

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x$ ВБЛИЗИ ВИСМУТА

Ю. М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, О. В. Глусь

Воронежский государственный университет

Определена концентрационная область появления экстремумов на изотермах свойств твердых растворов в системе $\text{Bi} - \text{Pb}$ вблизи чистого висмута. Предложена модель, объясняющая появление экстремумов взаимодействием примесных атомов свинца как с собственными (равновесными) вакансиями висмута, так и с дополнительно возникающими за счет деформации кристаллической структуры. Рассчитанная термоэлектрическая добротность Z полученных образцов подтверждает перспективность практического использования экстремального состава $\text{Bi}_{0,997}\text{Pb}_{0,003}$ для изготовления термоэлектрических преобразователей.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкопленочные образцы висмута широко применяют для изготовления термоэлектрических преобразователей, резисторов, болометров [1—3] и др. Однако их термоэлектрические и резистивные свойства не во всех отношениях удовлетворительны. Известно, что электрические свойства висмута можно существенно изменить путем легирования свинцом, сурьмой, теллуrom и другими элементами [4], причем имеющиеся данные указывают на возможность получения удачного сочетания свойств при введении в кристаллическую решетку висмута легирующих компонентов в количестве, несколько большем их предельной растворимости. Пересыщенное по легирующим компонентам состояние можно получить в тонкопленочных образцах. Поэтому есть основания ожидать, что пленки

сплавов висмута с запредельным содержанием легирующих компонентов будут иметь свойства, недостижимые на массивных образцах, и могут найти практическое применение.

Целью настоящей работы являлось исследование особенностей формирования разбавленных твердых растворов в системе $\text{Bi} - \text{Pb}$ (рис. 1) [5], в частности выяснение роли собственных точечных дефектов компонента-растворителя (висмута) в процессах, приводящих к появлению экстремумов на изотермах свойств. Выбор данной системы, кроме теоретического интереса, объясняется тем, что сплавы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x$, обладая хорошими термоэлектрическими свойствами [6], являются перспективным материалом для практического использования в малогабаритных реакторах с тяжелым жидкометаллическим теплоносителем [7].

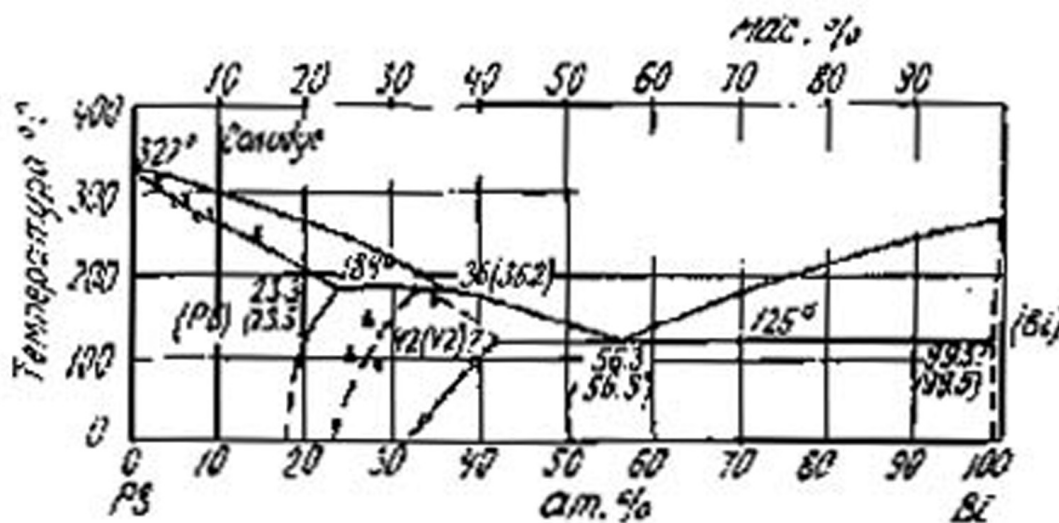


Рис. 1. Диаграмма состояния системы $\text{Pb} - \text{Bi}$ [5]

