

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Pb_{1-x}Bi_x$
ВБЛИЗИ СВИНЦА

Ю. М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, И. Е. Шрамченко

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 15.07.11 г.

Аннотация. Исследованы пленочные образцы твердых растворов системы свинец-висмут, полученные методом термического напыления. Определена область твердых растворов (1,5—3,5 моль. % Bi) с экстремальным изменением свойств. Рассчитана разность концентраций собственных точечных дефектов в образцах и предложен механизм формирования твердого раствора в этой концентрационной области.

Ключевые слова: твердые растворы, точечный дефект, вакансия, междоузельный атом, дефектообразование, малочастичные кластеры.

Abstract. Vapor-phase deposited $Pb_{1-x}Bi_x$ thin films are investigated. The nonstoichiometry region of Pb-Bi solid solution, which is characterized by the anomalous dependencies of properties on concentration, is obtained (1,5—3,5 mol. % Bi). The difference of dominant point defect concentration is calculated. The mechanism of the point defect formation, concerning this nonstoichiometry region, is proposed.

Keywords: solid solutions, point defect, vacancy, interstitial atom, defect formation, vacancy cluster.

ВВЕДЕНИЕ

Фазовая диаграмма системы свинец-висмут исследовалась неоднократно [1—4]. Установлена широкая область твердофазной растворимости со стороны свинца (19 моль. % при 184 °С) и очень узкая область твердых растворов (~0,06 моль. %) со стороны висмута. Однако в пленочном состоянии твердофазная растворимость обычно бывает больше, чем в массивных образцах, что и было показано в [5]. В этой работе также было установлено существование экстремумов на изотермах электрофизических свойств в разбавленных твердых растворах.

В настоящей работе были поставлены две задачи:

— определить возможность появления экстремумов на изотермах свойств твердых растворов в системе Pb — Bi со стороны свинца;

— уточнить физико-химическую природу образования экстремумов на кривых состав-свойство в пленочных образцах твердых растворов, приготовленных методом последовательного испарения компонентов системы с последующим гомогенизирующим отжигом.

Для решения поставленных задач были выбраны следующие методы исследования: измерение

концентрационных зависимостей удельного сопротивления, параметра решетки и плотности.

Последние два параметра позволяют определить тип доминирующих дефектов в образцах в зависимости от состава сплавов исследуемой системы. Концентрационная зависимость удельного сопротивления дает возможность регистрировать процессы упорядочения в системе, связанные с уменьшением рассеяния носителей тока и соответственным ростом их подвижности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В работе были синтезированы пленочные образцы твердых растворов системы Pb — Bi в концентрационной области от 0 до 9 моль. % висмута. Все образцы твердых растворов получали методом последовательного испарения компонентов (Pb и Bi) с последующим отжигом в вакууме полученного двуслойного покрытия для достижения однородности в результате диффузии компонентов. В рабочем объеме установки ВУП-5 поддерживался вакуум $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Напыление осуществляли на подложку из оптического стекла, предварительно подвергнутого химической очистке. В качестве исходных компонентов использовали: свинец марки С0000 (ГОСТ 2286-77) и Би-0000 (ГОСТ 3778-77). Толщина получаемых пленок составляла ~1,5 мкм. Для

осуществления процесса взаимной диффузии компонентов полученные пленки отжигали при температуре 503 ± 1 К в течение 250 мин. Время отжига выбирали по наступлению постоянства удельного сопротивления образцов.

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

Измерение удельного сопротивления (ρ) проводили на постоянном токе четырехзондовым методом [6]. Погрешность определения ρ не превышала 6% от измеряемой величины. Измеренные значения удельного сопротивления полученных пленок приведены в виде графика на рис. 1.

Тип проводимости твердых растворов, определяли по знаку термо-э.д.с. Измерения осуществляли, используя метод горячего зонда. Учитывая, что пленки осаждали на диэлектрическую подложку (стекло), горячий и холодный зонды располагали на небольшом расстоянии с одной стороны пленки. Температуры в месте контакта с образцом горячего и холодного зондов измеряли хромель-алюмелевыми термопарами.

