

ХИМИЯ

УДК 54-165:546.86'87

ПРОЦЕССЫ ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЯ В ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ Bi-Sb

© 2003 г. Ю.М. Бондарев, Е.В. Бирючинский, Е.Г. Гончаров

Воронежский государственный университет

Исследованы особенности формирования разбавленных твердых растворов в системе Bi-Sb. Выяснена роль собственных точечных дефектов компонента - растворителя (висмута) в процессах, приводящих к появлению экстремумов на изотермах свойств. Определена энтальпия образования вакансии в кристалле висмута.

Предложена модель, объясняющая появление экстремумов на кривых состав-свойство твердых растворов взаимодействием примесных атомов с вакансиями матрицы (висмута).

ВВЕДЕНИЕ

Все возрастающий интерес к материалам с заданными свойствами в качестве базовых для функциональной электроники стимулирует изучение процессов дефектообразования в твердых телах, как в теоретическом, так и экспериментальном плане [1-4].

Дефектообразованию в полуметаллах (As, Sb, Bi) до настоящего времени не уделялось большого внимания, тем более в тонкопленочном состоянии. Между тем эта проблема имеет как научный, так и прикладной аспект, т.к. дает возможность более глубоко понять кристаллохимическую природу этого во многом противоречивого содружества элементов.

Создание термоэлектрических материалов в виде пленок выдвигает перед экспериментаторами проблемы, связанные с воспроизведением свойств массивных образцов в тонких пленках. Свойства пленок могут существенно отличаться от свойств макрообразца, причем структура тонких пленок зависит как от условий их получения (например, термообработки), так и от толщины получаемой пленки.

Исходя из анализа кристаллических и электрофизических свойств висмута, следует ожидать своеобразия процесса дефектообразования в этом веществе. Планируя постановку эксперимента, следует учитывать особенности электрофизических свойств висмута по сравнению с обычными металлами (Cu, Al, Au и др.): рост числа носителей заряда с температурой, равенство концентраций электронов и дырок, относительно небольшое число носителей заряда и др. [5]. Можно ожидать влияния этих особенностей на результаты “закалочных” экспериментов на массивных и пленочных образцах висмута.

Целью настоящей работы, было исследование особенностей формирования разбавленных твердых растворов в системе Bi-Sb, и выяснение роли собственных точечных дефектов компонента - растворителя (висмута) в процессах, приводящих к появлению экстремумов на изотермах свойств. Данная система, кроме теоретического интереса, привлекает внимание перспективностью сплавов $Bi_{1-x}Sb_x$ для практического изготовления твердотельного охладителя [6-9].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследование особенностей формирования разбавленных твердых растворов в системе Bi-Sb, проводили на тонкопленочных образцах. Тонкопленочные образцы получали методом термического испарения компонентов на установке ВУП-5. Методика получения пленок $Bi_{1-x}Sb_x$, приведена в работе [3].

Простым и достаточно чувствительным способом определения концентрации примесей и неоднородностей их распределения является измерение электрофизических свойств продуктов легирования. В нашей работе в качестве экспресс-анализа, позволяющего косвенно оценивать изменение состава получаемых пленок, использовалось измерение их удельного электросопротивления (ρ), значение которого при данной температуре пропорционально равновесной концентрации носителей заряда. Кроме того, состав пленок определяли методом взвешивания, по фактическому привесу компонентов при синтезе.

На первом этапе нами экспериментально, на примере пленки состава $Bi_{0,97}Sb_{0,03}$, было оптимизировано время, необходимое для достижения равновесного состояния при максимально достижимой температуре твердофазного отжига (в нашем случае -

493 °К). Из графика (рис.1), видно, что увеличение времени отжига выше 120 минут не приводит к изменению значений ρ пленки. Исходя из этого, в дальнейшем, все синтезируемые тонкопленочные образцы $Bi_{1-x}Sb_x$ отжигались при температуре 493 °К в течение 150 минут. Значения ρ пленок твердых растворов Bi-Sb (со стороны висмута), полученных в ходе эксперимента, представлены на рисунке 2.

На втором этапе для выяснения роли собственных точечных дефектов компонента - растворителя (висмута) в процессах, приводящих к появлению экстремумов на изотермах свойств, было проведено исследование влияния термообработки на свойства чистого висмута, как в пленочном, так и в объемном виде.

