

ЭКСТРЕМУМЫ СВОЙСТВ В СИСТЕМЕ ВИСМУТ–СУРЬМА

© 2004 г. Ю.М. Бондарев, Е.Г. Гончаров, И.В. Миллер

Воронежский государственный университет

Уточнена концентрационная область появления аномалий в системе Bi-Sb вблизи чистого висмута и показана корреляция свойств в области аномалий для монокристаллических и пленочных образцов.

Рассчитанная концентрационная зависимость доминирующих дефектов свидетельствует о вакансионном характере процесса дефектообразования.

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

ВВЕДЕНИЕ

Практическое значение сплавов системы Bi – Sb не вызывает сомнений [1, 2]. Один из аспектов применения сплавов основан на уникальных термо- и гальваномангнитных свойствах этих сплавов, на основе которых изготавливают твердотельные охладители [3].

С научной точки зрения представляет особый интерес появление в “металлической” системе Bi–Sb области концентраций с полупроводниковой проводимостью, что является довольно редким случаем в области физико-химического анализа.

Представляет интерес выяснение вопроса о существовании подобных “аномальных” областей на участках, близких к чистым компонентам. Ранее было показано [4-6], что в области разбавленных твердых растворов вблизи чистой сурьмы существуют сплавы, обладающие экстремальными физико-химическими и электрофизическими свойствами.

Продолжая работы по исследованию свойств системы висмут-сурьма, в настоящей работе была поставлена цель исследовать область твердых растворов вблизи ординаты висмута для выяснения причин появления подобных аномалий. Известно, что в системах с разным типом химической связи часто обнаруживаются эффекты скачков свойств, что объясняется с разных позиций, но основной причиной данного явления признаётся доминирующее влияние на свойства сплавов взаимодействия собственных точечных дефектов основного компонента с примесными атомами [7, 8].

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Одной из целей настоящего исследования было сравнение свойств системы Bi–Sb, приготовленных в виде объемных монокристаллов и в пленочном виде.

Для этого первоначально был выращен монокристалл переменного состава с исходным содержанием сурьмы 0,8 мольн. %. Начальный выбор концентрационного интервала основывался на том, что проявление аномальных свойств твердых растворов данной системы (в пленочном виде) было обнаружено [9] в интервале концентраций до ~ 5 мольн. % примеси.

В работе для получения монокристалла переменного состава использовался метод зонной плавки. При этом исходная концентрация загружаемой шихты ($C_0=0,8$ мольн. %) выбиралась с учетом того, чтобы состав концентрационной области 1-4 мольн. % соответствовал достаточно линейному участку теоретического распределения примеси в образце. Расчет распределения примеси вдоль монокристалла проводили по уравнению:

$$C_x = C_0 \cdot [1 - (1 - k_{Sb}) \cdot \exp(-k_{Sb} \cdot x/l)] \quad (1)$$

Теоретическое распределение примеси (сурьмы) вдоль длины монокристалла после одного прохода зоны, приведено на рис. 1 (для случая: $C_0 = 0,8$ мольн. % Sb, $k_{Sb} = 4$).

При выращивании монокристаллов использовались: висмут и сурьма марок ВИ-0000 (ГОСТ 28-75) и Су-000 (ГОСТ 1089-82) соответственно. Оба исходных компонента представляли собой поликристаллические слитки без внесенных посторонних примесей (нелегированные), что особенно важно при анализе результатов измерения свойств образцов.

