

СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ И ДЕФЕКТООБРАЗОВАНИЕ В ЖИДКИХ И ТВЕРДЫХ РАСТВОРАХ (КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ В РАСПЛАВАХ)

©2015 Ю. М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, И. Е. Шрамченко

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Поступила в редакцию 25.12.2014 г.

Обзор часть I

Аннотация. В настоящем обзоре приводится анализ работ, посвященных структурным превращениям в расплавах и твердых растворах, связанным с комплексо- и дефектообразованием при легировании основного компонента системы примесью. Структурные превращения фиксируются в виде экстремумов на концентрационных зависимостях структурно-чувствительных свойств исследуемых фаз.

Предложены различные модели, описывающие механизм образования экстремумов на основе взаимодействия примесного компонента с комплексами основного вещества (матрицы).

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

В последние десятилетия появилось довольно большое количество сообщений о структурных превращениях в расплавах и твердых растворах, содержащих небольшое количество легирующей примеси [1—5]. Эти структурные превращения характеризуются проявлением на изотермах структурно-чувствительных свойств экстремумов, величина которых далеко выходит за пределы ошибки измерения.

Полученные результаты однозначно связаны с природой химической связи в исследуемых образцах: протяженность концентрационной области раствора с наблюдаемыми экстремумами свойств в полупроводниковых материалах была значительно уже, чем в металлических твердых растворах. В первом случае это были десятые доли мольного процента примеси, а во втором — единицы [5, 6].

По-видимому, впервые с образованием экстремумов на кривых состав — свойство твердых растворов системы CdS-CdO столкнулся Б. Ф. Ормонт [7]. В области концентрации CdO порядка 0.1 моль. % кривые зависимости состав-свойство обнаружили экстремумы (рис. 1—4). Так, кривая темновой проводимости имела очень резкий ми-

нимум (рис. 1), где логарифм σ изменялся на 10 единиц! Подобные эффекты были обнаружены на кривой отношения темнового и светового сопротивления (резкий максимум, рис. 2), на зависимости смещения края полосы поглощения от концентрации (рис. 3) и на концентрационной зависимости периодов идентичности (рис. 4).

Б. Ф. Ормонт предположил, что при небольших добавках CdO (до 0.1 моль %) кислород занимает вакансии в подрешетке серы, увеличивая сопротивление образцов. Падение сопротивления образцов с большим содержанием CdO предположительно объяснялось восстановительным действием кислорода с образованием SO₂ и увеличением концентраций вакансий серы. Таким образом, эта рабочая гипотеза практически не объясняла смену характера проводимости в чрезвычайно узком интервале концентраций легирующей примеси.

Более глубокое исследование причин образования экстремумов на кривых состав-свойство в расплавах было сделано в [1]. Объектом исследования были расплавы Si(Ge)-Au и Ge-Sb, в которых были обнаружены комплексы на основе золота и Si(Ge). В зависимости от содержания вводи-

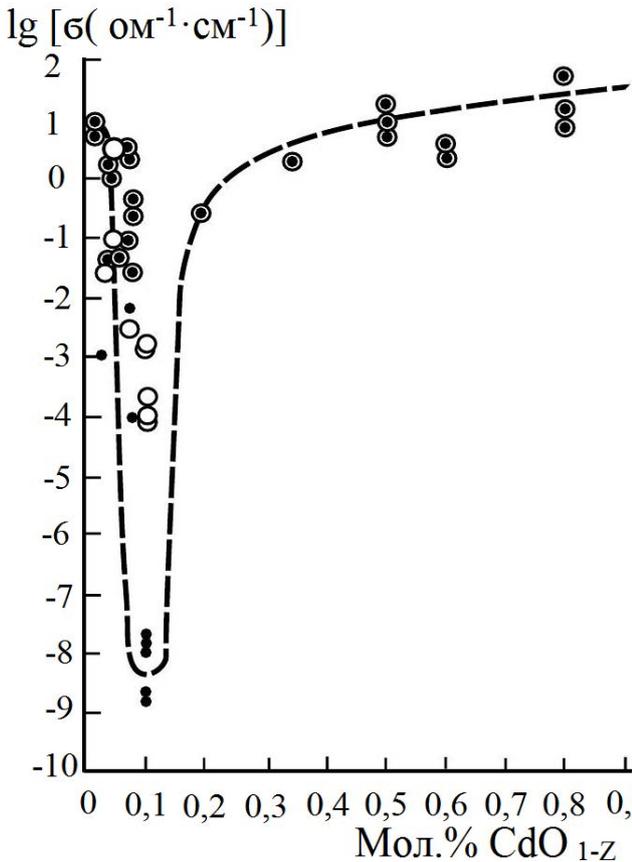


Рис. 1. Зависимость проводимости $\lg \sigma$ от концентрации CdO в фазе CdS (CdO) (монокристалл):

