

О ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ ЭКСТРЕМАЛЬНЫХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМАХ Sb-As И Sb-Bi

Е. Г. Гончаров, Ю. М. Бондарев, А. М. Ховив

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 22.01.2008 г.

Аннотация. Обобщены результаты исследования разбавленных твердых растворов систем Sb-As и Sb-Bi, в которых зафиксированы экстремумы на изотермах свойств. В основе наблюдаемых явлений лежит взаимодействие атомов легирующей примеси с точечными дефектами решетки основного компонента (матрицы). Рассматриваются различные возможные механизмы взаимодействия примесных атомов с точечными дефектами матрицы в зависимости от типа химической связи, соотношения атомных радиусов и других факторов.

Ключевые слова: твердый раствор, сурьма, мышьяк, висмут, экстремумы свойств, примесь, точечный дефект, химическая связь

Abstract. Research results of the diluted solid solutions of systems Sb-As and Sb-Bi in which were fixed the extrema on isotherms of properties are generalized. As a basis for phenomena observed there is an interaction of alloying impurity atoms with point defects of the basic component (matrix) lattice. Various possible mechanisms of admixed atoms interaction with point defects in the matrix are considered depending on the type of chemical bonding, the atomic radiuses relation and other factors.

Key words: solid solutions, arsenic, bismuth, extremal properties, impurity, point defects, chemical bonding

Накопленный экспериментальный материал, посвященный экстремальным свойствам твердых растворов различной физикохимической природы [1—4] позволил обобщить полученные результаты и в первом приближении обрисовать природу возникновения экстремумов на изотермах свойств.

На рис. 1 и 2 приведены концентрационные зависимости параметров a и c кристаллической решетки твердых растворов системы Sb-Bi вблизи ординаты чистой сурьмы. Из графиков видно, что параметр a монотонно растет с увеличением концентрации висмута, а на изотерме параметра c наблюдается глубокий минимум при составе ~1,4 мол. % Bi.

В системе Sb-As вблизи чистой сурьмы наблюдаются противоположные эффекты: на обеих концентрационных зависимостях (рис. 3, 4) фиксируются максимумы параметров элементарной ячейки при составе ~0,5 мол. % As.

На рис. 5 и 6 приведены изотермы удельного сопротивления в системе Sb-Bi и Sb-As, которые помогают объяснить механизм образования экстремумов.

В настоящее время с большой определенностью установлено, что в основе наблюдаемых явлений лежит взаимодействие атомов легирующей

примеси с точечными дефектами решетки основного компонента (матрицы) [3—5]. По-видимому, при малом содержании примеси (<4 мол. %) па-

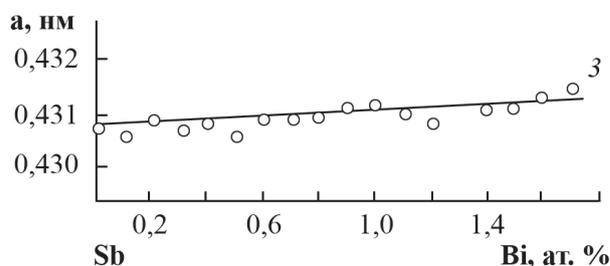


Рис. 1. Зависимость параметра a кристаллической решетки твердых растворов Sb-Bi от состава сплавов [2]

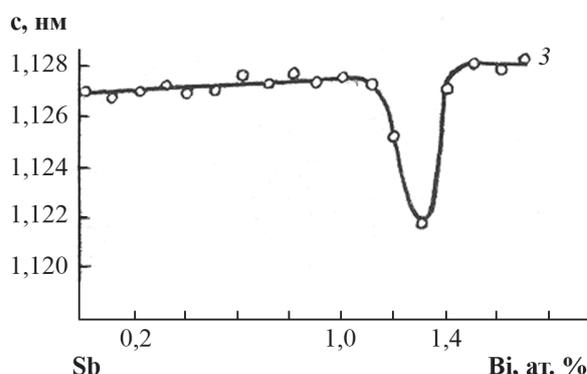


Рис. 2. Зависимость параметра c кристаллической решетки твердых растворов Sb-Bi от состава сплавов [2]