Тонкопленочные образцы подвергали отжигу при различных температурах с помощью ИК-излучения галогенных ламп в условиях высокого вакуума ($1,33 \cdot 10^{-3}$ Па) внутри рабочего объема установки ВУП-5. В силу конструктивных особенностей установки, на данном этапе специального закаливания высокотемпературного состояния пленок не проводили, образцы охлаждались в вакууме естественным образом, после выключения питания ламп.

Объемный же образец (прямоугольный параллелепипед поликристаллического висмута марки

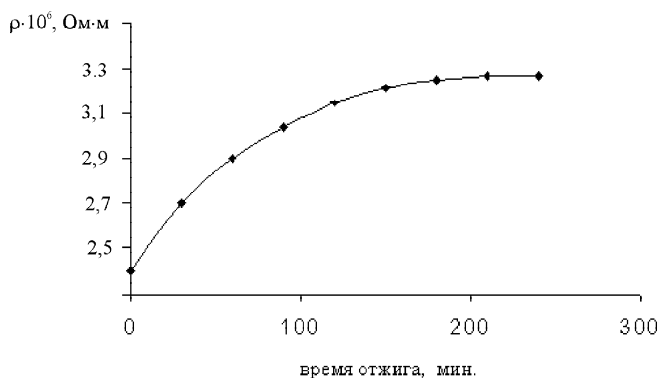


Рис. 1. Влияние времени отжига (Тотж.= 493 К) на величину удельного сопротивления тонкопленочного образца $Bi_{0,97}Sb_{0,03}$

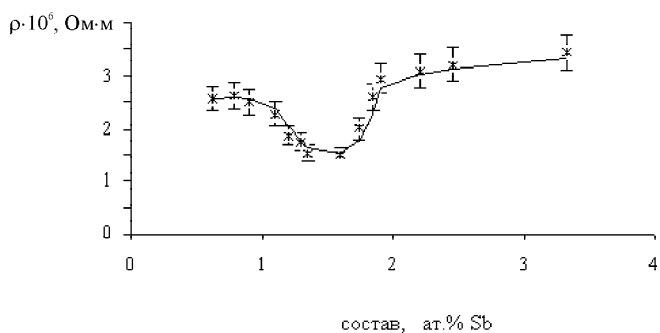


Рис. 2. Концентрационная зависимость ρ тонкопленочных образцов $Bi_{1-x}Sb_x$

Ви-0000, размером 4х6х20 мм), запаивался в кварцевой ампуле, вакуумированной до $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па и подвергался отжигу в вертикальной однозонной печи, температура в которой поддерживалась с точностью ± 1 °К. После отжига при фиксированных температурах, образец подвергали закаливанию, сбрасывая ампулу в смесь воды и тающего льда. Значения удельного сопротивления тонкопленочного и объемного образцов чистого висмута, термообработанных при различных температурах, приведены в таблицах 1-2.

Таблица 1

Зависимость удельного сопротивления пленок висмута от температуры отжига

Температура отжига, К	$\rho \cdot 10^6, \text{ Ом}\cdot\text{м}$
473	5,864
423	5,751
373	5,643
343	5,594
293	5,471

Таблица 2

Зависимость удельного сопротивления пленок висмута от температуры отжига

Температура отжига, К	$\rho \cdot 10^6, \text{ Ом}\cdot\text{м}$
523	2,456
473	2,238
423	1,885
373	1,586
343	1,423
293	1,068

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Необходимо отметить, что висмут, в соответствии со своими специфическими свойствами, занимает особое место среди других кристаллических веществ. С одной стороны, висмут имеет положительный температурный коэффициент сопротивления $\partial \rho / \partial T$, что характеризует его как типичный металл. С повышением температуры сопротивление висмута увеличивается практически линейно (только при низких температурах, когда доминирующим механизмом становится рассеяние на примесях, зависимость становится нелинейной). В диапазоне 13-20°К сопротивление висмута изменяется пропорционально T^2 , а соотношение $\rho_{298\text{K}} / \rho_{1,2\text{K}} \approx 400$. Однако в отличие от типичных металлов число носителей в висмуте увеличивается с ростом температуры (благодаря термическому возбуждению электроны переходят в зону проводимости). Число носителей изменяется от $0,46 \cdot 10^{24}$ (80°К) до $2,2 \cdot 10^{24}$ (273°К), причем в

широкой температурной области концентрация носителей $n \sim T^{3/2}$. Учитывая эти особенности свойств висмута и его аналога - сурьмы, анализ полученных экспериментальных результатов можно провести следующим образом.