Параметр элементарной ячейки кристаллической решетки образцов определяли методом порошка с вращением образца в собственной плоскости. Рентгеноструктурное исследование проводили на дифрактометре «Дрон-4». В работе использовали CuK_{α} -излучение с длиной волны $\lambda = 0,154051$ нм. Для увеличения точности рентгеновского определения параметра решетки применяли специальную

методику. Проводили съемку рефлексов на увеличенных брегговских углах ($\theta > 60^\circ$) [7] в дискретном режиме с шагом $0,1^\circ$ и временем экспозиции в каждой точке 10 с. Точное значение угла дифракции устанавливалось по центру тяжести соответствующего отражения в режиме накопления сигнала и рассчитывалось по формуле:

$$2\theta = \left(\sum_i f(2\theta_i) 2\theta_i \right) / \sum_i f(2\theta_i)$$

где $2\theta_i$ — значение двойного угла дифракции в точке профиля рентгеновского отражения; $f(2\theta_i)$ — интенсивность рефлекса при угле $2\theta_i$.

В полученные значения углов 2θ рентгеновских отражений вводились обязательные поправки на «ноль» детектора и постоянную времени дифрактометра. Полученный таким образом угол отражения θ использовался для расчета параметра элементарной ячейки твердого раствора. Окончательное значение параметров определялось линейной экстраполяцией полученных значений для каждого отражения к углу $\theta = 90^\circ$. Погрешность определения межплоскостных расстояний не превышала $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ нм. Значения параметра кристаллической ячейки для пленочных образцов системы Pb — Bi приведены в виде графика на рис. 2.

Для измерения плотности пленок был выбран метод гидростатического взвешивания [8]. Определение плотности выполнялось на установке фирмы SARTORIUS (модель ME235S в комплекте с набором для определения плотности YDK01). При этом предел допускаемой погрешности весов составлял $\pm 3 \cdot 10^{-4}$ г. В качестве вспомогательной жидкости был выбран авиационный керосин. Так

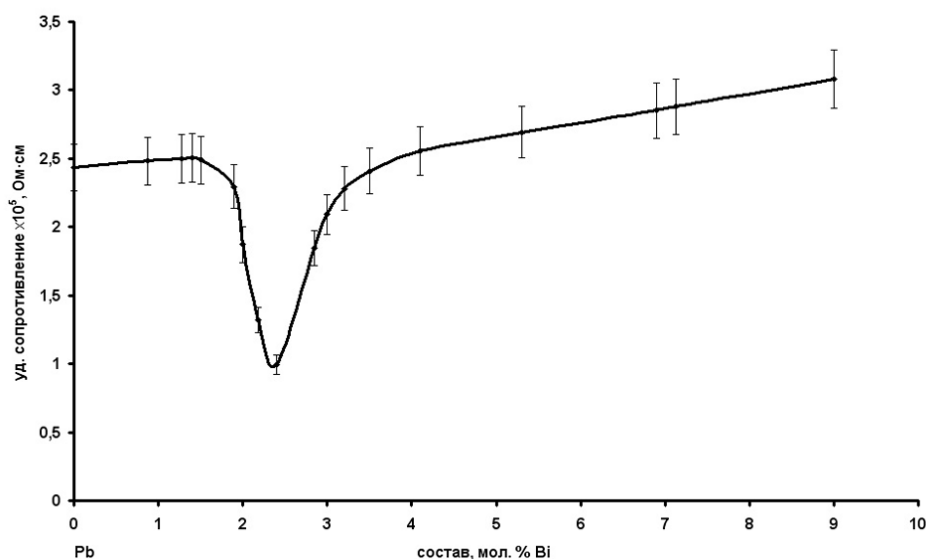


Рис. 1. Зависимость удельного сопротивления твердых растворов системы Pb — Bi от состава