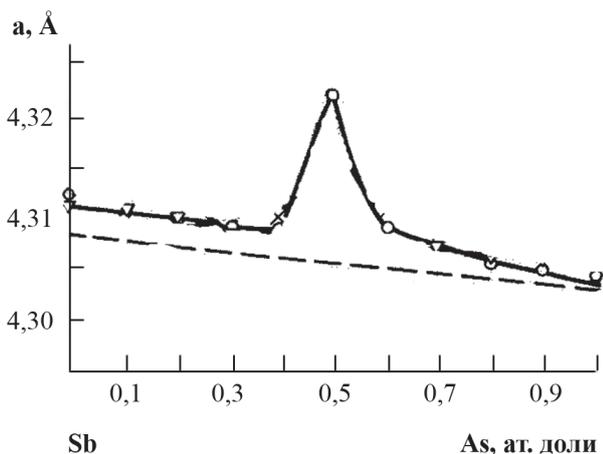


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра a элементарной ячейки твердых растворов Sb-As

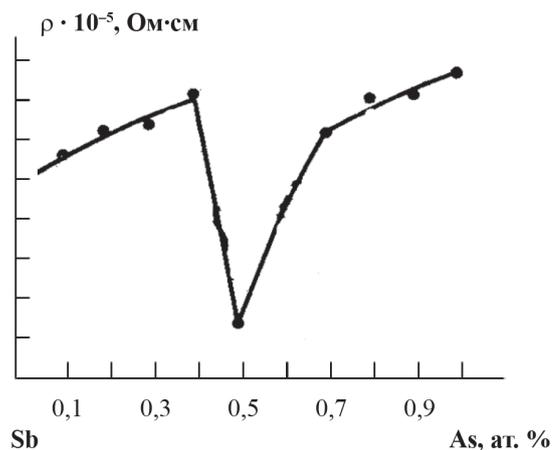


Рис. 6. Концентрационная зависимость удельного сопротивления сплавов системы Sb-As

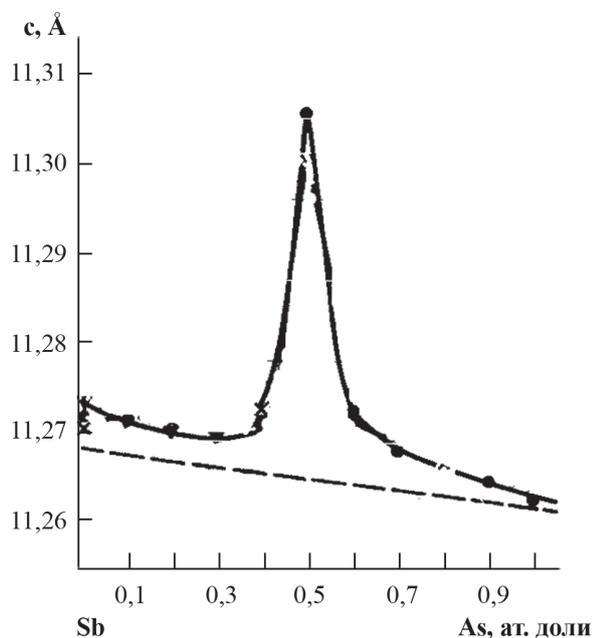


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметра c элементарной ячейки твердых растворов Sb-As

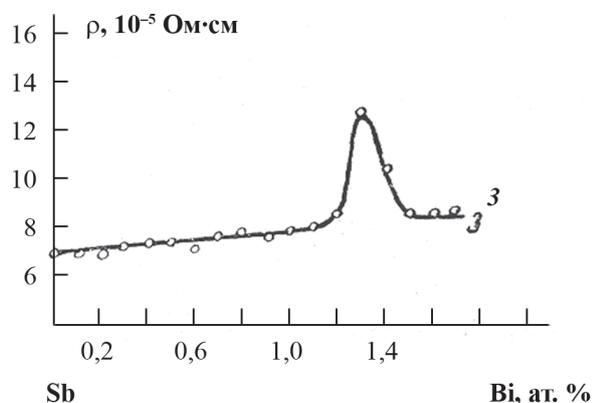


Рис. 5. Концентрационная зависимость удельного сопротивления твердых растворов Sb-Bi [2]

раллельно статистическому замещению компонентов твердого раствора происходит процесс взаимодействия примесных атомов с точечными дефектами матрицы. Механизм этого взаимодействия может быть различным в зависимости от типа химической связи, соотношения атомных радиусов и других факторов.

