

УДК 54-165:546.56'47

## ФОРМИРОВАНИЕ РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ Cu-Zn

© 2005 г. Ю.М. Бондарев, Е.Г. Гончаров, А.П. Левенец, Л.И. Соколов

*Воронежский государственный университет*

В системе медь-цинк методом измерения концентрационной зависимости электрофизических параметров образцов системы зафиксирована область твердых растворов (2-4 мольн. % Zn) с экстремальным изменением свойств.

Проведенные измерения постоянной решетки, позволили рассчитать разность концентраций собственных точечных дефектов в образцах и предложить механизм формирования твердого раствора в этой концентрационной области.

### ВВЕДЕНИЕ

Свойства непрерывных твердых растворов в металлических системах обычно отображаются параболой, выпуклость которой направлена к оси абсцисс, или в противоположном направлении. Последние исследования [1, 2] показали, что данная закономерность не учитывает процессы, проявляющиеся при формировании твердого раствора вблизи чистых компонентов, когда концентрация примеси составляет не более 1-2-х мольн. %. С учетом этого фактора изотермы свойств таких систем приобретают более сложный характер: на их параболической зависимости появляются экстремумы вблизи ординат чистых компонентов. Природа этого явления в настоящее время еще не окончательно выяснена. Однако достоверно можно утверждать, что при небольших концентрациях примеси определенную роль в формировании твердого раствора играют точечные дефекты основного компонента системы. Механизм их взаимодействия с атомами примеси может быть различным в зависимости от типа химической связи компонентов системы, соотношения атомных размеров и других факторов.

Данная работа продолжает исследования твердых растворов на основе меди [3]. Представляет интерес изучение процесса легирования меди примесью как с меньшим (никель), так и с большим атомным радиусом по отношению к исходной матрице. В качестве такой примеси был выбран цинк, что, кроме теоретического интереса, позволяло более полно оценить практическое использование латуней.

Поэтому целью настоящей работы являлось изучение некоторых свойств сплавов системы Cu-Zn вблизи ординаты чистой меди для получения информации об участии точечных дефектов основного ком-

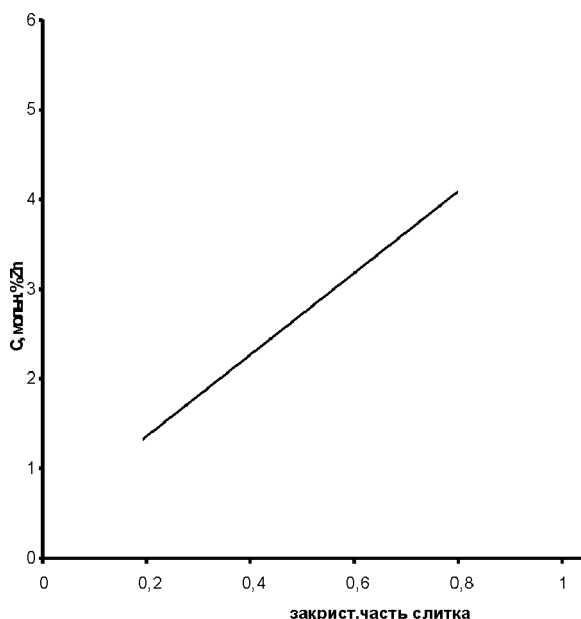
понента (меди) в формировании разбавленных твердых растворов на его основе.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

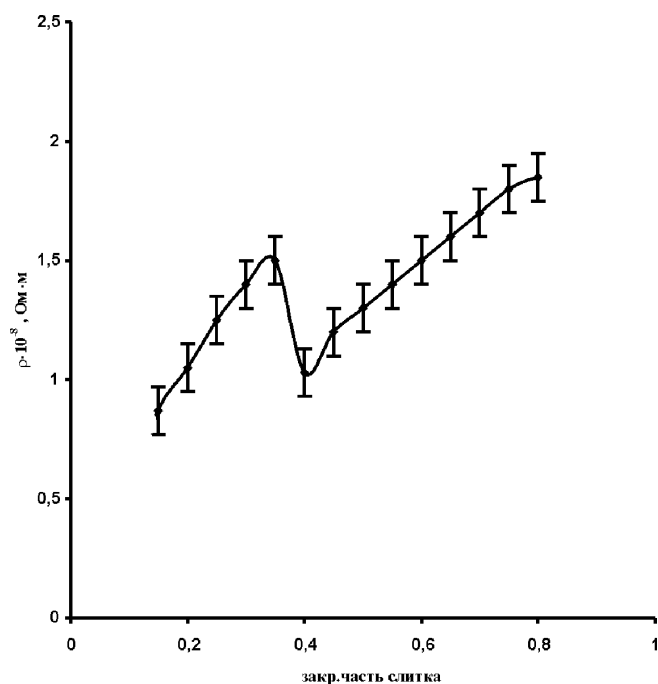
Поиск аномальной области твердых растворов в системе Cu-Zn был проведен по апробированной в предыдущих работах [3, 4] методике с помощью выращивания монокристалла переменного состава.