- — точки темновой проводимости;
- — точки световой проводимости;
- кривая для темновой проводимости с резким минимумом при 0.1 мол.% CdO_{1-z}

мого микрокомпонента (МК) — сурьмы в диапазоне до 1 масс.% измерялись параметры, характеризующие свойства расплавов: поверхностное натяжение на границе жидкость–газ ($\sigma_{жг}$), а также плотность и растекаемость. Все эти параметры измерялись при различных температурах, и на всех кривых состав-свойство были обнаружены экстремумы при одной и той же концентрации МК.

Далее из исследуемых расплавов были выращены монокристаллы, в которых менялась концентрация легирующих компонентов (Au, Sb, Al), и на основании определенных равновесных коэффициентов распределения K_{Au} , K_{Sb} , K_{Al} были построены их зависимости от концентрации сурьмы и алюминия в расплаве. На рис. 5 приведены зависимость K_{Sb} и поверхностного натяжения расплава Ge-Au-Sb от концентрации сурьмы (C''_{Sb}). Обе зависимости имеют экстремальные точки при одном и том же значении C''_{Sb} . Зависимость K_1 от концентрации

МК характеризует изменение концентрации мономерных частиц в расплаве (обозначаемые далее индексом 1).

На основании полученных экспериментальных результатов автор делает вывод, что частицы МК разрушают ассоциаты расплава, повышая его однородность. По мере увеличения концентрации МК его частицы увеличивают число мономерных частиц, а затем, по достижении определенной (критической) концентрации C_c , уменьшают их количество. Эта рабочая гипотеза автора объясняет смену механизма процессов в расплаве, но ничего не говорит о причинах смены их направления.

В цитируемой статье также приводится предполагаемая модель взаимодействия примеси (МК) с ассоциатами расплава, состоящими из $\sim 10^3$ атомов. При соударении частиц МК (компонент B) с ассоциатами A происходит перераспределение электронной плотности между атомами A в окрестности присоединения атома B. В результате атом A начинает отделяться от ассоциата в виде активного комплекса (A---B). Конечным продуктом этой реакции в зависимости от концентрации МК могут быть либо свободные атомы A и B (распад активного комплекса), либо образуется стабильный комплекс AB. В первом случае возрастает число

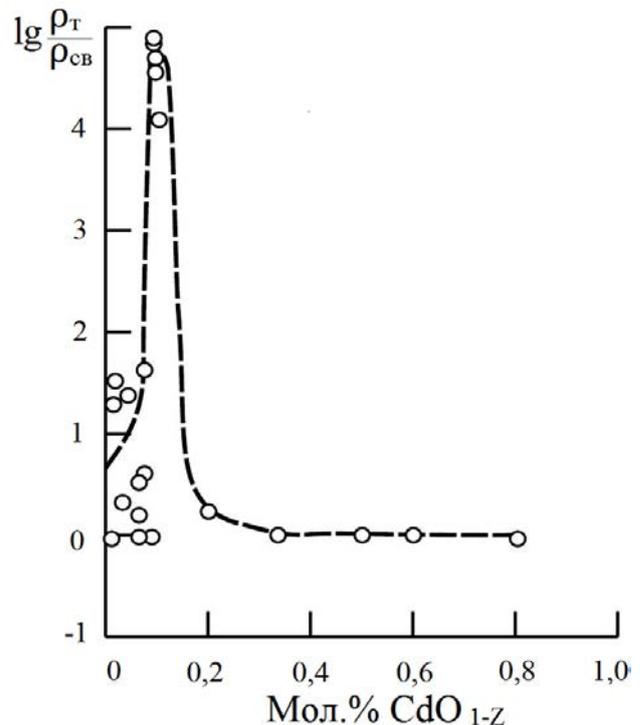


Рис. 2. Зависимость отношения $\rho_\tau/\rho_{св}$ монокристаллического CdS (CdO) от концентрации CdO

