

## Die Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit im Mangan-Defektsilicid $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ \*

Von

G. Zwilling und H. Nowotny

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Wien, Österreich

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 2. April 1974)

### *Anisotropy of the Electrical Conductivity of $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$*

Single crystals of  $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$  containing very little of MnSi inclusions have been measured with respect to the electrical conductivity parallel and perpendicular to the *c*-axis. An anisotropic behavior was observed, particularly at low temperatures.  $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$  was found to be a p-type semiconductor in agreement with literature data on similar manganese defect disilicides.

Mangansilicide vom Typ  $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$  sind wegen des Halbleitercharakters verhältnismäßig intensiv untersucht worden<sup>1</sup>, obwohl die komplexe Natur hinsichtlich Zusammensetzung und Kristallstruktur (chimney-ladder-Phasen) erst später erkannt wurde<sup>2</sup>. Für  $\text{MnSi}_{1,72}$  (*n* und *m* nicht näher bestimmt) wurde ein degenerierter p-Typ-Halbleiter festgestellt. Mehrere magnetische Messungen<sup>3-5</sup> an  $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ -Phasen, die auch an Einkristallen ausgeführt wurden, sind widersprüchlich, im Lichte einer kürzlich erschienenen Arbeit von *Levinson*<sup>6</sup> falsch interpretiert, weil nach Ansicht dieses Autors polykristallin erstarrtes und auch „einkristallines“  $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ -Material stets mit etwas MnSi vergesellschaftet ist. Da MnSi metallisch und stark paramagnetisch ist, verfälscht es Leitfähigkeits- und magnetische Suszeptibilitätsmessungen. Es stellt sich heraus, daß  $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$  nicht schwach paramagnetisch, sondern diamagnetisch ist. Einen Hinweis in dieser Richtung liefert auch der Befund an  $(\text{Mn}_{1-x}\text{Fe}_x)_n\text{Si}_{2n-m}$ -Phasen, bei welchen mit zunehmender Substitution (*n* und *m* können sich dabei ändern) die Suszeptibilität für  $x \approx 0,25$  auf Null absinkt<sup>7</sup>. Es sind allerdings weder die Kristallisationsverhältnisse der Mn—Si—Überstrukturen hinreichend gesichert, noch im Mn—Fe—Si-System

\* Herrn Prof. Dr. E. Hayek gewidmet.

näher untersucht. Außerdem ist das Eisendilicid selbst diamagnetisch. Schließlich fand *Boller*<sup>8</sup> auf Grund von Neutronenbeugungs-Aufnahmen von  $Mn_nSi_{2n-m}$  ( $n = 27, m = 7$ ) nach Eliminierung der Textureinflüsse, daß Mangan keinen magnetischen Beitrag zur Streuung liefert.

Im einkristallinen Material von  $Mn_nSi_{2n-m}$  tritt MnSi, das übrigens nicht genau einem Monosilicid entspricht<sup>9</sup>, in Form dünner Platten auf, die senkrecht zur  $c$ -Achse der chimney-ladder-Phase liegen. Auf diese Weise werden die Leitwerte eines solchen  $Mn_nSi_{2n-m}$ -Einkristalls in der  $c$ -Achse und senkrecht dazu ungleich modifiziert. Während geringe Mengen, z. B. 2%, MnSi für die Leitfähigkeit parallel zur  $c$ -Achse ( $\sigma_{||}$ ) a priori wenig ins Gewicht fallen sollten, ist bei der Leitfähigkeit senkrecht zu  $c$  ( $\sigma_{\perp}$ ) ein starker Einfluß zu erwarten, da die Halbleitermatrix und der metallische Teil praktisch parallel geschaltet sind. Neben der echten Anisotropie von  $Mn_nSi_{2n-m}$  kann man allerdings den Einfluß der Übergangszonen zwischen  $Mn_nSi_{2n-m}$  und MnSi nicht ganz außer acht lassen, d. h.  $\sigma_{||}$  könnte sehr wohl auch von der Gegenwart der eingelagerten MnSi-Platten abhängig sein. Die meisten Messungen an Einkristallen (ohne genaue Charakterisierung des Materials) weisen sowohl auf Anisotropie von  $\sigma$  als auch auf Anisotropie der thermischen Leitfähigkeit und der Thermokraft hin. Das gilt auch für die von *Levinson*<sup>6</sup> untersuchten Proben, bei welchen die Anwesenheit der MnSi-Platten mikroskopisch zweifelsfrei beobachtet wurde. Diese Heterogenität ist schon früher von russischen Autoren beschrieben worden<sup>10</sup>.