Рассчитанный с учетом коэффициента распределения цинка в меди ( $k_{Zn}=0,72$ ) первоначальный состав шихты ( $Cu_{0,75}Zn_{0,15}$ ), обеспечивал расположение концентрационного интервала до 5 ат. % цинка на линейном участке кривой теоретического распределения примеси в монокристалле (рис.1). Выращивание кристалла осуществляли в вакуумированной кварцевой ампуле (масса общей загрузки  $4 \cdot 10^{-4}$  кг) скорость кристаллизации составляла 20 мм/час. При выращивании монокристалла использовались: медь М006 (ГОСТ 859–2001) и цинк – ЦВ (ГОСТ 3640-94). Цинк перед употреблением подвергался дополнительной очистке методом вакуумной дистилляции. Компоненты взвешивались на весах ВЛР-200 с точностью  $\pm 1,5 \cdot 10^{-8}$  кг.

В дальнейшем на полученном монокристалле  $Cu_{0,75}Zn_{0,15}$  были проведены измерения распределения удельного сопротивления  $\rho$  вдоль слитка (рис.2). Из графика видно, что по мере роста кристалла, удельное сопротивление увеличивается вследствие увеличения концентрации цинка. Изменение удельного сопротивления с изменением концентрации второго компонента в целом хорошо коррелирует с графиком теоретического распределения примеси (цинка) при зонной плавке (рис.1). Между тем важно отметить, что на графике распределения удельного сопротивления вдоль длины выращенного монокристалла отчетливо (за пределами ошибки изме-



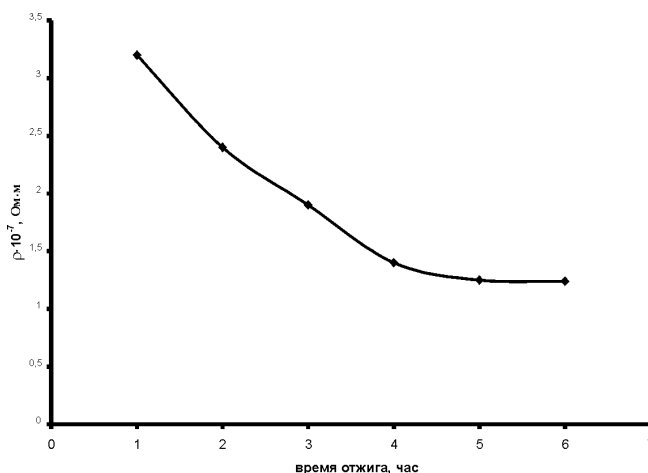
**Рис. 1.** Теоретическое распределение примеси (цинка) вдоль средней части слитка при выращивании монокристалла  $\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{0,15}$  методом зонной плавки ( $k_{\text{Zn}}=0,72$ ).



**Рис. 2.** Распределение удельного сопротивления вдоль длины монокристалла  $\text{Cu}_{0,75}\text{Zn}_{0,15}$ , выращенного методом зонной плавки.

рения) фиксируется экстремум. Сопоставляя область расположения экстремальных значений удельного сопротивления с теоретическим распределением примеси (цинка) вдоль слитка, ориентировочно оценили интервал составов (2-4 мольн. % Zn), обладающий аномально малыми значениями  $\rho$ .

Для более точного определения концентраций, в



**Рис. 3.** Зависимость величины удельного сопротивления пленки (состав  $\text{Cu}_{0,925}\text{Zn}_{0,075}$ ) от времени термообработки.

которых проявляются аномальные свойства, была приготовлена серия пленочных образцов системы Cu-Zn в концентрационной области от 2 до 5 мольн. % цинка с шагом  $\sim 0,5$  мольн. %, а также несколько образцов в области сравнительно больших концентраций цинка (до 12 мольн. %) для выяснения общей тенденции изменения свойств.