Возможно предположить, что основной причиной образования экстремумов на кривых состав-свойство является взаимодействие примесных атомов сурьмы с точечными дефектами матрицы (висмута), приводящее к процессу кластерообразования в решетке основного компонента. При этом создаются условия для упорядочения кристаллической структуры, следствием чего является уменьшение удельного сопротивления, из-за снижения уровня рассеяния носителей заряда.

Обнаруженные экстремумы свойств, как и в работах [2-4], проявляются только в разбавленных твердых растворах, когда концентрации вакансий и примесных атомов сопоставимы. При переходе к более высоким концентрациям примеси наблюдается образование статистически неупорядоченного твердого раствора замещения с обычной зависимостью свойств от состава примеси.

Одной из задач настоящей работы было количественное сопоставление концентрационной области появления аномалий в системе Bi-Sb (рис.2) и концентрации собственных точечных дефектов в основном компоненте системы - висмуте.

Результаты эксперимента по исследованию температурной зависимости удельного сопротивления чистого висмута позволяют определить энтальпию образования вакансий. Учитывая вышесказанное об особом месте висмута среди других кристаллических веществ, воспользуемся общепринятой методикой определения энтальпии образования вакансий в металлах по измерению удельного сопротивления.

Вследствие относительно небольшой концентрации дефектов, обычно предполагают подчинение их закону Генри (аддитивность относительно концентрации). Считая, что образование одной вакансии увеличивает удельное сопротивление на ρ_v , то общее сопротивление будет определяться формулой

$$\rho = \rho_0 + n_v \cdot \rho_v,$$

где ρ_0 – сопротивление бездефектного кристалла (обычно эту величину приравнивают к сопротивлению образца при очень низких температурах), n_v – число вакансий.

Следовательно,

$$n_v = (\rho - \rho_0) / \rho_v = \Delta\rho / \rho_v. \quad (1)$$

Т.к. число вакансий пропорционально мольной доле вакансий X_v , можно записать

$$a \cdot X_v = \Delta\rho, \quad (2)$$

где «а» – константа. Отсюда появляется зависимость X_v от температуры при закалочном эксперименте, т.е. когда образец выдерживается при высокой температуре до установления равновесия, а затем сбрасывается в охлаждающую жидкость. При этом вакансии “замораживаются” и значение удельного сопротивления закаленного образца можно отнести к зафиксированной концентрации дефектов. При этом следует учитывать возможную потерю определенной части дефектов за счет недостаточной скорости охлаждения, возможным стоком вакансий на дислокациях и поверхностях кристалла.

Используя уравнение для концентрации дефектов, $X_v = n/N = \exp(\Delta S_v/k) \cdot \exp(-\Delta H_v/kT)$, (3)

где N – число узлов в кристаллической решетке, и дифференцируя это уравнение, получим:

$$\partial \ln(aX_v) / \partial (1/T) = -\Delta H_v/k = \partial \ln(\Delta\rho) / \partial (1/T). \quad (4)$$

Отсюда можно определить энтальпию образования вакансий по зависимости

$$\ln \Delta\rho = f(1/T),$$

в которой тангенс угла наклона прямой равен $-\Delta H_v/k$.

Для определения концентрации вакансий необходимо знать величину «а» в соотношении (2). Оценка n_v проводилась нами в первом приближении, т.е. без учета энтропийного члена, приравнивая $\exp(\Delta S_v/k) = 1$ (для справки: величина энтропийного члена для германия равна 13,5, а для теллура – 23).

Из температурной зависимости $\Delta\rho$ (рис.3), была определена энтальпия образования вакансии в кристалле висмута (ΔH_v). Ее величина составила $\sim 0,127$ эВ и на этой основе была рассчитана концентрация вакансий, которая при $T=293$ °К оказалась равной $6,47 \cdot 10^{-3}$ мольн. д. (0,65 ат.%), а при $T=373$ °К равна $1,91 \cdot 10^{-2}$ мольн. д. (1,91 ат.%).