Точность взятия навески исходных компонентов составляла $\pm 5 \cdot 10^{-8}$ кг при общей массе монокристалла – $4 \cdot 10^{-2}$ кг. Шихту загружали в кварцевую лодочку, которую помещали в ампулу и вакуумировали до остаточного давления $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па. Синтез монокристалла осуществляли в два этапа. Сначала плавил шихту при температуре 723 К и после выдержки в течении 30 мин. охлаждали вместе

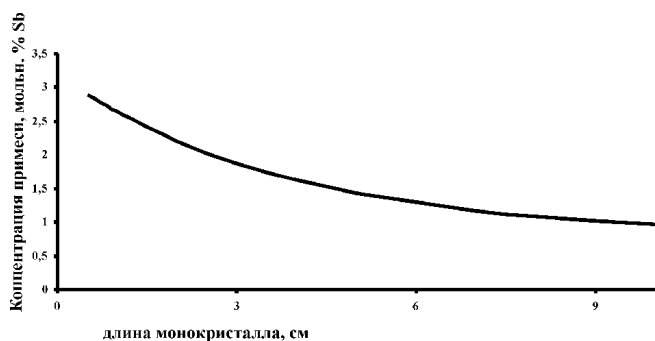


Рис. 1. Теоретическое распределение примеси вдоль длины монокристалла после одного прохода зоны (для $C_0=0,8$ мольн. % Sb).

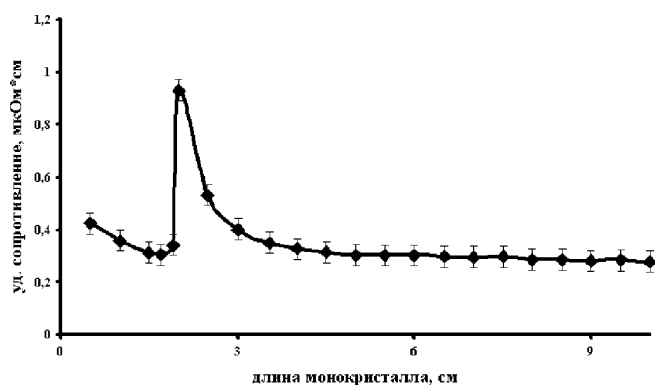


Рис. 2. Изменение удельного сопротивления вдоль длины монокристалла $Bi_{0,992}Sb_{0,008}$ после одного прохода зоны.

спечью. На втором этапе осуществляли выращивание монокристалла методом зонной перекристаллизации. Температура в зоне составляла 623 ± 1 К, а скорость перемещения зоны – 8 мм/ч. Выращенный монокристалл подвергали обработке для удаления поверхностного слоя с дефектной структурой и создания плоскопараллельных граней. Для этого образец шлифовали наждачной бумагой и травили в растворе разбавленной азотной кислоты.

После синтеза, вдоль оси роста монокристалла четырехзондовым методом (зонды располагались перпендикулярно направлению роста), измеряли распределение ρ . Удельное сопротивление вычисляли как среднееарифметическое значений, полученных при нескольких измерениях, различающихся величиной силы тока. Погрешность измерений удельного сопротивления составляла 10%. Результаты измерений приведены на рис.2. Общая тенденция изменения удельного сопротивления по длине монокристалла находится в полном соответствии с характером кристаллизационного процесса, при котором избыток сурьмы остается в начале слитка ($k_{Sb} > 1$). На приводимом графике обнаружена область экстремума (max) удельного сопротивления.

Сопоставление области проявления экстремума с теоретическим распределением сурьмы вдоль монокристалла, позволило оценить область концентраций, которая простирается от 1 до 3 мольн. % сурьмы. Причем из графика видно, что в концентрационной области где обнаруживается экстремум удельного сопротивления, значение ρ_{max} превышает ~ в пять раз удельное сопротивление близлежащих составов.

Измерение других свойств (термо-эдс, плотность, микротвердость) методом сканирования монокристалла практически неосуществимо, поэтому впоследствии выращенный монокристалл разрезался перпендикулярно оси роста на отдельные пластины толщиной ~ 1,2-1,5 мм, на которых и проводили измерения.

