

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ В СИСТЕМЕ ГЕРМАНИЙ — ОЛОВО

© 2011 Ю. М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, И. Е. Шрамченко

Воронежский государственный университет, Университетская пл. 1, 394006 Воронеж, Россия

Поступила в редакцию 10.03.11 г.

Аннотация. Исследованы поликристаллические объемные образцы твердых растворов системы германий-олово, полученные методом прямого синтеза. Уточнена область твердых растворов (0,2—0,24 мол. % Sn) с экстремальным изменением свойств. Рассчитана разность концентраций преобладающих 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.

ВВЕДЕНИЕ

Германий является модельным полупроводником, свойства которого хорошо изучены, в том числе и особенности формирования твердых растворов на его основе, связанные с образованием экстремумов на кривых состав — свойство [1, 2]. Высокая чувствительность полупроводников к структурным нарушениям позволяет особенно четко обнаруживать отклонения от закона Рауля в области разбавленных твердых растворов.

Выбор олова в качестве легирующей примеси обоснован его изовалентностью по отношению к германию, что позволяет упростить анализ наблюдаемых процессов при формировании твердого раствора.

Образование экстремумов на изотермах свойств интерпретируется с различных точек зрения. В работе [3] их появление связывается с процессами структурной перестройки в расплавах системы «основной компонент — легирующая примесь», которые затем проявляются в закристаллизованных твердых растворах возникновением экстремумов на концентрационных зависимостях электрофизических и термодинамических параметров. Таким образом, постулируется корреляция между свойствами жидкой и твердой фаз.

Другой точки зрения на причину появления экстремумов придерживаются авторы работ [4—6], в которых их образование связано с взаимодействием примесных атомов с точечными дефектами основного компонента (матрицы) при достижении их сопоставимых концентраций.

Целью настоящей работы было выяснение физико-химической природы образования аномалий при формировании разбавленных твердых растворов в системе германий — олово.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были приготовлены образцы в концентрационной области 0,15—0,25 мол. % Sn, с шагом 0,01 мол. % путем прямого сплавления компонентов. С этой целью использовался германий поликристаллический марки ГПЗ-1 (ГОСТ 16154-80), а также олово марки ОВЧ-000 (ГОСТ 860-75). Навески компонентов из расчета 10 г общей массы слитка загружали в кварцевую ампулу, которую затем вакуумировали до остаточного давления $1,3 \cdot 10^{-3}$ Па и помещали в печь сопротивления. Нагрев реакционной системы осуществляли до температуры, на 20—25 К выше точки кривой ликвидуса данного сплава. Для гомогенизации расплав подвергался изотермической выдержке в течение трех часов, после чего проводилось закаливание образцов в холодную воду для сведения к минимуму ликвационных процессов. Извлеченные после синтеза из ампул образцы шлифовали наждачной бумагой и протравливали в стандартном травителе СР-4 для удаления дефектного поверхностного слоя. Количественный анализ образцов проводился с помощью сканирующего рентгеновского микроанализатора JXA-840 [7].

На полученных сплавах были проведены измерения удельного сопротивления, постоянной решетки, плотности, микротвердости, термоэдс, а

также проведен расчет разности концентраций точечных дефектов в образцах (междоузельных атомов и вакансий).

При измерении удельного сопротивления сплавов использовался четырехзондовый метод Вальдеса [8]. Тип проводимости образцов определяли по знаку термоэдс методом горячего зонда. Температура зонда при измерениях устанавливалась на 10—15 К выше комнатной, и контролировалась хромель–алюмелевой термопарой.

Параметр кристаллической решетки синтезированных образцов определялся методом порошка на многоцелевом дифрактометре «ДРОН-3М». Использовалось фильтрованное $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучение, имеющее длину волны $\lambda = 0,15418$ нм. Для увеличения точности рентгеновского определения параметров решетки съемку рефлексов проводили на увеличенных брэгговских углах ($\Theta > 60^\circ$) [9] в дискретном режиме с шагом $0,1^\circ$ и временем экспозиции в каждой точке 10 с.

Определение плотности выполнялось методом гидростатического взвешивания 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.