Тонкопленочные образцы получали методом послойного термического испарения компонентов на вакуумной установке ВУП-5. В рабочем объеме установки поддерживался вакуум  $1,5 \cdot 10^{-5}$  мм.рт.ст. Напыление осуществляли на подложки из оптического стекла (15 кл. обработки). Нагревателями служили танталовые и молибденовые лодочки. Толщина получаемых пленок составляла  $1,5 \pm 0,5$  мкм. Состав получаемой пленки твердого раствора  $\text{Cu}_{1-x}\text{Zn}_x$  определяли методом взвешивания по фактическому привесу компонентов.

Важным моментом при проведении гомогенизирующего отжига двухслойных пленок является выбор критерия установления равновесия. В нашей работе таким критерием служил момент достижения постоянства электрофизических свойств пленок.

Для исследования влияния термообработки на свойства тонкопленочных образцов твердых растворов использовали приставку к установке ВУП-5 на основе галогенных ламп, позволяющую проводить длительные термические отжижки получаемых пленок в условиях высокого вакуума. На рис.3 представлены результаты изменения удельного сопротивления пленки после различного времени термообработки при температуре, близкой температуре плавления цинка. Из графика видно, что при увеличении времени отжига свыше 5 часов удельное сопротивление уже практически не изменяется. Исходя из этого, все тон-

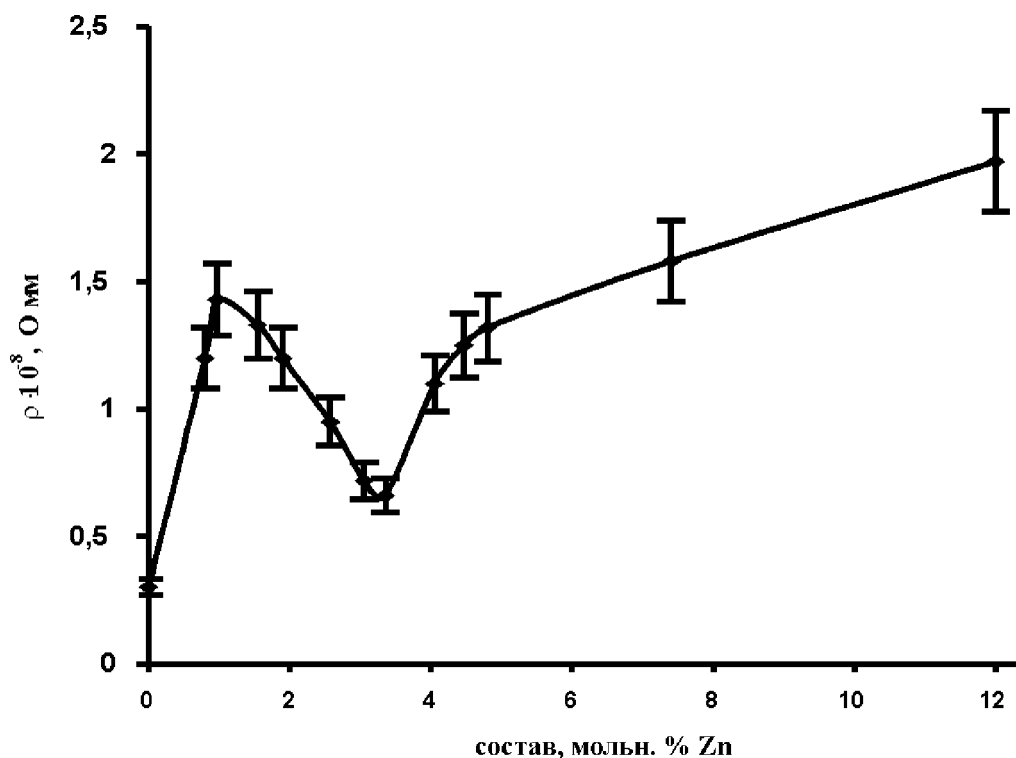


Рис. 4. Концентрационная зависимость удельного сопротивления пленочных образцов системы Cu-Zn.