Bei dieser Lage schien eine weitere Messung der elektrischen Leitfähigkeit an einem möglichst gut charakterisierten Objekt von Interesse. Ausgewählt wurde ein Einkristall  $Mn_{27}Si_{47}$ , dessen Struktur vor einiger Zeit ermittelt wurde<sup>11</sup>. Die verschiedenen im Bereich von 60,3 bis 63,5 At% Si auftretenden Superstrukturen sind inzwischen auch durch Elektronenbeugung nachgewiesen worden<sup>12</sup>. Es sei mit Nachdruck betont, daß die Vervielfachung der Untereinheit ( $n$ ) aus *Weissenberg*-Aufnahmen mittels statistischer Auswertung der  $\sin^2\theta$ -Werte ermittelt werden muß.

Die Ausgangsmaterialien hatten einen Reinheitsgrad von 99,5%, die Zusammensetzung war 63,5 At% Si, Rest Mangan. Die Einkristalle, nach dem *Czochralski*-Verfahren hergestellt<sup>13</sup>, wurden mittels einer Drahtsäge in Quader von  $5 \times 1 \times 1$  mm<sup>3</sup> geschnitten. Nach deren Ätzung mit CP 4\* erfolgte die Kontaktierung mit reinem Indium. Der Kontaktwiderstand liegt in der Größenordnung von 1  $\Omega$ , ist aber für Hall- und Potentialsondenmessungen durchaus geeignet. Pulveraufnahmen aus derartigem Einkristall-Material zeigten weder die Anwesenheit von freiem Silicium noch von der Phase MnSi an, doch ist diese Prüfung als Homogenitätskriterium

\* CP 4 (5 HNO<sub>3</sub>, 3 HF, 3 CH<sub>3</sub>COOH).

nicht empfindlich genug. Eine metallographische Untersuchung (Ätzung mit 50proz. HF, polarisiertes Licht) ergab zumindest einen Hinweis für das Bestehen einer Heterogenität. Es sind vereinzelte, sehr dünne etwa plattenförmige Einlagerungen der MnSi-Phase zu erkennen, wie sie in verschiedenen Arbeiten aufgezeigt wurden<sup>6, 10</sup>. Der Anteil an MnSi in der Einkristall-Probe ist aber sehr klein und läßt sich auch bei 360facher Vergrößerung nicht überzeugend wiedergeben (Abb. 1). Vor allem ist in diesem Material von zusammenhängenden Platten nichts zu sehen, wenn auch wieder eine mäßige Ausrichtung in der (001)-Ebene des  $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ -Kristalls zu bestehen scheint.