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе исследовались свойства тонкопленочных образцов твердых растворов системы **Vi — Pb** в концентрационной области от 0 до 3,5 мольн.% свинца с шагом $0,15 \pm 0,05$ мол.%. Все образцы твердых растворов были получены методом последовательного испарения компонентов (**Vi** и **Pb**) с последующим отжигом в вакууме полученного многослойного покрытия для получения однородного слоя в результате диффузии. В рабочем объеме установки поддерживался вакуум $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Напыление осуществляли на подложки из оптического стекла (15 класс обработки). В качестве исходных компонентов использовали: висмут марки Ви-0000 и свинец марки С0000 (ГОСТ 3778-77). Толщина получаемых пленок составляла $1,5 \pm 0,5$ мкм.

Для осуществления процесса взаимной диффузии компонентов полученные пленки отжигали при температуре 503 ± 1 К в течение 240 мин. Время отжига выбирали по наступлению постоянства удельного сопротивления пленок.

Процесс получения образцов можно разбить на несколько стадий. Предварительно проводили химическую очистку подложки, которую травили в течение 4 часов в хромовой смеси с последующей отмывкой в дистиллированной воде. Висмут напыляли из танталовой лодочки, а свинец испаряли из молибденовой лодочки. Расстояние от источника до подложки равнялось 150 мм.

Состав получаемой пленки твердого раствора $Vi_{1-x}Pb_x$ рассчитывали методом взвешивания, определяя изменение массы подложки после осаждения каждого компонента (**Vi** и **Pb**). Взвешивание проводили на весах марки ВЛР-20 с погрешностью $\pm 1,5 \cdot 10^{-5}$ г.

На полученных пленках определяли значения удельного сопротивления (рис. 2) и коэффициента

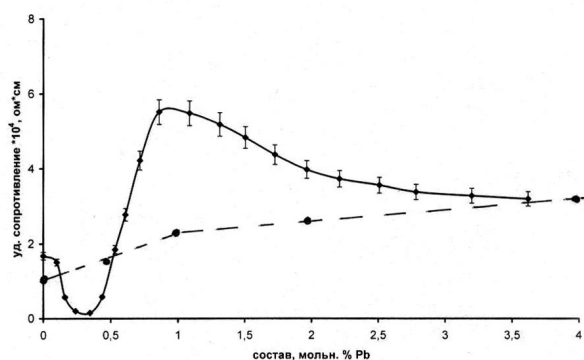


Рис. 2. Концентрационная зависимость удельного сопротивления образцов системы **Vi — Pb**: \blacklozenge — пленочные образцы; \bullet — массивные образцы [4]

термоэдс (рис. 3). Измерение удельной электропроводности проводили методом Вальдеса, а тип проводимости и коэффициент термоэдс измеряли с помощью двух прижимных зондов, один из которых нагревался навитой на него спиралью. С помощью подбора напряжения для электронагревателя температура зонда устанавливалась на 10—15 К выше комнатной. Разность температуры зондов определяли дифференциальной хромель-аллюмельевой термопарой.

В дальнейшем, используя полученные значения удельного сопротивления и коэффициента термоэдс, рассчитали термоэлектрическую добротность пленок в интервале концентраций, где наблюдались экстремальные значения свойств. Расчет проводили по формуле:

$$Z = \alpha^2 / k \cdot \rho, \quad (1)$$

где α — коэффициент термоэдс; k — коэффициент теплопроводности; ρ — удельное сопротивление.

Учитывая, что нами исследовались сплавы составов вблизи чистого висмута, в первом приближении термоэлектрическую добротность Z рассчитывали, считая теплопроводность образцов постоянной и равной теплопроводности чистого висмута. Результаты расчета приведены на рис. 4.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Фазовая диаграмма системы висмут-свинец (рис. 1) исследовалась неоднократно [4, 5]. Все исследователи отмечали широкую область твердофазной растворимости со стороны свинца и очень узкую ($\sim 0,5$ мол. %) — со стороны висмута. Тем не менее было установлено [5], что в пленочном состоянии эта область регистрируется на изотермах свойств величиной порядка 1,5—2 мол. %. Это дало основание предположить существование определенных аномалий свойств твердых растворов со стороны висмута в данной твердофазной области.