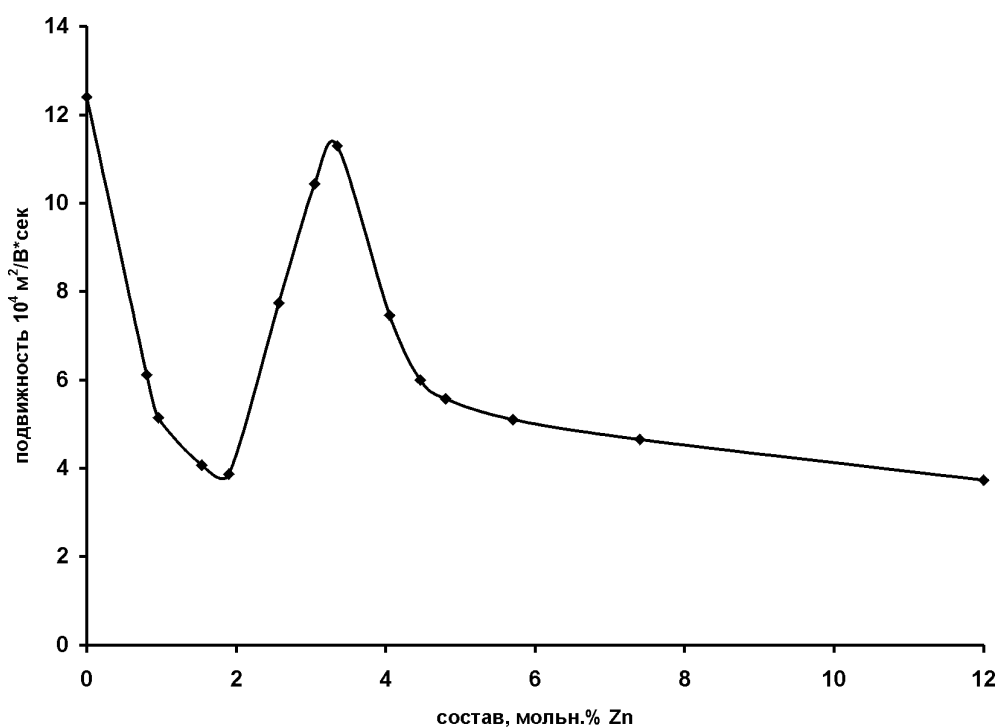


Рис. 5. Концентрационная зависимость подвижности носителей тока в пленках системы Cu-Zn.

копленочные образцы медь-цинк для отжигались при температуре 573 К в течение 5 часов.

На полученных образцах методом Вальдеса провели измерения удельного электрического сопротивления, результаты которых в виде графика приведены на рис.4. Также на этих образцах определили,

что в области проявления аномалий пленки имели *n*-тип проводимости. Учитывая, что для металлических систем характерно постоянство концентрации носителей тока ( $n$ ), рассчитали их подвижность ( $\mu$ ) из соотношения:  $\sigma = e \cdot n \cdot \mu$ . Результаты расчета приведены на рис.5.

Кроме того, определялся параметр «а» элементарной ячейки кристаллической решетки синтезированных образцов. Рентгенографические исследования выполняли на многоцелевом дифрактометре «ДРОН-ЗМ». Использовалось фильтрованное  $\text{CuK}_\alpha$  – излучение, имеющее длину волны  $\lambda=0,15408\text{нм}$ . Для увеличения точности рентгеновского определения параметров решетки, съемку рефлексов проводили на увеличенных брэгговских углах ( $\Theta > 60^\circ$ ) в дискретном режиме с шагом  $0,1^\circ$  и временем экспозиции в каждой точке 10 с. Ошибка в определении параметров элементарной ячейки твердого раствора определялась по отклонению экспериментальных значений для каждого отражения от теоретической экстраполяционной прямой. При этом погрешность определения межплоскостных расстояний исследуемых образцов не превышала  $\pm 2 \cdot 10^{-5}$  нм. При расшифровке дифрактограмм использовали табличные данные ASTM.

По результатам проведенного рентгеноструктурного анализа образцов твердых растворов Cu-Zn, на концентрационной зависимости параметра «а» элементарной ячейки в области составов 2,5-4 мольн. % цинка обнаружено anomальное уменьшение значений (рис.6).

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полученные в работе результаты позволили создать рабочую гипотезу, которая заключается в участии собственных точечных дефектов меди в формировании твердого раствора медь-цинк. Для доказательства этого требовалось оценить характер точечных дефектов

матрицы – вакансий или междоузельных атомов.

На основе имеющихся данных, и в предположении постоянства плотности образцов (в качестве первого приближения) был проведен расчет изменения концентрации дефектов в связи с появлением примеси ( $\Delta N$ ). При расчете использовали формулу [5], справедливую для кубической решетки, согласно которой отрицательный знак  $\Delta N$  соответствует вакансионному механизму дефектообразования, а положительный – появлению примесных атомов в междоузлиях.