как не существуют строгих табличных данных плотности керосина (плотность керосина при 20 °С варьируется от 0,78 до 0,85 г/см³), необходимо было определить его плотность. Для этого проводили три взвешивания вспомогательного груза: в воздухе, дистиллированной воде, и керосине. Плотность керосина определяли по формуле:

$$\rho_{ж} = \frac{m_{г} - m_{г.ж.}}{m_{г} - m_{г.в.}} (\rho_{в} - D) + D,$$

где $m_{г}$ — масса груза в воздухе, $m_{г.ж.}$ — масса груза в керосине, $m_{г.в.}$ — масса груза в воде, $\rho_{в}$ — плотность воды, D — плотность воздуха ($D=0,0012$ г/см³). Все измерения проводились при одной и той же температуре. Для повышения точности исследований измерения проводили не менее пяти раз и вычисляли среднее значение. Пленку, напыленную на стеклянную подложку, аккуратно отслаивали с

помощью пинцета. Для проведения достаточного количества измерений пленку разрезали на несколько равных частей. Затем последовательно взвешивали пленку в воздухе с сохранением массы в памяти весов, и повторяли взвешивание в керосине. При измерении принимались меры для предотвращения образования пузырьков воздуха в жидкости. Расчеты велись по формуле

$$\rho_{п} = \frac{m_{п} (\rho_{к} - D)}{(m_{п} - m_{п.к.})k} + D$$

где $\rho_{п}$ — плотность пленки, $m_{п}$ — масса пленки в воздухе, $m_{п.к.}$ — масса пленки в керосине, $\rho_{к}$ — плотность керосина, D — плотность воздуха ($D = 0,0012$ г/см³), k — коэффициент, учитывающий силу, влияющую на держатель из набора для определения плотности ($k = 0,99983$ внесен в параметры программы установки).

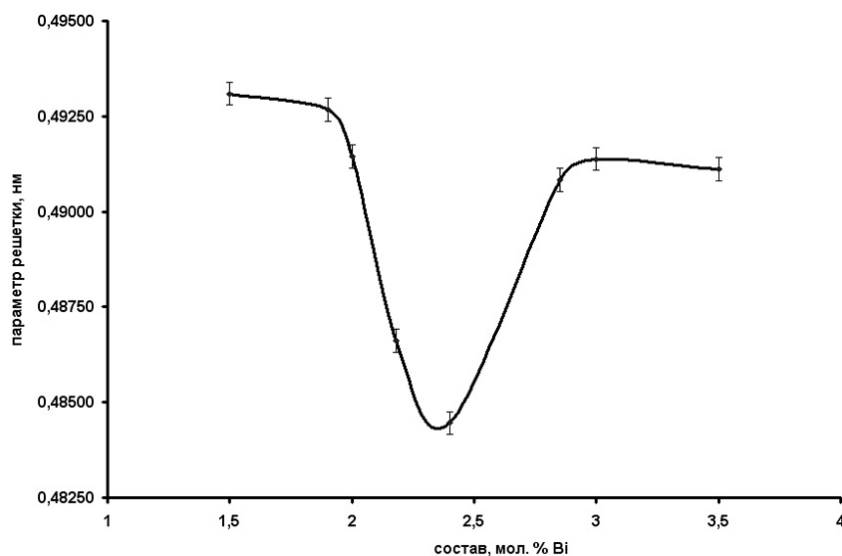


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра решетки твердых растворов системы Pb — Bi