Тип химической связи в твердом растворе оказывает влияние на положение состава экстремума: в ковалентных кристаллах заряды точечных дефектов матрицы гораздо в меньшей степени экранируются носителями тока по сравнению с металлами и вследствие этого взаимодействие дефект-примесь происходит на значительном расстоянии между частицами. Поэтому положение экстремума на оси составов в этом случае характеризуется относительно небольшим содержанием примеси (порядка сотых и десятых долей мол. %). В металлических системах, а также при комбинации полуметаллов область возникновения экстремума смещается в сторону увеличенного содержания второго компонента. (~2—4 мол. %).

Не меньшую роль в образовании экстремумов играют и атомные радиусы растворителя и растворенного вещества. Особенно это проявляется при взаимодействии компонентов, принадлежащих одной группе Периодической системы (электронных аналогов). В данном случае на первый план выступает размерный фактор — различие в атомных радиусах. В качестве примера можно привести системы Sb-Bi и Sb-As, в первой из которых «экстремальный» состав соответствует 1,4 мол.% Bi (рис. 2), а во второй — 0,5 мольн. % As (рис. 3, 4). Здесь влияние размерного фактора можно объяснить следующим образом. Легирование сурьмы

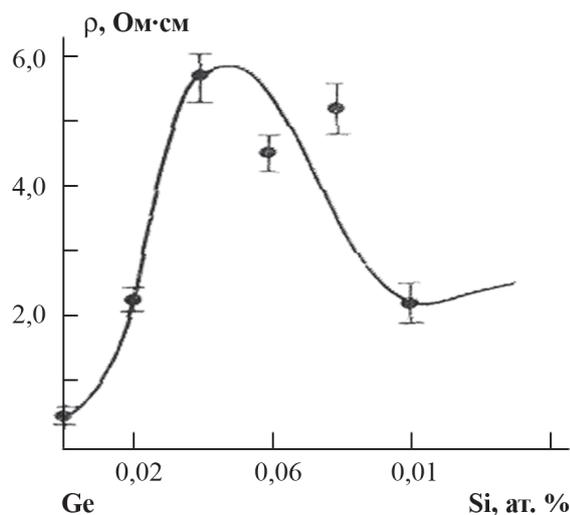


Рис. 7. Концентрационная зависимость удельного сопротивления твердых растворов Ge-Si

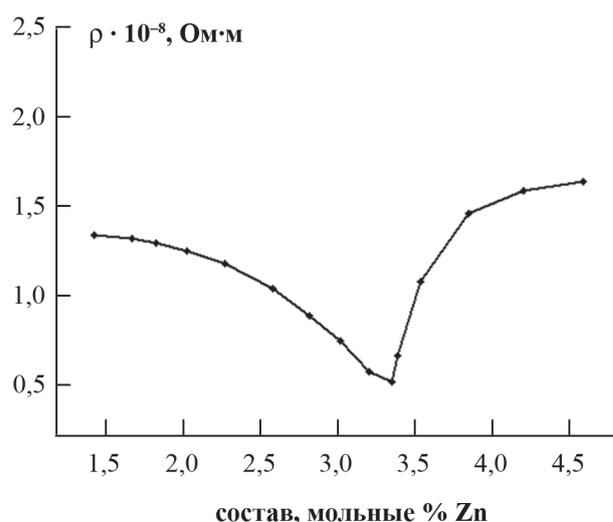


Рис. 9. Концентрационная зависимость удельного сопротивления пленочных образцов системы Cu-Zn