Измерение микротвердости образцов проводилось на приборе ПМТ-3 с учетом осложнений, связанных с пластической деформацией, структурными дефектами, повышенной склонностью к трещинообразованию и скалыванию образцов [10].

РЕЗУЛЬТАТЫ ИЗМЕРЕНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1—5 приведены результаты измерения указанных параметров твердых растворов. На первых четырех изотермах в одном и том же концентрационном интервале наблюдаются экстремумы свойств — отчетливо выраженные максимумы. Комплекс приведенных концентрационных зависимостей позволяет сделать определенные выводы о процессах, проходящих в твердых растворах.

Известно [11], что появление в решетке основного компонента более крупных атомов примеси создает напряжения — поле упругих деформаций. Это уменьшает энтальпию образования точечных дефектов (вакансий) и вызывает их дополнительную генерацию. Изменение энтальпии образования вакансий при этом равно энергии взаимодействия дефекта с полем упругих деформаций ($\Delta E_{\text{вз}}$), которая пропорциональна концентрации дефектов. Отсюда относительное изменение концентрации дефектов в деформированном кристалле записывается в виде:

$$\frac{X_V^1}{X_V} = \exp(\Delta E_{\text{вз}} / kT)$$

где X_V^1 — концентрация дефектов в деформированном кристалле, а X_V — концентрация дефектов в кристалле без влияния деформации.

Из приведенного соотношения следует, что при $\Delta E_{\text{вз}} > 0$ введение крупных атомов вызывает в решетке деформацию сжатия и, как следствие, про-

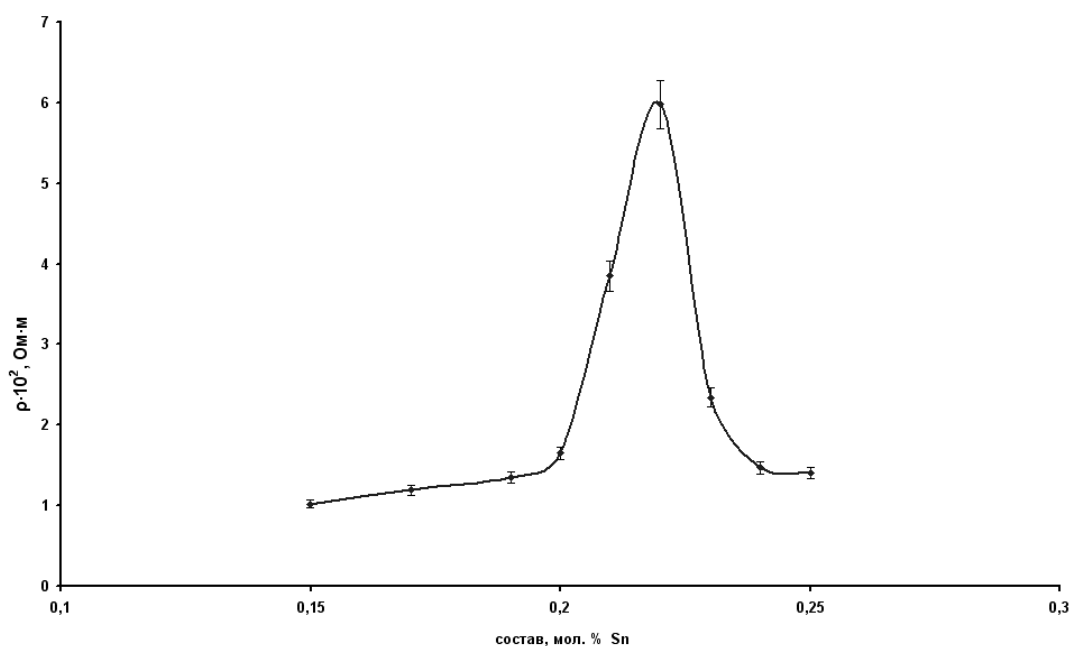


Рис. 1. Концентрационная зависимость удельного сопротивления твердых растворов системы Ge — Sn

изойдет возрастание концентрации вакансий. Причем абсолютное значение $\Delta E_{\text{сз}}$ будет пропорционально количеству введенной примеси, и на определенном этапе легирования суммарная концентрация собственных и стимулированных дефектов может резко возрасти до значений, сопоставимых с концентрацией примеси. В этом случае становится возможным взаимодействие между примесными атомами и вакансиями, приводящее к образованию комплексов (малочастичных кластеров), отвечающих за появление экстремумов.