Проведенные “закалочные” эксперименты на пленках висмута дают основание считать экспериментально определенную величину ΔH_v достаточно достоверной. Она оказалась равной 0,133 эВ, что хорошо коррелирует с результатами, полученными для массивных образцов. Рассчитанные

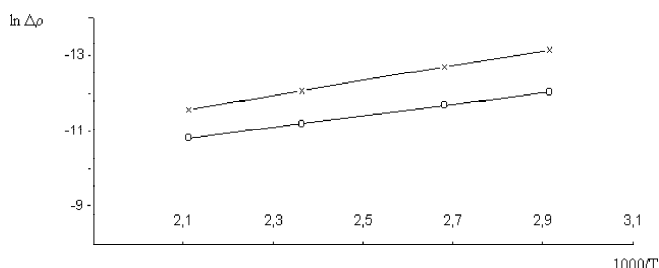


Рис. 3. Логарифмическая зависимость $\Delta\rho$ чистого висмута от температуры отжига:

- - для массивного образца,
- × - для пленочного образца

концентрации вакансий для пленок висмута оказались равные $5 \cdot 10^{-3}$ мольн. д. (0,5 ат.%) и $1,58 \cdot 10^{-2}$ мольн. д. (1,58 ат.%) соответственно при температуре 293 °К и 373 °К.

Сравнивая эти экспериментальные результаты с концентрационной областью появления «аномалии» на зависимости удельного сопротивления твердых растворов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$ от состава (рис.2), легко видеть, что по порядку величины концентрации в обоих случаях совпадают. Это является одним из доказательств принятой модели образования аномальных экстремумов на кривых состав-свойство твердых растворов, основанной на взаимодействии примесных атомов с вакансиями матрицы (висмута).

ВЫВОДЫ

1. Концентрационная область появления аномалий в системе Bi-Sb соизмерима с концентрацией собственных точечных дефектов в основном компоненте системы – висмуте.

2. Определена энтальпия образования вакансии (ΔH_V) и рассчитаны концентрации вакансий в кристалле и в пленке висмута.

Проведенные эксперименты дают основание считать экспериментально определенную величину ΔH_V для пленок достаточно достоверной, хорошо коррелирующую с результатами, полученными для массивных образцов.

3. Предложена модель образования аномальных экстремумов на кривых состав-свойство твердых растворов, основанная на взаимодействии примесных атомов с вакансиями матрицы (висмута).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия. 1984. 256 с.

2. Бондарев Ю.М. Получение и некоторые свойства твердых растворов системы сурьма-висмут вблизи чистой сурьмы // Ж. Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. 2000. № 6. С.64-67.

3. Гончаров Е.Г., Бондарев Ю.М., Семенова Г.В., Казьмин Д.А. Твердые растворы системы сурьма-висмут вблизи чистой сурьмы // Ж. Конденсированные среды и межфазные границы. Воронеж. Грани. 2001. Т.3. № 3. С.307-311.

4. Гончаров Е.Г., Бондарев Ю.М., Ховив А.М. Твердые растворы системы сурьма-висмут вблизи чистой сурьмы // Тезисы Всероссийской научной конференции «Физика полупроводников и полуметаллов (ФПП-2002)». СПб. 2002.

5. Угай Я.А., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Лазарев В.Б. Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом. М.: Наука. 1989. 233 с.

6. Yim W.M., Dismukes J.P. Growth of homogenous Bi-Sb alloy single crystals // J. Phys. and Chem. Solids. 1967. Vol.28. № 1. P.187-196.

7. Осипов Э.В. Работа гальваномагнитного охладителя ниже 77 К // Электрон. техника: Криоген. электроника. 1969. № 2. С.83-84.

8. Yim W.M., Amith A. Bi-Sb alloys for magnetothermoelectric and thermomagnetic cooling // Solid-State Electron. 1972. Vol.15. № 10. P.1141-1165.

9. Буймистр Б.С., Чебан А.Г. Магнитотермоэлектрическое охлаждение ниже температуры жидкого азота // Физика сложных полупроводниковых соединений. Кишинев: Штиинца. 1979. С.5-24.