На рис.3-5 приведены результаты измерения концентрационных зависимостей термо-эдс, плотности, микротвердости, где также фиксируется появление экстремумов свойств в той же концентрационной области. Следует обратить внимание на величину экстремума свойства, которая характеризует глубину структурного превращения в твердом растворе и лежит далеко за пределами ошибки измерения. Особенно ярко явление структурного преобразования проявляется на изотерме удельного сопротивления. В чрезвычайно

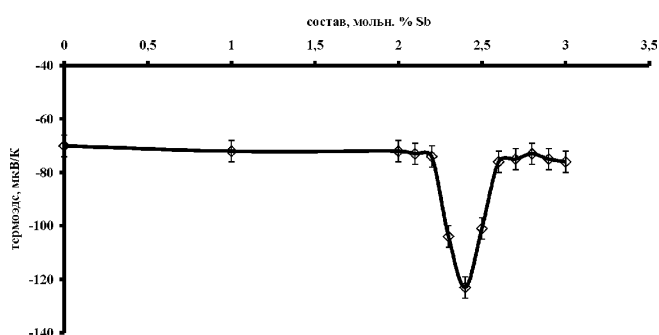


Рис. 3. Концентрационная зависимость термо-эдс твердых растворов Bi-Sb.



Рис. 4. Концентрационная зависимость плотности твердых растворов Bi-Sb.

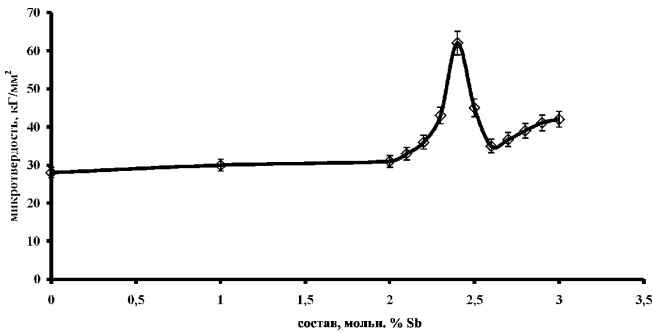


Рис. 5. Концентрационная зависимость микротвердости твердых растворов Bi-Sb.

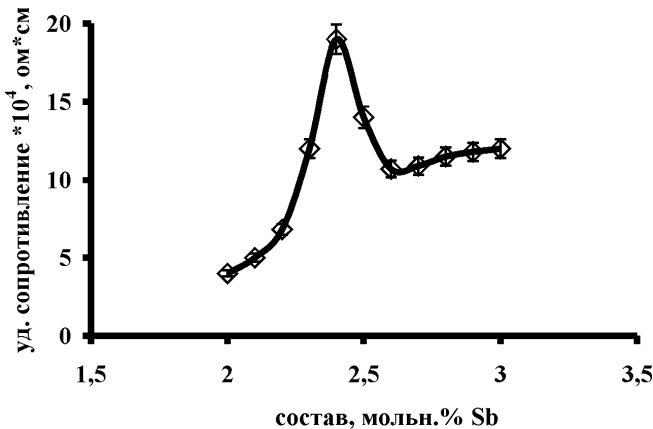


Рис. 6. Концентрационная зависимость ρ тонкопленочных образцов твердых растворов Bi-Sb.

узком концентрационном интервале ($\sim 0,2$ молн. % Sb) наблюдается резкий "выброс" удельного сопротивления, что позволяет предположить о резонансном характере наблюдаемого явления.

На втором этапе исследований проводился синтез пленочных образцов системы Bi-Sb в том же интервале составов с шагом 0,1 молн. %. Был использован метод послойного термического напыления компонентов с последующим гомогенизирующим отжигом. Все тонкопленочные образцы твердых растворов были получены на вакуумной установке ВУП-5 по методике приведенной в работе [5]. В рабочем объеме установки поддерживался вакуум $1,3 \cdot 10^{-2}$ Па. Толщина получаемых пленок составляла 1,0-1,5 мкм.