Учитывая приведенные соображения, кривые «состав-свойство» на рис. 1—5 можно интерпре-

тировать следующим образом. На начальных участках кривых происходит образование статистически неупорядоченного твердого раствора, в котором атомы олова могут с равной вероятностью как замещать атомы германия в узлах решетки, так и встраиваться в междоузлия (размеры узлов и междоузлий в решетке германия соизмеримы). Эти участки кривых соответствуют общим закономерностям образования неупорядоченного твердого раствора: в решетке германия появляются более крупные атомы олова, что и приводит к росту постоянной решетки, плотности, микротвердости. Удельное сопротивление также увеличивается, что

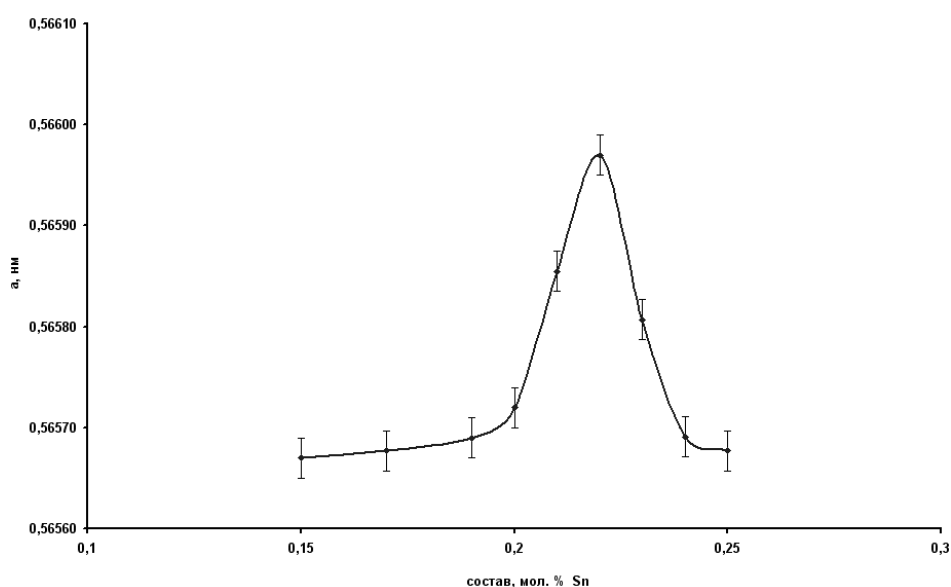


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра решетки твердых растворов системы Ge — Sn