Результаты расчета приведены на рис.7 и, как видно из графика, процессы дефектообразования в твердых растворах на основе меди приводят к смене знака  $\Delta N$  в узкой области концентраций. Этот факт может быть интерпретирован следующим образом: при определенной концентрации примеси сказывается деформационное влияние цинка, приводящее к уменьшению энтальпии образования вакансий в решетке меди и стимулирующее их дополнительную генерацию. На кривой  $\Delta N=f(x)$  этот процесс отражается появлением экстремума: абсолютная величина  $\Delta N$  растет, но при этом имеет отрицательный знак, что свидетельствует о вакансионном характере процесса дефектообразования. Это подтверждает вывод о росте концентрации вакансий в этой области твердых растворов.

Начиная с состава, равного 1,5 мольн. % Zn, наблюдается интенсивный процесс взаимодействия атомов примеси с вакансиями с образованием комплексов вакансия-примесь. Это происходит, когда

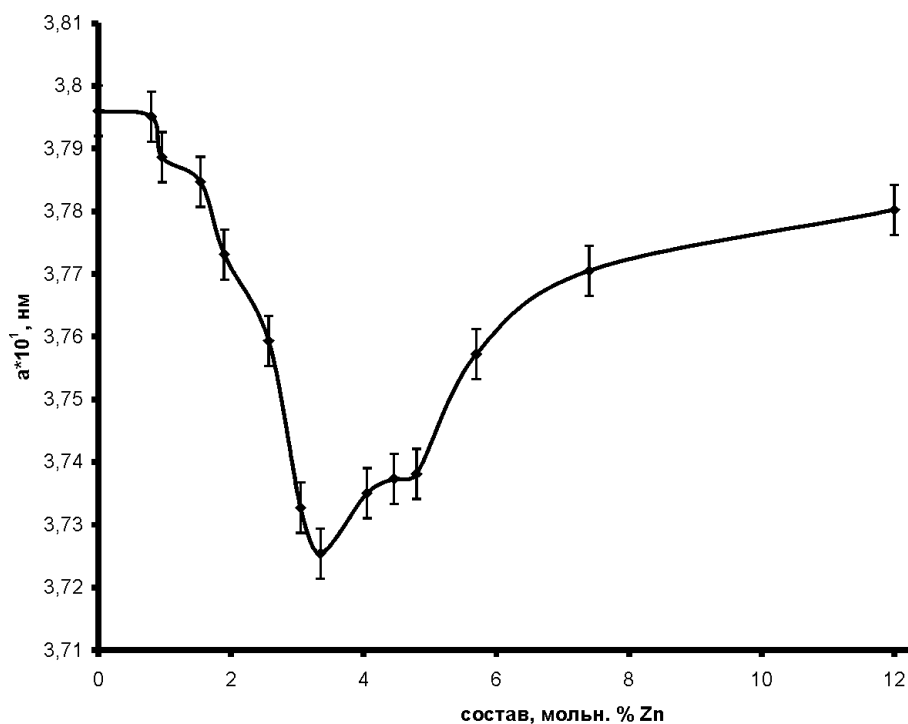


Рис. 6. Концентрационная зависимость параметра «а» кристаллической решетки системы Cu-Zn.