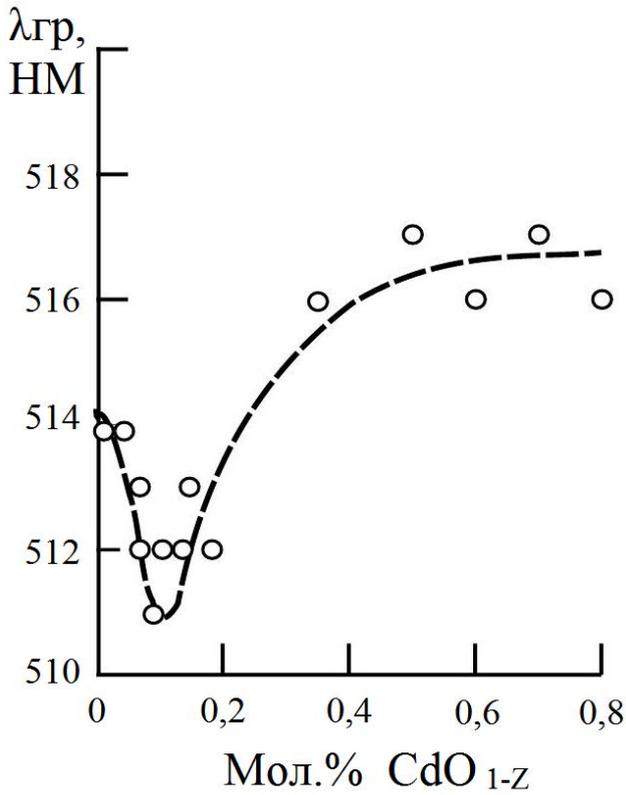
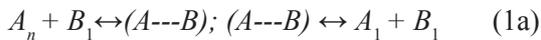


Рис. 3. Зависимость смещения края полосы поглощения $\lambda_{гр}$ от концентрации $(CdO)_n$ в $CdS (CdO)_n$

мономерных частиц в расплаве и уменьшается число и размер ассоциатов. Во втором варианте (при росте концентрации МК) прочность связи между атомами A и B возрастает настолько, что предпочтительней становится образование устойчивого комплекса AB . В этом случае неоднородность расплава должна увеличиваться.

Приведенные варианты можно представить в виде реакций:



Таким образом, в зависимости от концентрации МК конечным продуктом могут быть либо мономерные, либо полимерные частицы.

Изменение свободной энергии расплава при протекании в системе одновременно двух приведенных реакций (1a) и (16) записывается следующим образом:

$$G^E = [X_{A1} + X_B (1 - \varphi)] (\Delta H_{дисс} - T\Delta S_K) + (1 - \varphi)X_B (\Delta H_{AB} - T\Delta S_{KK}) - T\Delta S_{см} \quad (2)$$

где X — атомные доли компонентов, φ — доля атомов A_1 , образовавшихся по реакции (1a) и не

участвовавших в образовании комплекса AB ; $\Delta H_{дисс}$, ΔS_K , ΔH_{AB} , ΔS_{KK} — соответственно изменения энтальпий и колебательных энтропий при уходе атома A из ассоциата и при образовании комплекса AB ; $\Delta S_{см}$ — энтропия смешения.

В начальном концентрационном интервале X_B , когда в основном протекает реакция (1a), происходит увеличение X_{A1} . При этом

$$(\Delta H_{дисс} - T\Delta S_K) > (\Delta H_{AB} - T\Delta S_{KK}).$$

При больших X_B превалирует реакция (16), а знак у последнего неравенства меняется на обратный. В этих условиях, как это следует из уравнения (2), $\frac{dG^E}{dX_B}$ будет иметь минимум. Этому

минимуму должны отвечать экстремумы на кривых состав-свойство расплава, которые и были обнаружены на зависимостях вязкости, плотности, поверхностного натяжения от концентрации МК. Из статистической термодинамики известно, что чем меньше $\frac{dG}{dX}$, тем больше вероятность концентрационных флуктуаций и выше концентрация хаотически расплавленных частиц. Именно такие условия и возникают вблизи экстремумов полученных зависимостей. Этот результат также свидетельствует о правильности предложенной модели.

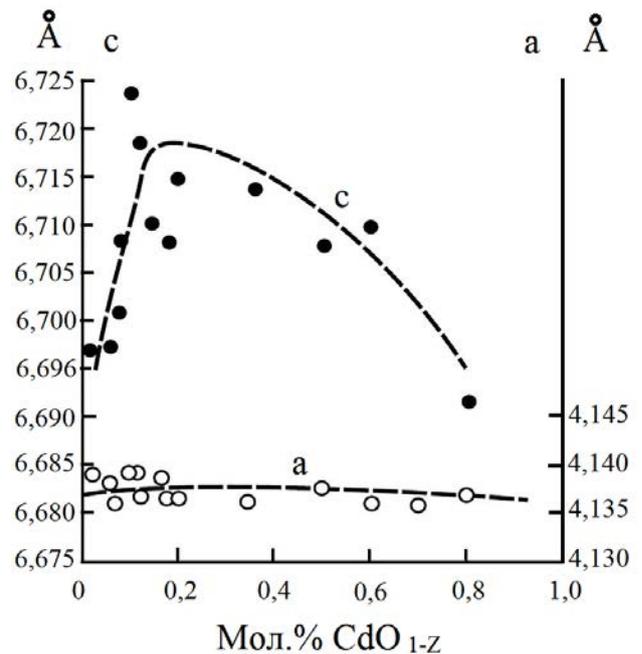


Рис. 4. Ход периодов идентичности c и a для $CdS (CdO)_n$ в зависимости от концентрации оксида