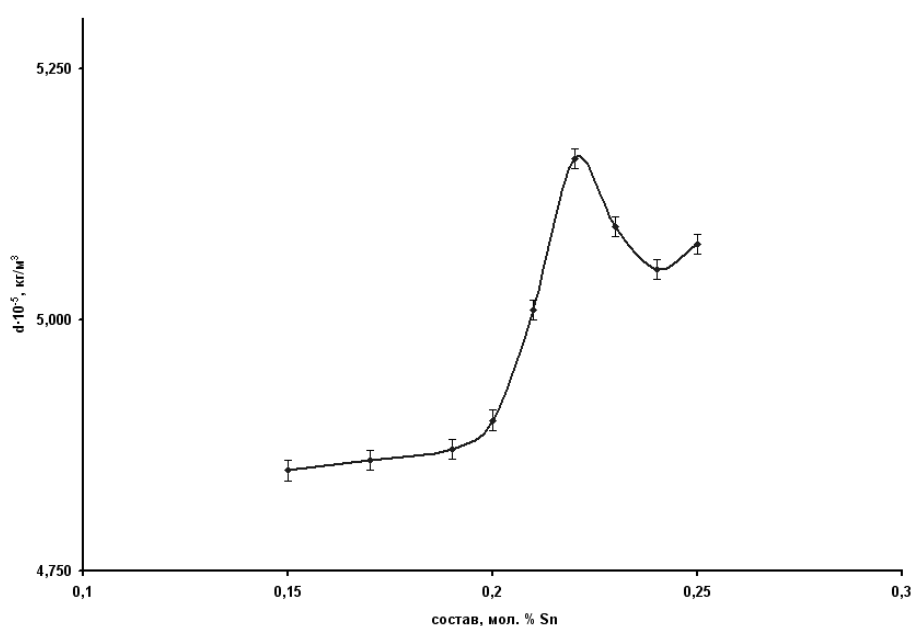


Рис. 3. Концентрационная зависимость плотности твердых растворов системы Ge — Sn

соответствует закону Курнакова для изотерм удельного сопротивления твердых растворов.

Постепенное накопление дефектов (вакансий и примесных атомов) приводит к их сближению и при достижении критического расстояния между дефектами становится вероятным их взаимодействие между собой с образованием малочастичных кластеров, расположенных неупорядоченно в решетке. Это взаимодействие, проходящее в узком интервале концентраций, ответственно за появление восходящей ветви экстремума. Образующиеся кластеры вносят дополнительный вклад в деформацию решетки германия, что и приводит к резкому возрастанию микротвердости образцов в этом

диапазоне концентраций. Неупорядоченное расположение кластеров в решетке также ответственно за рост удельного сопротивления (увеличивается рассеяние носителей тока). Параметр решетки и плотность при этом увеличиваются, что связано с достаточно большими размерами кластеров.

Ниспадающие ветви экстремумов можно объяснить с двух точек зрения. Во-первых, рост концентрации кластеров приводит к процессу взаимного отталкивания, что может стимулировать их упорядоченное размещение в решетке. С другой стороны можно предположить, что легирование германия оловом выше определенной концентрации примеси приводит к распаду кластерных об-

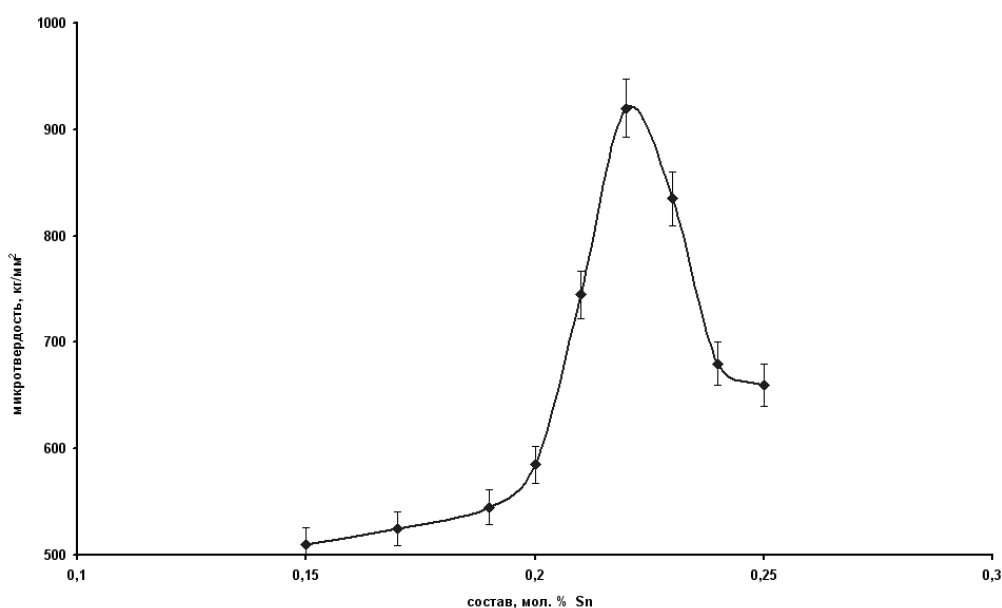


Рис. 4. Изменение микротвердости в твердых растворах системы Ge — Sn вблизи чистого германия