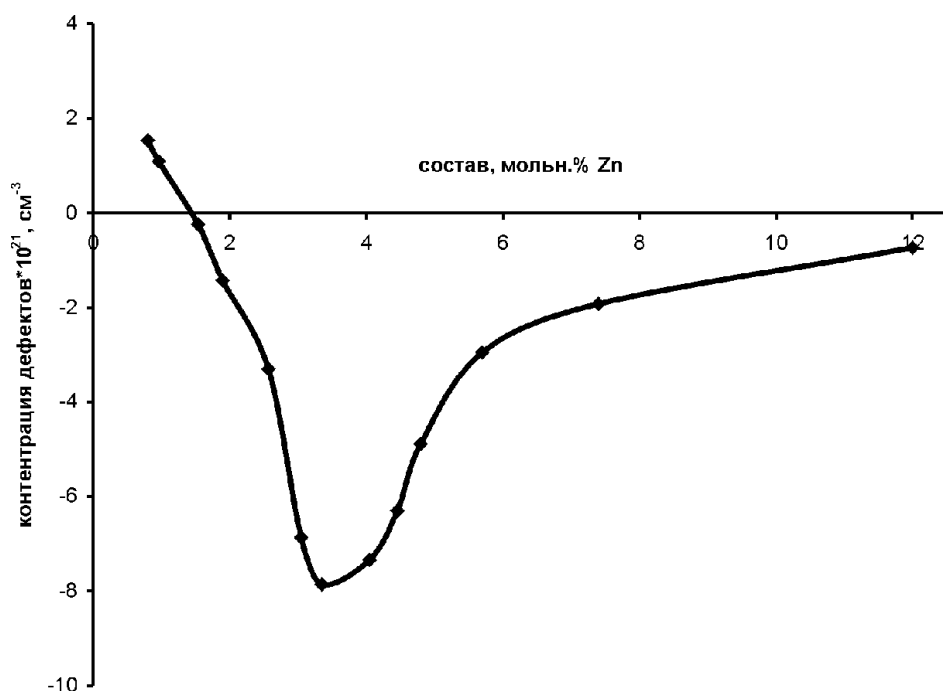


Рис. 7. Разностная концентрация дефектов  $\Delta N$  в пленках системы Cu-Zn.

концентрация примеси становится соизмеримой с концентрацией вакансий и расстояние между ними сокращается до определенной (критической) величины. Данный процесс соответствует уменьшению постоянной решетки образцов, что предположительно связано с образованием упорядоченной кластерной структуры. Удельное сопротивление при этом начинает падать вследствие уменьшения барьерного рассеяния носителей тока и достигает минимума при определенном соотношении взаимодействующих компонентов (рис.4). Дальнейшее легирование примесью (больше ~3,5 мольн. %) приводит к росту удельного сопротивления, так как сверхстехиометрическая примесь увеличивает рассеяние носителей тока (рост барьерного рассеяния), т.е., происходит обычное статистическое замещение атомов меди цинком без определяющего влияния собственных точечных дефектов матрицы, что и отражает монотонный (без “всплесков”) характер изменения свойств. На кривой  $\Delta N=f(x)$  это проявляется стремлением  $\Delta N$  к нулевому значению.

Об определенной упорядоченности системы, которой способствует образование кластеров, свидетельствует и рост подвижность носителей (рис.5) при условии постоянной концентрации электронов (что характерно для металлических систем).

Следует отметить, что образование экстремумов на кривых состав-свойство в разных системах происходит при различной концентрации примеси, что находится в прямой зависимости от соотношения

размера атомов примеси и основного компонента. Так, в системе Cu-Ni радиусы атомов меди и никеля примерно одинаковые. Поэтому появление экстремумов на изотермах свойств наблюдается при достаточно малых концентрациях легирующей примеси (1-2 мольн. %), когда её атомы сближаются до расстояний, в несколько ангстрем. В то же время в твердых растворах исследуемой системы Cu-Zn, где примесь имеет размер атома меньше чем у меди, экстремальное поведение твердого раствора обнаруживается при более высоких концентрациях цинка – порядка 2-4 мольных процентов.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представляет интерес сравнение экстремумов на изотермах параметров решетки в системах Cu-Ni и Cu-Zn. Если в системе Cu-Ni кристаллическая структура компонентов полностью идентична (ГЦК), то в системе Cu-Zn решетки отличаются друг от друга (ГПУ у цинка), что и приводит к ограниченной твердофазной растворимости цинка в меди. Результатом такого различия можно объяснить и разные знаки экстремумов на кривых  $a=f(x)$  в этих системах. Если в системе Cu-Ni параметр “а” в результате образования кластеров образуют максимум, то в системе Cu-Zn знак экстремума меняется: параметр “а” в интервале 2-4 мольн. % Zn резко уменьшается. Можно предположить, что второй параметр “с” при этом растет, т.е. решетка в результате кластерообразования становится все более приближающаяся к кристаллической структуре цинка.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Угай Я.А., Бондарев Ю.М., Гончаров Е.Г., Ховив А.М. // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1987. Т.23. – N12. – С.1945-1947.
2. Губенко А.Я. // Ж. Металлы. – 1997. – №6. – С.123-127.
3. Ю.М. Бондарев, Е.Г. Гончаров, В.Н. Ховив. // Ж. Конденсированные среды и межфазные границы. – 2004. Т.6. – N.1 – С. 9-16.
4. Бондарев Ю.М. // Ж. Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология. -2000. N6. -С.64-67.
5. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. – М.: Металлургия, 1984. – 256 с.