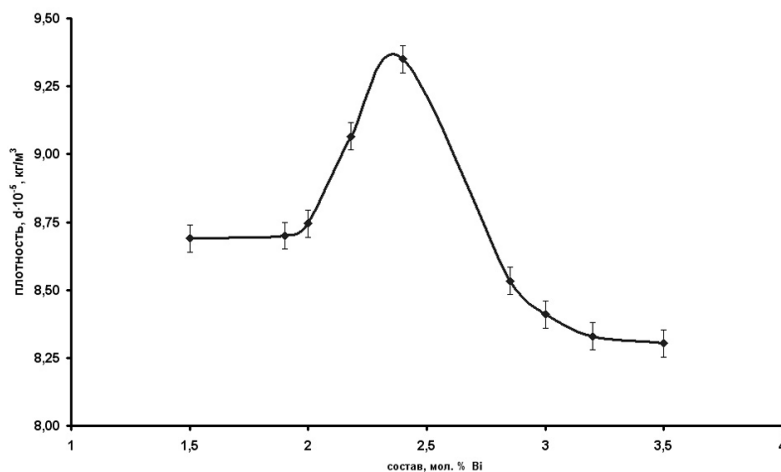


Рис. 3. Концентрационная зависимость плотности твердых растворов системы Pb — Bi

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1—3 приведены изотермы удельного сопротивления, параметра решетки и плотности образцов твердых растворов. На всех этих концентрационных зависимостях фиксируются экстремумы свойств в одном и том же интервале концентраций. Из графика (рис. 1) видно, что удельное сопротивление плавно растет на начальном участке «*ab*», что согласуется с одним из законов Курнакова, по которому образование твердого раствора характеризуется увеличением электросопротивления сплавов. Затем (участок «*bc*» кривой) удельное сопротивление резко падает, достигая минимума в точке *c* кривой. Можно предположить, что, начиная с состава ~1,8 моль. % Вi, в исследуемой системе происходит взаимодействие собственных точечных дефектов свинца с примесными атомами висмута. При этом образуются комплексы (малочастичные кластеры), которые создают сверхструктуру, соответствующую упорядоченному их расположению в решетке. При этом эффект рассеяния электронов проводимости на примесных атомах уменьшается, что сопровождается ростом подвижности носителей заряда (рис. 4).

Следует отметить, что взаимодействие «точечный дефект — примесный атом» наступает при определенном содержании примесных атомов висмута, когда расстояние между ними и точечными дефектами (вакансиями) свинца становится минимальным (4—6 атомных расстояний).

При определенном уровне концентрации атомов висмута описанный процесс образования кластеров достигает насыщения (точка «*c*» кривой),

а затем идет на спад (ветвь «*cd*» кривой на рис. 1). Начиная с состава 3,6—4 моль. % Вi процесс статистического замещения атомов свинца атомами висмута вновь становится преобладающим (ветвь «*de*» кривой), и далее идет процесс формирования твердого раствора замещения, характерный для металлических систем.

Отмеченные закономерности, сопровождающиеся образованием экстремумов, наблюдаются и на концентрационных зависимостях параметра решетки и плотности (рис. 2, 3). Параметр решетки плавно изменяется вплоть до состава 1,8 моль. % Вi (рис. 2). Затем наблюдается резкий минимум (отрезок «*bc*»). Можно предположить, что «залечивание» вакансий матрицы атомами висмута с образованием упорядоченных кластеров приводит к сжатию решетки и уменьшению ее параметра. Соответственно плотность образцов растет (рис. 3), достигая максимума при составе 2,4 моль. % Вi, а затем уменьшается. Ход ветвей «*cd*» на всех трех кривых можно объяснить разрушением образовавшихся кластеров при значительном увеличении концентрации легирующей примеси висмута.

Вакансионный характер процесса образования экстремумов на кривых состав-свойство подтверждает расчет разностной концентрации дефектов (ΔN) межузельных атомов и вакансий (рис. 5). Измерение плотности и периода решетки дает разностную концентрацию дефектов [9]:

$$\Delta N = \Delta d N_0 M^{-1} + 3 \Delta a N_0 d a^{-1} M^{-1} + C_{\text{пр.}} / (1 - M_{\text{пр.}} / M)$$

где M — молярная масса исходного вещества, $M_{\text{пр.}}$ — молярная масса примеси, $C_{\text{пр.}}$ — концентрация введенной примеси, d — плотность образцов,

