стрелкой). Указанная особенность наблюдалась для всех экспериментов по спеканию порошков марганца и кремния. Время, за которое происходит усадка, в большинстве случаев меньше временного интервала, измеряемого установкой (5 с), что не позволяет достоверно рассчитать скорость усадки.

В результате усадки спектр рентгеновской дифракции претерпевает существенные изменения по отношению к спектру исходного порошка (рис. 1 снизу). Основной фазой, регистрируемой на спектре спеченного образца, является высший силицид марганца. Следовательно, показанное на рис. 2, а поведение кривой усадки следует связать с твердофазной химической реакцией и образованием фаз силицидов марганца. Возможность протекания такой реакции ранее обсуждалась в ряде работ [15–18]. Отметим, что химическая реакция сопровождается резкой усадкой порошка, что можно связать с уплотнением материала, вызванным реактивной диффузией между зернами Mn и Si. Полученные результаты свидетельствуют о том, что основным механизмом усадки порошков Mn-Si на низкотемпературной стадии спекания является реактивная диффузия с образованием силицидов марганца.

3.2. Анализ термоэлектрических свойств

Из литературы известен факт, что для достижения высоких термоэлектрических характеристик необходимо добиться высокого содержания фазы высшего силицида

Параметры серии образцов с варьированием скорости спекания и длительности отжига

№ образца	Скорость спекания, °C/мин	Длительность отжига, мин
1	25	0
2	50	0
3	25	20

марганца при очень низкой концентрации моносилицида марганца [19–22]. Нами были подобраны оптимальные параметры, такие как состав порошка, скорость спекания, давление пресса, приводящие к формированию материала с высокой концентрацией фазы высшего силицида марганца. При этом образцы характеризовались высокой пористостью, что являлось следствием недостаточной усадки порошка при спекании. Высокая пористость материала приводила к сравнительно высоким значениям удельного сопротивления ρ , что обуславливало снижение значения ZT по сравнению с известными из литературы аналогами.

Дополнительная усадка порошка Mn-Si может быть реализована за счет высокого давления пресса, величина которого и определяет степень усадки порошков и, соответственно, степень пористости материала. Однако существуют также и другие способы, обеспечивающие дополнительную усадку порошка. Использование альтернативных подходов может быть желательно в том случае, когда оснастка оборудования не позволяет задать необходимое высокое давление пресса. К таковым подходам следует отнести увеличение длительности разогрева, а также дополнительный высокотемпературный отжиг, который может быть реализован непосредственно по окончании процесса спекания.

Для анализа влияния высокотемпературной выдержки на термоэлектрические характеристики была подготовлена серия образцов, параметры которой приведены в таблице. Максимальная температура спекания всех образцов составила 1000°C, давление — 70 МПа. Образец 1 был сформирован при скорости разогрева, равной 25°C/мин, без дополнительной высокотемпературной выдержки. В образце 3 в режим синтеза была введена дополнительная выдержка при максимальной температуре спекания длительностью 20 мин. В образце 2 помимо 20-минутной выдержки была также увеличена скорость разогрева до 50°C/мин.

На рис. 3 показаны экспериментально полученные температурные зависимости термоэлектрических характеристик образцов 1, 2 и 3 (см. таблицу). В первую очередь отметим, что полученные значения термоэлектрической эффективности ZT для образцов 2 и 3 сопоставимы с известными мировыми аналогами. Характер поведения температурных зависимостей термоэлектрических характеристик хорошо согласуется с литературными данными, в частности [19–22].