Особая роль в таких работах должна отводиться контролю химического состава получаемых пленок, т.к. интервал концентраций между составами пленок ("шаг" изменения составов) составлял в интересующей нас области всего 0,1 молн. %. Учитывая достаточную толщину пленки (1-1,5 мкм), был выбран метод взвешивания, при котором состав пленки рассчитывается по фактическому привесу на подложку каждого компонента. Это позволяло достаточно уверенно контролировать валовый

состав получаемых пленок в системе Bi-Sb. Затем на пленках измеряли их удельное сопротивление (рис.6). Концентрационная зависимость ρ пленок помогла уточнить область появления аномалий в системе Bi-Sb со стороны висмута, как оказалось она лежит в диапазоне 2,2-2,6 молн. % Sb.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Проведенные измерения удельного сопротивления пленочных образцов системы Bi-Sb в зависимости от концентрации сурьмы (рис.6) полностью подтвердили предположение об одинаковом характере процессов, протекающих в пленочных и макро-образцах.

Полученные результаты подтвердили сделанное априори предположение об определяющей роли собственных точечных дефектов матрицы (висмута) в формировании разбавленного твердого раствора Bi-Sb вблизи чистого висмута.

С использованием литературных данных о концентрационной зависимости постоянной решетки в данной области концентрации была рассчитана разность концентраций 2-х типов собственных дефектов (замещения с образованием вакансий в решетке висмута и внедрения примесных атомов в междоузлия матрицы). При расчете рассматривали решетку висмута как искаженную кубическую, что позволило применить в первом приближении формулу [7]

$$\Delta N = \Delta d \cdot N_0 \cdot M^{-1} + 3 \Delta c \cdot N_0 \cdot d \cdot c^{-1} \cdot M^{-1} - C_{пр} \cdot (M_{пр} - M) \cdot M^{-1} \quad (2),$$

где $C_{пр}$ – концентрация введенной примеси, $M_{пр}$ и M – молярные массы примеси и исходного вещества, Δd и Δc – изменение плотности и параметра решетки исходного вещества, обусловленное введением примеси.

По результатам расчета построили график изменения разностной концентрации дефектов от состава (рис.7), который свидетельствует о вакансионном механизме процессов формирования твердых растворов на основе висмута.

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе для системы Sb-Bi со стороны

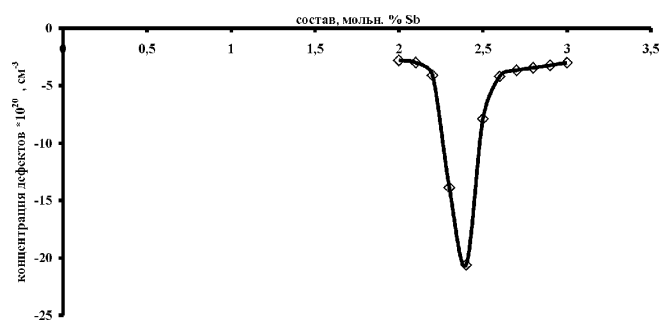


Рис. 7. Изменение разностной концентрации дефектов в твердых растворах Bi-Sb.

висмута полезно сопоставить с данными со стороны сурьмы [4-6]. Так, в твердых растворах на основе сурьмы удельное сопротивление экстремально увеличивается при составе ~ 1 , мольн. % Bi; также в этом диапазоне составов растет термо-эдс и микротвердость. При этом ΔN переходит в отрицательную область, что свидетельствует о вакансионном характере процесса.

В твердых растворах со стороны висмута в области $\sim 2,3-2,5$ мольн. % Sb удельное сопротивление также резко увеличивается, вместе с ним растет термо-эдс и микротвердость. Значение ΔN экстремально растет в отрицательной области. В обоих случаях (основа – Bi и основа – Sb) плотность “экстремальных” сплавов падает.

Сопоставление экспериментальных результатов позволяет сделать определенные выводы о механизме структурных превращений в обеих частях системы Bi-Sb. Появление “чужих” атомов примеси при образовании разбавленного твердого раствора приводит к деформационным напряжениям, причем легирование сурьмы висмутом, имеющим больший атомный радиус, более резко сказывается на процессе дефектообразования, чем в случае легирования висмута сурьмой, создающей меньшие деформационные явления. Этим можно объяснить различный концентрационный интервал появления экстремумов на изотермах свойств: при легировании сурьмы висмутом деформационный эффект, связанный с процессом стимулирования роста концентраций вакансий проявляется уже при $\sim 1,5$ мольн. % Bi, а в случае легирования сурьмой висмута накопление вакансий происходит менее интенсивно и их концентрация становится соизмеримой с концентрацией примеси в области $\sim 2,4$ мольн. % Sb.