In Abb. 2 ist die Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur im Bereich zwischen 77 und 360 °K dargestellt. Der Verlauf ist für die Fremdatom-Leitfähigkeit intensiv gedoppter Halbleiter charakteristisch. Die gemessenen Werte stehen mit den Ergebnissen anderer Autoren — soweit vergleichbar — in genügender Übereinstimmung; nach den neuen Messungen ist aber die Anisotropie der Leitfähigkeit etwas geringer. Dabei ist der zwar schwache, aber mögliche Einfluß von MnSi nicht berücksichtigt. Die Anisotropie der  $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$ - und vermutlich auch der Nachbarphasen  $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$  ist offensichtlich nicht so ausgeprägt, wie man es nach der Kristallstruktur erwarten würde. Allerdings verstärkt sich die Anisotropie deutlich nach tiefen Temperaturen zu. Die eingetragenen Meßwerte von *Korshunov* et al. beziehen sich auf eine Zusammensetzung von 63,5 At% Si, die formal  $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$  entspricht. Deren Werte für 64,2 At% Si liegen etwas tiefer; sie wurden nicht berücksichtigt, da solche Proben bereits heterogen sein dürften (Anwesenheit von Silicium). Die ebenfalls aufgenommenen Daten von *Nikitin* et al.<sup>14</sup> sind an Einkristallen  $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$  gemessen; es wird dabei keinerlei Richtungsabhängigkeit der gemessenen Leitfähigkeit erwähnt. Die Raumtemperatur-Werte verschiedener Autoren gelten nach Ansicht von *Levinson*<sup>6</sup> jeweils für  $\text{Mn}_n\text{Si}_{2n-m}$ -Proben, die etwas MnSi enthalten und deshalb Anisotropie vortäuschen. MnSi-freies Material sollte einen höheren thermoelektrischen Wirkungsgrad besitzen.

Auf Grund des *Seebeck*-Effektes wurde festgestellt, daß ein p-Typ vorliegt. Aus dem Betrag der Hallspannung (im Temperaturbereich zwischen 77 und 300 °K unter 1  $\mu\text{V}$ ) ergibt sich eine Ladungsträgerkonzentration von  $n > 2 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Dies steht ebenfalls in Übereinstimmung mit Literaturwerten<sup>15, 16</sup>. Danach sind für die effektive Masse eines Ladungsträgers aus dem Valenzband  $m_p = 10 m_0$  und eines Elektrons aus dem Leitfähigkeitsband  $m_n > 10^3 m_0$  anzunehmen ( $m_0 = \text{Ruhemasse des Elektrons}$ ).

Daraus läßt sich auf ein extrem schmales Leitfähigkeitsband schließen, was auch für Verbindungen mit Übergangsmetallen im Einklang mit der Erfahrung steht.