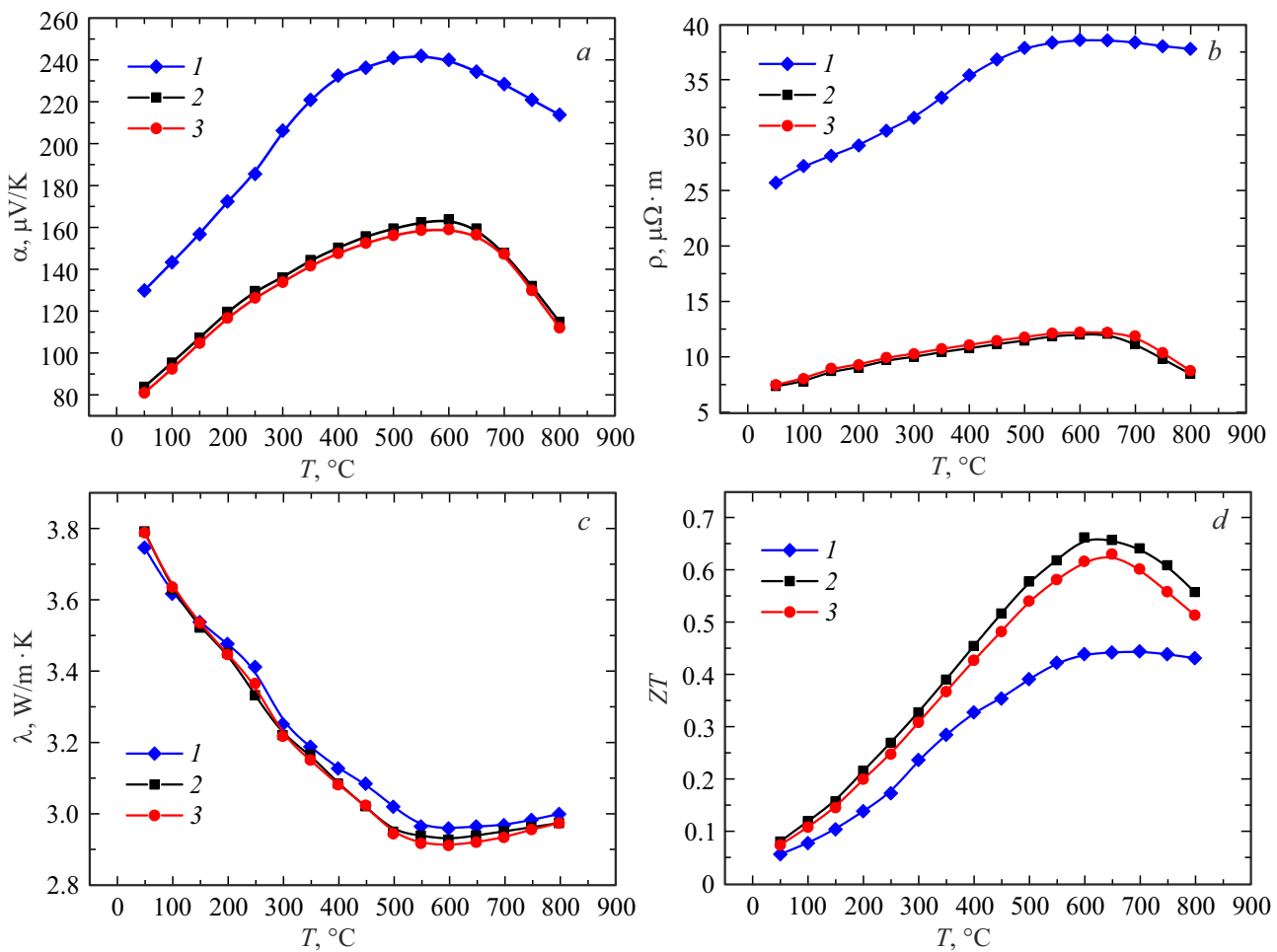


Рис. 3. Температурные зависимости коэффициента Зеебека (а), удельного сопротивления (б), коэффициента теплопроводности (с) и коэффициента ZT (д) для образцов 2 и 3. Для сравнения на графиках приведены температурные зависимости термоэлектрических характеристик образца 1 — без отжига. Номера кривых совпадают с номерами образцов.

Из рис. 3, б видно, что образцы 2 и 3 обладают пониженным удельным сопротивлением по отношению к образцу 1. Снижение сопротивления достигается за счет высокотемпературной выдержки. Вероятно, на первом этапе синтеза происходит твердофазная химическая реакция между зернами Mn и Si, сопровождающаяся формированием силицидов марганца (это видно из сравнения спектров рентгеновской дифракции до и после спекания — рис. 1). Однако этого процесса недостаточно для эффективного припекания зерен друг к другу. В результате в образце, синтезированном без дополнительного отжига, зерна недостаточно хорошо соединены между собой, что обеспечивает повышение удельного сопротивления (об этом также свидетельствует низкая механическая прочность образцов). Высокотемпературная выдержка обеспечивает дополнительное припекание зерен, что уменьшает пористость и, соответственно, снижает удельное сопротивление. В результате, несмотря на пониженное значение коэффициента Зеебека для образцов 2 и 3, для них наблюдается повышение значения ZT (рис. 3).

Наилучшие термоэлектрические свойства получены на образце 2. Было достигнуто максимальное значение термоэлектрической эффективности $ZT = 0.66$ при температуре $T = 635^\circ\text{C}$. Таким образом, синтез силицида марганца из исходных порошков Mn-Si позволяет сформировать термоэлектрический материал с предельно достижимыми характеристиками КПД для данного вида соединения.