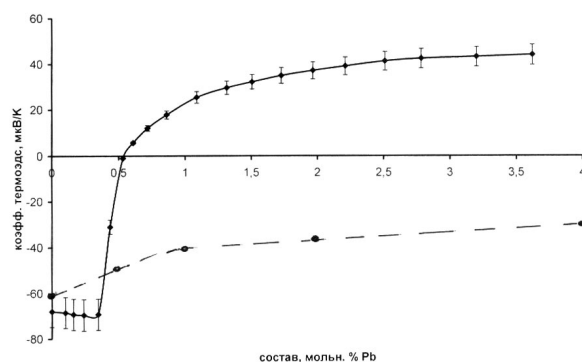
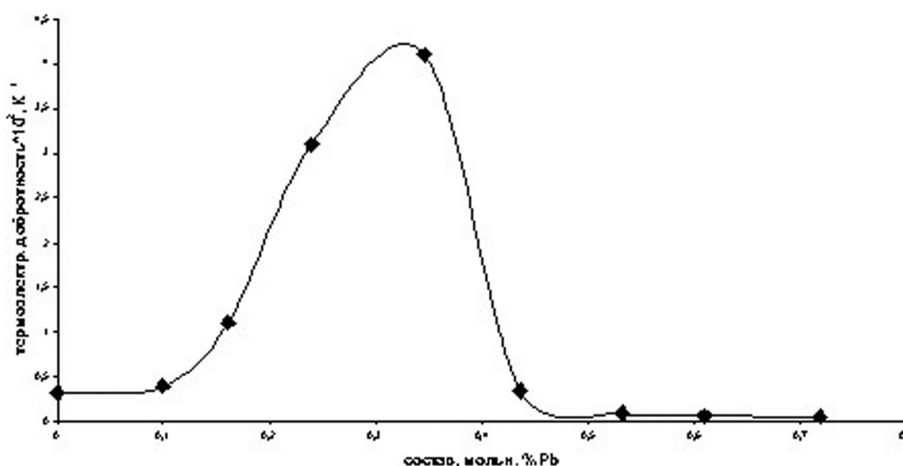


Рис. 3. Концентрационная зависимость коэффициента термоэдс образцов системы **Vi — Pb**: \blacklozenge — пленочные образцы; \bullet — массивные образцы [4]

Рис. 4. Термоэлектрическая добротность пленочных образцов системы $Bi - Pb$

Полученные результаты подтвердили сделанное предположение: на концентрационной зависимости удельного сопротивления (рис. 2) обнаружены два экстремума свойств (минимум и максимум), которые требуют объяснения с позиций процессов, протекающих в разбавленных твердых растворах, механизм которых приведен в работе [8].

Известно, что в металлических твердых растворах с прибавлением второго компонента к основному (матричному) элементу сопротивление образцов растет и в системах с непрерывной твердофазной растворимостью проходит через максимум. На рис. 2 эта закономерность сохраняется, но обращает на себя внимание более резкий ход зависимости по сравнению с массивными образцами. Это явление можно интерпретировать со следующих позиций. В пленочных образцах по сравнению с массивными часть примесных атомов свинца не замещает висмут в узлах решетки, а попадает в междоузлия, где их электрическая (акцепторная) активность не проявляется, а рассеивающая способность гораздо выше, чем у атомов свинца в узлах кристаллической решетки.