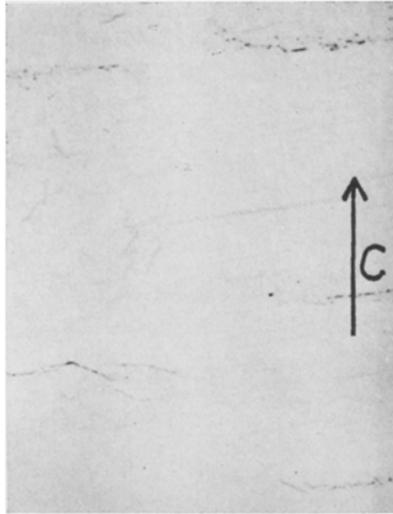


Abb. 1. Gefüge eines  $Mn_{27}Si_{47}$ -Einkristalles, 360fach

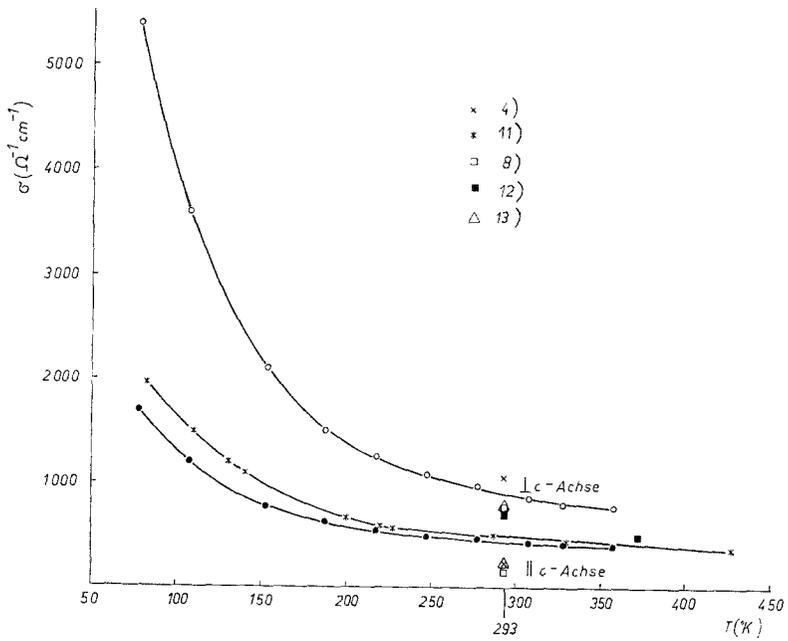


Abb. 2. Die elektrische Leitfähigkeit eines  $Mn_{27}Si_{47}$ -Einkristalles und verwandter  $Mn_nSi_{2n-m}$ -Proben

Die Leitfähigkeits-Messungen wurden am Ludwig-Boltzmann-Institut für Festkörperphysik, Wien, durchgeführt, wofür Herrn Prof. K. Seeger gedankt sei. Herrn Dr. W. Liederer danken wir für wertvolle experimentelle Hinweise.

### Literatur

- <sup>1</sup> Siehe *J. P. Suchet*: Crystal Chemistry and Semiconduction in Transition Metal and Binary Compounds. New York-London: Academic Press. 1971.
- <sup>2</sup> *H. Nowotny*, The Chemistry of Extended Defects in Non-metallic Solids (*LeRoy Eyring* und *M. O'Keeffe*, Hrsg.). Amsterdam-London: North-Holland Publ. 1970.
- <sup>3</sup> *I. Z. Radvoskii*, *F. A. Sidorenko* und *P. V. Gel'd*, Fiz. Met. Metalloved **19**, 514 (1965).
- <sup>4</sup> *V. A. Korshunov*, Izvest. Vyssh. Ucheb. Zaved. Fiz. **11**, 131 (1968).
- <sup>5</sup> *D. Shimoda* und *S. Asanabe*, J. Phys. Soc. Jap. **21**, 555 (1966).
- <sup>6</sup> *L. M. Levinson*, J. Solid State Chem. **6**, 126 (1973).
- <sup>7</sup> *H. Nowotny*, *H. Boller* und *G. Zwilling*, NBS, Special Publ. 364 (1972).
- <sup>8</sup> *H. Boller*, unveröffentlicht.
- <sup>9</sup> *K. O. Burger*, *A. Wittmann* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **93**, 9 (1962).
- <sup>10</sup> *L. D. Ivanova*, *N. Ch. Abrikosow*, *E. I. Elagina* und *W. D. Chostikova*, J. Neorgan. Mater. **5**, 1933 (1969).
- <sup>11</sup> *G. Zwilling* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **104**, 668 (1973).
- <sup>12</sup> *R. De Ridder* und *S. Amelinckx*, Mater. Res. Bull. **6**, 1223 (1971).
- <sup>13</sup> *G. Zwilling* und *H. Nowotny*, Mh. Chem. **102**, 672 (1971).
- <sup>14</sup> *E. N. Nikitin*, *V. I. Tarasov*, *A. A. Andreev* und *L. N. Shumilova*, Soviet Physics-Solid State **11**, 2757 (1970).
- <sup>15</sup> *V. A. Korshunov* und *P. V. Gel'd*, Fiz. Metal. Metalloved **11**, 945 (1961).
- <sup>16</sup> *B. K. Voronov*, *L. D. Dudkin* und *N. N. Trusova*, Sov. Fis. Crystallogr. **12**, 448 (1967).

*Prof. Dr. H. Nowotny*  
*Institut für Physikalische Chemie*  
*Universität Wien*  
*Währinger Straße 42*  
*A-1090 Wien*  
*Österreich*