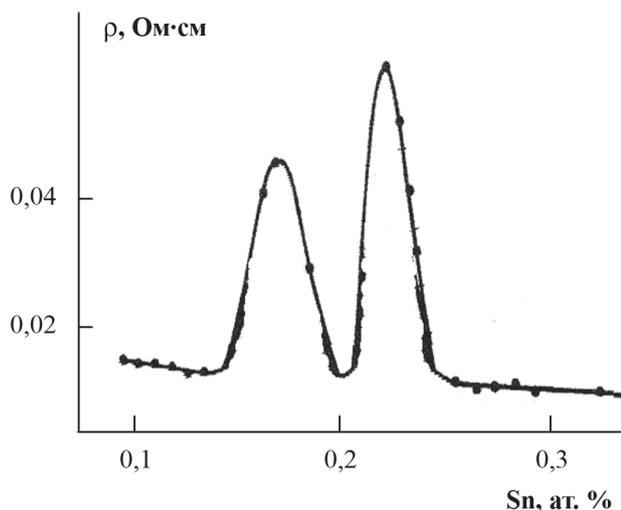


Рис. 8. Концентрационная зависимость удельного сопротивления твердых растворов Ge-Sn

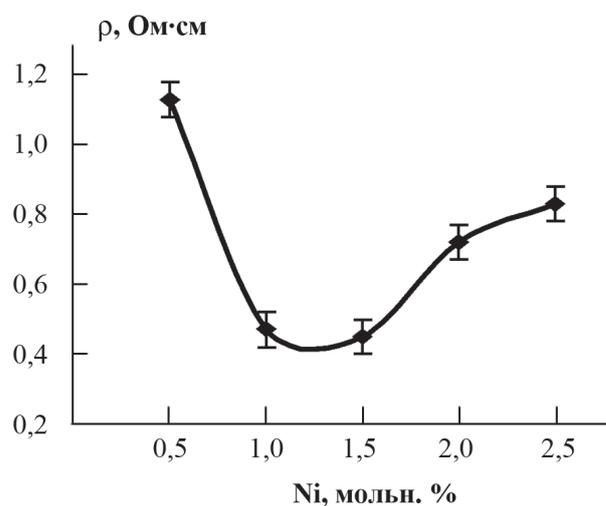


Рис. 10. Концентрационная зависимость удельного сопротивления пленок системы Cu-Ni

более крупными атомами висмута приводит к быстрому нарастанию концентрации стимулированных деформационными явлениями точечных дефектов матрицы (сурьмы) и соизмеримая концентрация дефект-примесь смещается в область 1—3 мольн. % второго компонента системы. В противоположность этому, появление в решетке растворителя меньших по размеру атомов примеси приводит к «залечиванию» дефектов (в основном — вакансий) и сопоставимые концентрации дефект-примесь создаются уже при чрезвычайно малых концентрациях примеси.

Данный механизм взаимодействия примесных атомов с точечными дефектами матрицы подтверж-

дается результатами исследования ряда систем [4, 6—8], где наблюдается приведенная корреляция между атомными радиусами взаимодействующих компонентов и концентрационными интервалами образования экстремумов свойств (рис. 7—10).

Сравнивая графики, приведенные на рисунках 1—6, можно сделать еще некоторые выводы относительно природы формирования разбавленных твердых растворов. Прежде всего обращает на себя внимание антибатный ход концентрационных зависимостей в системах Sb-Bi и Sb-As. Так если в системе Sb-Bi изотерма постоянной решетки c претерпевает минимум, а постоянная a линейно изменяется с составом, то в системе Sb-As на изо-

термах обоих параметров решетки фиксируются максимумы. Также противоположные зависимости наблюдаются и на изотермах удельного сопротивления: максимум в системе Sb-Bi и минимум — в системе Sb-As. Объяснение данному явлению можно дать на основании специфики элементов подгруппы мышьяка, которая в первую очередь связана с сильной анизотропией физических свойств и высокой подвижностью носителей заряда. Несмотря на положительный температурный коэффициент сопротивления, характеризующий стабильные модификации элементов подгруппы мышьяка как металлы, их физические свойства отличаются своеобразием, проистекающим из особенностей зонной структуры, малого числа носителей тока, равенства концентраций электронов и дырок. Кроме того, у мышьяка сопротивление фактически не зависит от температуры и с этой точки зрения мышьяк занимает промежуточное положение между металлами и полупроводниками. В отличие от металлов, число носителей в висмуте увеличивается с ростом температуры, когда благодаря термическому возбуждению электроны переходят из валентной зоны в зону проводимости [9]. Это своеобразие свойств элементов подгруппы мышьяка не могло не сказаться на механизме формирования разбавленных твердых растворов в системах Sb-Bi и Sb-As.