Особенно интересен факт появления на изотерме удельного сопротивления небольшого минимума при концентрации свинца 0,3 мол.%. Это явление можно объяснить только с позиции взаимодействия примесных атомов свинца с вакансиями матрицы (висмута), которое приводит к «залечиванию» дефектов и способствует уменьшению рассеяния носителей тока. При этом следует учитывать, что при образовании твердого раствора элементами с отличающимися радиусами ($r_{Bi} = 0,182$ нм; $r_{Pb} = 0,175$ нм) происходит искажение структуры, приводящее к дополнительному образованию точечных дефектов. Таким образом, взаимодей-

ствие примесных атомов свинца осуществляется как с собственными (равновесными) вакансиями висмута, так и с дополнительно возникающими за счет деформации решетки. По достижении сопоставимой концентрации дефектов и легирующей примеси в дальнейшем наблюдается образование твердых растворов замещения (основной механизм) и внедрения (избыточные атомы свинца по сравнению с предельной растворимостью), вследствие чего сопротивление образцов начинает резко возрастать.

Аналогичная картина наблюдается и на кривой концентрационной зависимости термоэдс — рис. 3 (за исключением отсутствия минимума при концентрации свинца ~ 0,3 моль.%). Величина коэффициента термо-ЭДС (α) с ростом содержания свинца изменяется от отрицательных к положительным значениям, переходя через нуль. Это свидетельствует о том, что при образовании твердого раствора замещения атомы свинца в узлах решетки играют роль акцепторов и компенсируют донорную активность атомов висмута. Интересно отметить, что эта тенденция на массивных образцах проявляется в меньшей степени, что, очевидно, объясняется различной электрической активностью атомов свинца в пленках и массивных образцах.

Одним из самых интересных полученных результатов можно считать относительно большую величину термоэлектрической добротности (Z) сплава состава ~ 0,35—0,4 мол.% Pb (рис. 4). Следует отметить, что для термоэлементов в настоящее время применяют низкотемпературные термоэлектрические материалы, исходными веществами которых являются висмут, сурьма, селен и теллур. Максимальная эффективность z для этих материалов при комнатных температурах составляет:

$2,6 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ для n -типа [9]. Отсюда можно сделать вывод, что полученное значение Z ($\sim 4 \cdot 10^{-2} \text{ K}^{-1}$) делает этот материал весьма перспективным для практического использования в термоэлектрических преобразователях.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Осипов Э.В.* Работа гальваномагнитного охладителя ниже 77К / Э.В. Осипов // Электрон. техника: Криоген. электроника. — 1969. — № 2. — С. 83—84.
2. *Буймистр Б.С.* Магнитотермоэлектрическое охлаждение ниже температуры жидкого азота / Б.С. Буймистр, А.Г. Чебан // Физика сложных полупроводниковых соединений. — Кишинев: Штиинца, 1979. — С. 5—24.
3. *Yim W.M.* Growth of homogenous Bi — Sb alloy single crystals / W.M. Yim, J.P. Dismukes // J.Phys. and Chem. Solids. 1967. Vol.28. №1. P.187—196.
4. Структура и электрические свойства конденсированных пленок сплавов висмута / Вигдорович В.Н. и др. // Неорган. материалы. — 1985. — Т. 21. №6. — С. 905—909.
5. *Эллиот Р.П.* Структура двойных сплавов / Р.П. Эллиот. — М., 1970. — Т. 1. — С. 207—233.
6. *Полывенный И.Р.* Висмут / И.Р. Полывенный. — М.: Наука, 1989. — С. 7—25; 54—57; 188—191.
7. *Субботин В.И.* Ядерная энергетика XXI века / В.И. Субботин // Энергия. — 2005. — №8. — С. 21—27.
8. *Угай Я.А.* Твердые растворы системы Ge — Si вблизи чистого германия / Я.А. Угай, Ю.М. Бондарев, Е.Г. Гончаров, А.М. Ховив // Изв. АН СССР. — Неорган. материалы. — 1987. — Т. 23. — № 12. — С. 1945—1947.
9. *Цветков Ю.Н.* Судовые термоэлектрические охлаждающие устройства / Ю.Н. Цветков, С.С. Аксенов, В.М. Шульман. — Л.: Судостроение, 1972. — 191 с.