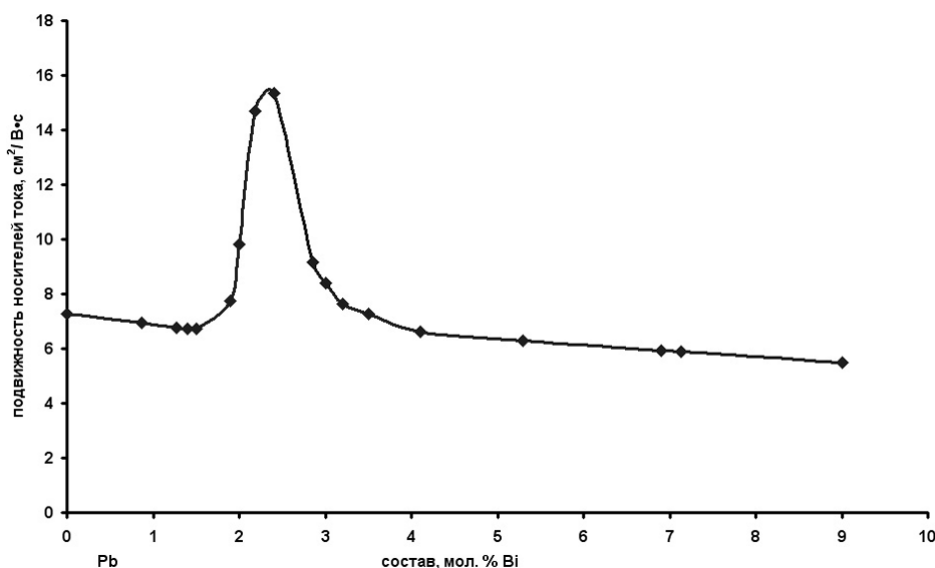


Рис. 4. Зависимость подвижности носителей тока твердых растворов системы Pb — Вi от состава

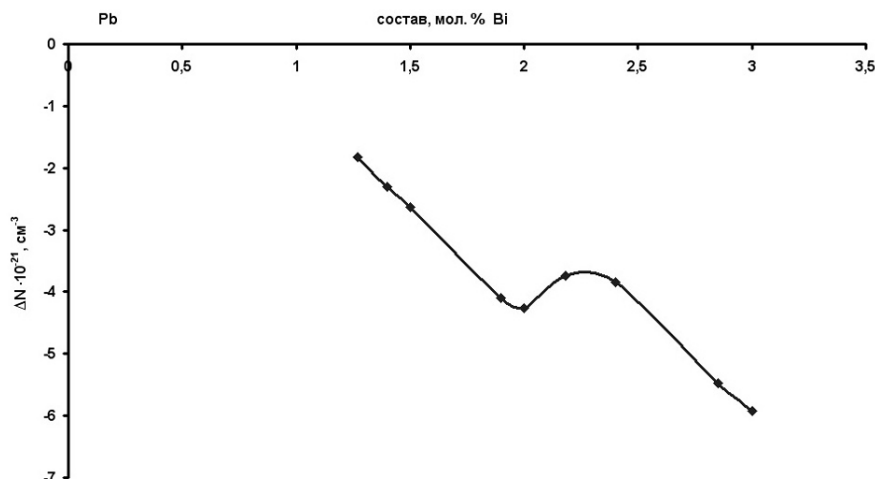


Рис. 5. Изменение разности концентрации дефектов в твердых растворах системы Pb — Вi

a — параметр решетки образцов, Δd — изменение плотности, обусловленное введением примеси, Δa — изменение параметра решетки, N_0 — постоянная Авогадро.

Рассчитанная разностная концентрация дефектов ΔN характеризует величину преобладания одного вида дефектов (вакансий) над другим (междоузельными атомами). Отрицательный знак ΔN свидетельствует о вакансионном процессе, происходящем при образовании разбавленного твердого раствора. С ростом концентрации атомов висмута отрицательная величина ΔN увеличивается, что соответствует росту концентрации вакансий. Образование кластеров уменьшает концентрацию вакансий (небольшой подъем кривой), а затем она снова возобновляется при более глубоком процессе легирования.