Как уже было отмечено, легирование сурьмы более крупными по размеру атомами висмута вызывает глубокие деформационные возмущения в решетке сурьмы и уже при содержании 1,4 мольн. % Bi происходит резкое сокращение гексагональной решетки по оси *c*. Такая структурная перестройка приводит к соотношению параметров $c/a = 2,6$, что характерно для структуры висмута. Можно предположить, что при данном соотношении компонентов образующиеся в результате взаимодействия вакансия-примесь малочастичные кластеры располагаются в решетке таким образом, что начинает доминировать структурный мотив висмута. На это предположение наталкивает и сравнение изотерм удельной электропроводности в системах Sb-Bi и Sb-As (рис. 5, 6). В системе Sb-Bi наблюдается резкий скачок сопротивления, что объяснимо с учетом аномального увеличения удельного сопротивления при переходе от сурьмы к более «металлическому» висмуту ($\rho_{Sb} = 5,5 \cdot 10^{-7}$ Ом·м; $\rho_{Bi} = 1,5 \cdot 10^{-6}$ Ом·м [9]). Это кажущееся противоречие объясняется наличием дополнительного π -связывания в гофрированных сетках структуры α -As, в которой кристаллизуются As, Sb и Bi.

Это дополнительное перекрывание электронных орбиталей в ряду As-Sb-Bi в определенной мере выравнивается и одновременно ослабевает, что понижает электропроводность в этом направлении (уменьшается степень делокализации электронных облаков).

В системе Sb-As процесс легирования сурьмы мышьяком приводит к противоположным результатам. Оба параметра решетки претерпевают максимум на концентрационных зависимостях, а на изотерме удельного сопротивления фиксируется минимум. Здесь налицо влияние структурного мотива металлического мышьяка, приводящего к увеличению соотношения c/a по сравнению с таковым в чистой сурьме, а также к резкому уменьшению удельного сопротивления. Последнее легко объяснимо с позиций перестройки структуры в данном сплаве с образованием малочастичных кластеров, расположенных упорядоченно в решетке, что снижает рассеяние носителей на дефектах структуры твердого раствора.

Особое место в ряду анализируемых систем занимают твердые растворы $Bi_{1-x}Sb_x$, где компонентом — растворителем является висмут. Эксперименты, проведенные на крупных монокристаллических образцах, показали, что экстремальному образцу соответствует состав 2,5 мольн. % Sb, что противоречит приведенным закономерностям. Однако следует учитывать, что для твердых растворов $Bi_{1-x}Sb_x$ вблизи ординаты висмута характерна сильная дендритная ликвация, соответствующая значительному отклонению от равновесного состояния. При этом на фазовой диаграмме [10] линия солидус в этом интервале концентраций идет практически горизонтально, свидетельствуя о возможности образования гетерофазных сплавов.

В связи с этим эксперименты были повторены с пленочными образцами, которые зафиксировали состав экстремального образца, равный 1,4—1,5 мольн. % Sb (рис. 11) [11]. Этот результат более достоверен, так как в тонких пленках равновесие устанавливается гораздо быстрее. Составы экстремальных сплавов вблизи сурьмы и висмута практически совпадают, что объясняется близостью их атомных радиусов. Кроме того, на изотерме удельного сопротивления отмечается минимум, соответствующий нарастанию влияния структурного мотива сурьмы, характеризуемый более высокой проводимостью.