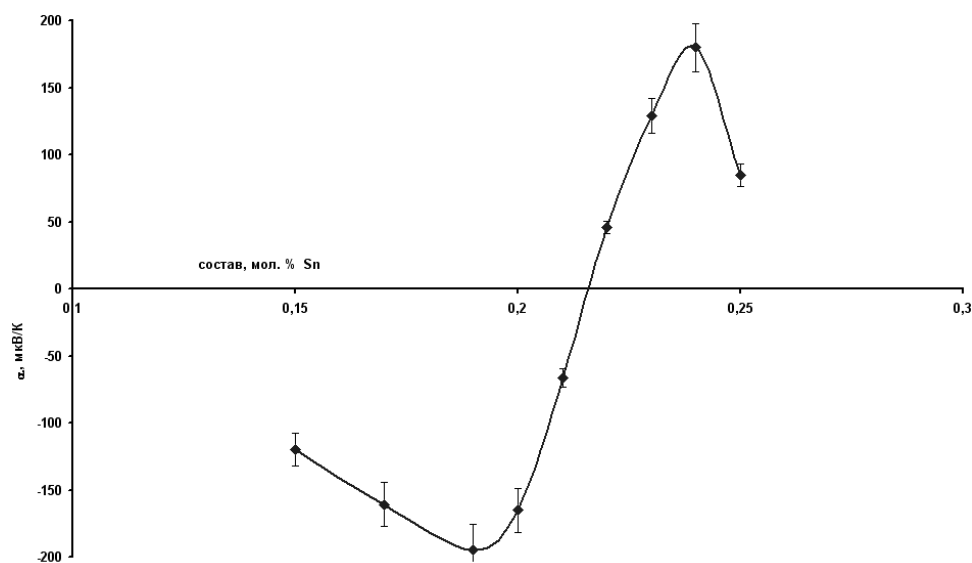


Рис. 5. Изменение коэффициента термоэдс в твердых растворах системы Ge — Sn вблизи чистого германия

разований, что также уменьшает их влияние на экстремальное изменение параметров твердого раствора.

Таким образом, процессы, протекающие в сплавах до и после 0,22 мол. % Sn, носят различный характер, о чем косвенно свидетельствует и концентрационная зависимость термоэдс (рис. 5). Если в докритических сплавах знак этого параметра отрицателен, то после 0,22 мол. % Sn знак термоэдс меняется на противоположный.

Тип преобладающих дефектов на разных участках кривых состав — свойство можно определить на основе результатов измерения плотности и периода решетки. Разностная концентрация определяется из формулы [11]:

$$\Delta N = \Delta d N_a A_{\text{Ge}}^{-1} + 3 \Delta a N_a d a^{-1} A_{\text{Ge}}^{-1} - C_{\text{Sn}} (A_{\text{Sn}} - A_{\text{Ge}})$$

где ΔN — разность концентрации межузельных атомов (или комплексов на основе межузлий) и вакансий, d — плотность образцов, a — период кристаллической решетки образцов, N_a — число Авогадро, Δd и Δa — разность параметров d и a образцов и чистого германия, термообработанного при тех же условиях, что и сами сплавы; A_{Ge} и A_{Sn} — атомные массы компонентов.

Разностная концентрация дефектов ΔN , рассчитанная по приведенному уравнению (рис. 6), показывает, что вплоть до состава 0,20 мол. % Sn в системе происходит нарастание концентрации вакансий ($\Delta N < 0$). Начало взаимодействия

«вакансия-примесь» с образованием кластеров приводит к резкому уменьшению концентрации вакансий и переходу кривой из отрицательной области в положительную ($\Delta N > 0$). Этот факт свидетельствует о том, что размещение кластеров в решетке германия происходит, в основном, за счет межузлий кристалла германия. Соответствующий процесс достигает максимума при составе 0,22 мол. % Sn, после чего кривая снова переходит в отрицательную область, что можно связать с разрушением образовавшихся кластеров при избытке примесных атомов.

ВЫВОДЫ

Установлена область твердых растворов в системе германий — олово вблизи чистого германия (0,2—0,24 мол. % Sn), обладающая аномальными свойствами, которые проявляются в виде экстремумов на кривых состав-свойство.

Предложена модель формирования твердого раствора при легировании германия изовалентной примесью (оловом), учитывающая взаимное влияние на кристаллическую структуру твердого раствора как примесных атомов, так и собственных точечных дефектов матрицы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Угай Я. А., Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорган. Мат. 1987. Т. 23. № 12. С. 1945—1947.