Соотношение радиусов атомов основного и легирующего компонентов позволяет судить о протяженности концентрационных областей образования экстремумов на кривых состав-свойство. В системе свинец-висмут существует две области ограниченных твердых растворов: α -твердый раствор на основе свинца и β -твердый раствор на основе висмута. В первом случае происходит легирование атомами меньшего размера по сравнению с размерами основного компонента ($r_{Pb} > r_{Bi}$). Во втором случае атомы большего размера (свинца) замещают атомы меньшего размера в решетке основного компонента — висмута. Естественно предположить, что в первом случае формирование твердого раствора замещения приводит к меньшим деформационным напряжениям в структуре, чем во втором случае. Из этого следует, что при больших деформациях возникает стимулированная ими значительная концентрация дефектов (вакансий)

уже при небольшом количестве примесных атомов, и, как следствие, их взаимодействие с примесными атомами наступает сравнительно быстро (~1,0 моль. % Pb). В случае же легирования свинца висмутом, имеющим меньшие размеры атомов по сравнению с решеткой свинца, нарастание стимулированных дефектов происходит значительно медленнее и их соизмеримая концентрация с количеством атомов легирующего компонента достигается значительно позднее. Соответственно, экстремумы на кривых состав-свойство в случае твердых растворов на основе Вi возникают уже при составе ~1,0 моль. % Pb [5], а на основе Pb — около 3,5 моль. % Вi. Это еще раз подтверждает вакансионную модель образования экстремумов.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- на фазовой диаграмме Pb—Вi вблизи чистого свинца зафиксирована концентрационная область с экстремальным изменением свойств, которая составляет 1,5—3,5 моль. % Вi;

- установлено, что протяженность области экстремумов на изотермах свойств во многом определяется соотношением атомных радиусов компонентов;

- предложена модель формирования разбавленных твердых растворов в системе свинец-висмут, учитывающая взаимное влияние на кристаллическую структуру твердого раствора как примесных атомов, так и собственных точечных дефектов матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Вол А. Е. Строение и свойства двойных металлических систем: в 4 т. / А. Е. Вол. — Т.2. — М.: Госуд. изд-во физико-математической литературы, — 1962. — С. 198—209.

2. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов: в 2 т. / Р. П. Эллиот. — М. — 1970. — Т.1. — С. 207—233.
3. Громов Б. Ф. Физико-химические свойства расплавов свинец-висмут / Б. Ф. Громов, Б. А. Шматко // Журн. ядерная энергетика. — 1996. — №4. — С. 35—36.
4. Еременко В. Н. Термодинамические свойства жидких растворов в системах свинец-висмут и кадмий-свинец / В. Н. Еременко, О. М. Еременко, Т. П. Бруевич. — М., 1981. — №7. С. 658—677.
5. Бондарев Ю. М. Синтез и свойства твердых растворов системы $\text{Bi}_{1-x}\text{Pb}_x$ вблизи висмута / Ю. М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, О. В. Глушь // Журн. Вестник ВГУ. Сер: Химия, Биология, Фармация. — 2006. — №2. — С. 21—24.
6. Павлов Л. П. Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л. П. Павлов. — М.: Высш. Шк. — 1987. — 239 с.
7. Миркин А. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / А. И. Миркин. — М.: Физматгиз. — 1961. — 187 с.
8. Епанчинцев О. Г. Источники ошибок при определении плотности методом гидростатического взвешивания / О. Г. Епанчинцев // Заводская лаборатория. — 1970. — № 5. — С. 557—560.
9. Губенко А. Я. Влияние структурного состояния расплава на дефектообразование в кристаллах / А. Я. Губенко // Цв. Металлы. — 1985. — №5. — С. 59—62.

Бондарев Юрий Максимович — доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Гончаров Евгений Григорьевич — профессор кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208973

Шрамченко Ирина Евгеньевна — доцент кафедры общей и неорганической химии Воронежского государственного университета; тел.: (473) 2208610

Bondarev Yuri M. — associate professor at general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Goncharov Eugeny G. — professor at general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208973

Shramchenko Irina E. — associate professor at general and inorganic chemistry department, Voronezh State University; tel.: (473) 2208610