Подводя итоги обсуждению природы формирования твердых растворов с экстремальными параметрами, уместно напомнить, что большая

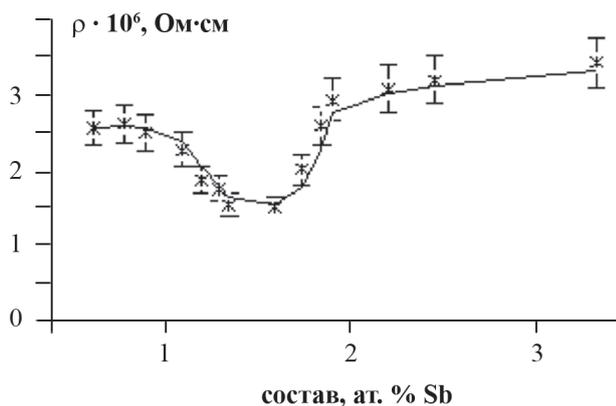


Рис. 11. Концентрационная зависимость удельного сопротивления тонкопленочных образцов $\text{Bi}_{1-x}\text{Sb}_x$

часть основных эффектов, связанных с явлениями переноса зарядов в кристаллах (в том числе квантовые осцилляционные эффекты и размерное квантование), впервые была обнаружена и исследована на монокристаллах висмута [9]. Так что вполне допустимо существование таких эффектов и в твердых растворах в системах сурьма-висмут и сурьма-мышьяк.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губенко А.Я. Влияние структурного состояния расплава на дефектообразование в кристаллах / А.Я. Губенко // Цвет.металл. — 1986. N. 5. — С. 59—62.
2. Самойлов А.М. Особенности твердых растворов системы сурьма-висмут вблизи чистой сурьмы / А.М. Самойлов, И.В. Вовресюк. // В кн.: Кристаллохимия полупроводников и процессы на их поверхности. — Воронеж: Изд. ВГУ. — 1983. — С. 111—116.

3. Угай Я.А. Твердые растворы системы Sb-As вблизи сурьмы / Я.А. Угай, Е.Г. Гончаров, А.М. Самойлов, Н.Р. Малкин // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. — 1984. Т. 20. N 8. — С.1257—1259.

4. 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. Неорганические материалы. — 1987. Т. 23. N 12. — С. 1945—1947.

5. Соловьева Е.В. Особенности дефектообразования в полупроводниках при изовалентном легировании / Е.В. Соловьева, М.Г. Мильвидский // ФТП. — 1983. Т. 17. В.11. — С. 2022—2024.

6. Бондарев Ю.М. Влияние примеси олова на электрические свойства германия / Ю.М. Бондарев, В. Н. Ховив // Конденсированные среды и межфазные границы. — Воронеж. Грани. — 1999. Т.1. N1. — С. 106—108.

7. Бондарев Ю.М. Формирование разбавленных твердых растворов в системе Cu-Zn / Ю.М. Бондарев, Е.Г. Гончаров, А.П. Левенец, Л.И. Соколов // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. — 2005. № 1. — С. 7—12.

8. Бондарев Ю.М. Физико-химическая природа формирования разбавленных твердых растворов медь-никель / Ю.М. Бондарев, Е.Г. Гончаров, И.И. Редина // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2005. Т.7. N 4. — С. 378—381.

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

10. Хансен М. Структуры двойных сплавов. / М. Хансен, К. Андерко. — М.: Металлургиздат, — 1962. Т.1. — С.357.

11. Бондарев Ю.М. Процессы дефектообразования в твердых растворах Bi-Sb / Ю.М. Бондарев, Е.В. Бирючинский, Е.Г. Гончаров // Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология. Фармация. — 2003. №1. — С. 5—8.

Гончаров Евгений Григорьевич — профессор, зав. кафедрой общей химии Воронежского государственного университета; тел. (4732) 208-610

Бондарев Юрий Максимович — доцент кафедры общей химии Воронежского государственного университета; тел. (4732) 208-610, e-mail: bond_@main.vsu.ru

Ховив Александр Михайлович — профессор, первый проректор, проректор по научной работе Воронежского государственного университета

Goncharov Eugeny G. — Head of the chair of the general chemistry, professor, Voronezh State University;

Bondarev Yury M. — associate professor, chair ащк general chemistry, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-610; e-mail: bond_@main.vsu.ru

Khoviv Alexander M. — professor, Voronezh State University; tel.: (4732) 208-610