4. Заключение

Проведен анализ размола порошков Mn-Si. Подобраны параметры, при которых не происходит механосинтеза в процессе размола порошковой смеси. Исследованы процессы синтеза силицидов марганца методом спекания порошков на установке электроимпульсного плазменного спекания. Установлено, что в основе формирования фаз силицидов марганца в методе спекания порошков лежит твердофазная химическая реакция. Показано, что высокие термоэлектрические характеристики материа-

лов на основе высшего силицида марганца обеспечиваются дополнительной усадкой, которую необходимо обеспечить после окончания твердофазной реакции, приводящей к формированию этого соединения. Достигнуты высокие значения термоэлектрической эффективности высшего силицида марганца.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках государственного задания (проект FSWR-2023-0037).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] F. Doerinkel. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, **50**, 117 (1906).
- [2] B. Boren. Arkiv für Kemi, Mineralogi och Geologi, **11A** (10), 1 (1933).
- [3] P.V. Geld, V.A. Korshunov. Phys. Metals and Metal Sci., **17** (2), 292 (1964).
- [4] M.T. Mager, E. Wachtel. Phys. Metals and Metal Sci., **61** (11), 853 (1970).
- [5] W. Luo, H. Li, Yo. Yan, Z. Lin, Xi. Tang, Q. Zhang, C. Uher. Intermetallics, **19** (3), 404 (2011).
- [6] Ya. Sadia, L. Dinnerman, Ya. Gelbstein. J. Electron. Mater., **42**, 1926 (2013).
- [7] Y. Sadia, Y. Gelbstein. J. Electron. Mater., **41**, 1504 (2012).
- [8] S.N. Girard, X. Chen, F. Meng, A. Pokhrel, J. Zhou, L. Shi, S. Jin. Chem. Mater., **26** (17), 5097 (2014).
- [9] Л.П. Булат, И.А. Драбкин, В.В. Каратаев, В.Б. Освенский, Д.А. Пшенай-Северин. ФТТ, **52** (9), 1712 (2010).
- [10] L.P. Bulat, V.T. Bublik, I.A. Drabkin, V.V. Karataev, V.B. Osvenskii, Yu.N. Parkhomenko, G.I. Pivovarov, D.A. Pshenai-Severin, N.Yu. Tabachkova. J. Electron. Mater., **39** (9), 1650 (2010).
- [11] S. Choi, K. Kubo, N. Uchiyama, T. Takeuchi. J. Alloys Compd., **921**, 166104 (2022).
- [12] L. Liu, H. Oda, T. Onda, N. Yodoshi, T. Wada, Z.-C. Chen. Mater. Chem. Phys., **249**, 122990 (2020).
- [13] И.Н. Бекман. Математика диффузии (М., ОнтоПринт, 2016) с. 400.
- [14] А.С. Орехов, Т.С. Камилов, А.Г. Гайбов, К.И. Вахабов, В.В. Клечковская. ЖТФ, **80** (6), 121 (2010).
- [15] M. Saleemi, A. Famengo, S. Fiameni, S. Boldrini, S. Battiston, M. Johnsson, M. Muhammed, M.S. Toprak. J. Alloys Compd., **619**, 31 (2015).
- [16] G. Bernard-Granger, M. Soulier, H. Ihou-Mouko, C. Navone, M. Boidot, J. Leforestier, J. Simon. J. Alloys Compd., **618**, 403 (2015).
- [17] D.Y.N. Truong, H. Kleinke, F. Gascoin. Intermetallics, **66**, 127 (2015).
- [18] H. Lee, G. Kim, B. Lee, K.H. Lee, W. Lee. J. Electron. Mater., **46** (5), 3242 (2017).
- [19] Е.Н. Никитин. ЖТФ, **28** (1), 23 (1958).
- [20] М.И. Фёдоров. Докт. дис. (СПб., 2007).
- [21] Л.Д. Иванова. Неорг. матер., **47** (9), 1065 (2011).
- [22] Е.Я. Никитин, В.И. Тарасов. ФТТ, **13** (11), 3473 (1971).

Редактор Г.А. Оганесян

Synthesis and thermoelectric properties of higher manganese silicide

Yu.M. Kuznetsov^{1,2}, M.V. Dorokhin^{1,2}, I.L. Kalentyeva², A.V. Zdoroveyshchev², P.B. Demina², I.V. Erofeeva², V.N. Trushin^{1,2}, M.S. Boldin^{1,2}, E.A. Lancev²

¹ Lobachevsky State University of Nizhny Novgorod, 603022 Nizhny Novgorod, Russia

² Research Institute of Physics and Technology, Lobachevsky State University, 603022 Nizhny Novgorod, Russia

Abstract The peculiarities of synthesis (directly in the sintering process) of higher manganese silicide from nano-sized powders in an electric pulse plasma sintering unit are considered. The thermoelectric characteristics of the resulting material were studied. It has been established that higher manganese silicide has a high thermoelectric efficiency value $ZT = 0.66$ at $T = 635^\circ\text{C}$. It is also shown that the value of thermoelectric efficiency is affected by high-temperature exposure.