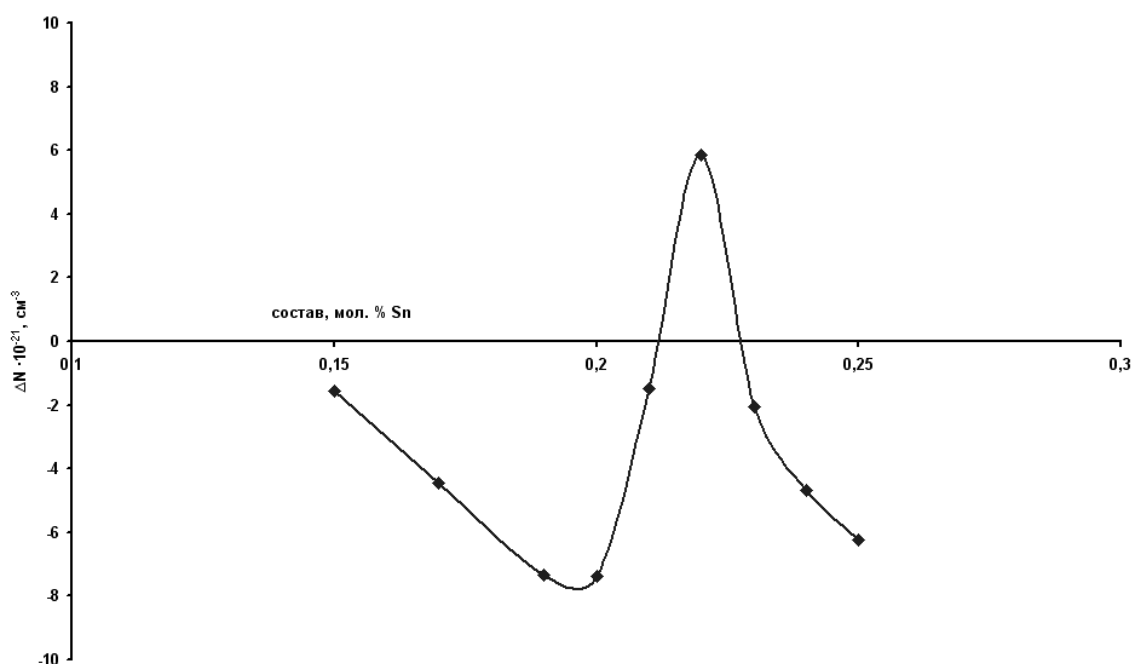


Рис. 6. Зависимость разностной концентрации дефектов в твердых растворах системы Ge — Sn

2. *Бондарев Ю. М., Ховив В. Н.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 1999. Т. 1. № 1. С. 106—108.
3. *Губенко А. Я.* // Цв. Металлы. 1985. № 5. С. 59—62.
4. *Бондарев Ю. М., Бирючинский Е. В., Гончаров Е. Г.* // Ж. Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация. 2003. № 1. С. 5—8.
5. *Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г., Ховив В. Н.* // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 9—16.
6. *Гончаров Е. Г., Бондарев Ю. М.* // Тез. докл. II Всероссийской конференции «Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах» («ФАГРАН-2004»). Воронеж, 10—15 октября. 2004. Т. 2. С. 358—360.
7. *Мени Л., Тиксье Р.* Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. Ф. Морис. М.: Металлургия, 1985. 407 с.
8. *Павлов Л. П.* Методы измерения параметров полупроводниковых материалов / Л. П. Павлов. М.: Высш. Шк. 1987. 239 с.
9. *Миркин А. И.* Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов / А. И. Миркин. М.: Физматгиз. 1961. 187 с.
10. *Глазов В. М.* Микротвердость металлов и полупроводников / В. М. Глазов, В. Н. Вигдорович. М.: Металлургия. 1969. 248 с.
11. *Мильвидский М. Г.* Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников / М. Г. Мильвидский, В. Б. Освенский. М.: Металлургия. 1984. 256 с.

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

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

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

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

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

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