В обоих случаях легирование основного компонента приводит к резонансному скачку удельного сопротивления. Этот факт можно интерпретировать как квазихимическое взаимодействие атомов примеси с накопленными вакансиями. При этом продукты этого взаимодействия (комплексы примесь – вакансия, кластеры и т.п.) вызывают перестройку структуры твердого раствора, приводящую к росту рассеяния носителей тока (увеличение ρ) и уменьшению плотности образцов. Отсюда можно предположить, что образовавшиеся комплексы располагаются в решетке матрицы неупорядоченным образом, вызывая вышеупомянутые эффекты.

Перестройка структуры также приводит к некоторому увеличению значений термо-эдс и микротвердости. Последнее можно объяснить деформационными явлениями при образовании комплексов.

Расчетная зависимость “ ρ от состава (рис.7) также свидетельствует о вакансионном характере процесса (образование экстремумов на изотермах свойств соответствует максимальному значению “ ρ в отрицательной области).

При переходе уровня легирования через определенный предел условия взаимодействия атомов примеси с вакансиями исчезают, т.к. концентрация примесных атомов становится несоизмеримой с концентрацией вакансий и изотермы свойств приобретают обычный вид, характерный для концентрированных твердых растворов.

Полученная в настоящей работе экспериментальная зависимость плотности от состава подтверждает вакансионный механизм формирования разбавленного твердого раствора Bi-Sb. Действительно, образующиеся комплексы вакансия – примесь и их статистически неупорядоченное расположение в кристалле приводит к уменьшению плотности образца.

Данная рабочая гипотеза несомненно требует более тщательного экспериментального подтверждения. Предполагается в дальнейшем получить дополнительную информацию с помощью электронно-микроскопических исследований, особенно при использовании методик “на просвет” [10]. Изучение характера получаемого при этом дифракционного контраста позволит сделать достаточно надежные заключения о природе и концентрации наблюдаемых дефектов, а также о кристаллографических особенностях их распределения в исследуемых образцах.

ВЫВОДЫ

1. Уточнена концентрационная область появления аномалий в системе Bi-Sb вблизи чистого висмута, которая составляет 2,3-2,5 мольн. % Sb.
2. Показана корреляция свойств в области аномалий для монокристаллических и пленочных образцов.
3. Рассчитанная концентрация доминирующих дефектов ΔN от состава свидетельствует о вакансионном характере процесса дефектообразования.
4. Предложена рабочая гипотеза образования аномальных экстремумов на кривых состав-свойство твердых растворов, основанная на взаимодействии примесных атомов с вакансиями матрицы (висмута).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Yim W.M., Amith A.* Bi-Sb alloys for magnetothermoelectric and thermomagnetic cooling // *Solid-State Electron.* 1972. Vol.15. № 10. P.1141-1165.
2. *Земсков В.С., Белая А.Д., Борodin П.Г.*

Термоэлектрические и магнитоэлектрические добротности висмута и твердых растворов системы Bi-Sb // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1982. Т.18. № 7. С.1154-1157.

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

4. *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.

5. *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.

6. *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.

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

8. *Свелин Ф.А.* Термодинамика твердого состояния. М.: Металлургия. 1968. 316 с.

9. *Бондарев Ю.М., Бирючинский Е.В., Е.Г. Гончаров.* Процессы дефектообразования в твердых растворах Bi-Sb // Ж. Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. Воронеж. 2003. N 1. С.5-8.

10. *Метфессель С.* Тонкие пленки, их изготовление и измерение. М.-Л.: Госэнергоиздат. 1963. 272 с.