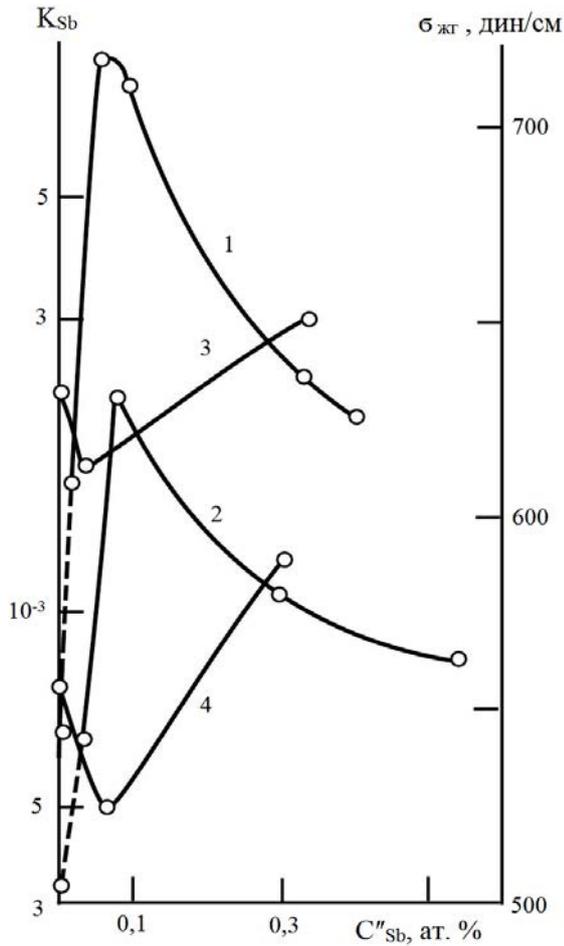


Рис. 5. Зависимость K_{sb} и поверхностного натяжения расплава Ge-Au-Sb от C''_{sb} при температурах: 800 (1) и 700 °C (2) для K_{sb} и 700 (3) и 600 °C (4) для $\sigma_{жг}$

К сожалению, приходится констатировать, что предложенная автором модель не подтверждена расчетом, прогнозирующим в каждом конкретном случае концентрацию примеси (МК), при которой меняется характер реакционного процесса. Очевидно, что эта критическая концентрация примесей будет определяться природой расплава и легирующей примеси, соотношением размеров атомов основного и примесного компонента, а также рядом других факторов, затрудняющих проведение расчета. Таким образом, предлагаемый механизм образования экстремумов является одной из возможных рабочих гипотез, что не исключает появление других моделей, также не противоречащих полученным экспериментальным результатам.

Продолжая развивать свои положения о механизме образования экстремумов на кривых состав-свойство твердых растворов с небольшими добавками микрокомпонента (МК), автор работы [8] на базе ряда проведенных экспериментов подтверж-

дает связь этих экстремумов с наличием ассоциатов в исходных расплавах. В них постулируется взаимодействие примесных атомов, которые теперь получили название модифицирующих примесей (МП), с упорядоченными группировками атомов (ассоциатами). В результате происходит разрушение этих группировок и растет число атомов, находящихся в разупорядоченном состоянии. Этот процесс протекает до определенной концентрации МП (обозначена как C_3), после чего направление процесса меняется в сторону образования группировок нового состава. Эти процессы в новой редакции выглядят следующим образом:



где A — сорт атомов, образующих упорядоченные группировки.

Следует отметить излишнюю зашифрованность этих редакций: так, не совсем понятен смысл обозначений модифицирующей примеси МП и МП₁ в первой реакции, а также комплекса (A МП) — во второй.

Протекание реакций по типу (3) и (4) в расплавах подтверждается проведенными автором экспериментами [1, 8, 9]. При одной и той же концентрации примеси (МП) в расплаве (C_3) на концентрационных зависимостях вязкости, поверхностного натяжения расплавов имелся минимум, на подобной зависимости коэффициентов распределения K — максимум. При этом функция $\frac{dT}{dC_{МП}}$

($C_{МП}$ — молярная концентрация МП) имеет минимум. Далее автор принимает, что $\frac{dT}{dC_{МП}}$ пропорци-

ональна второй производной свободной молярной энергии G по $C_{МП}$, которая, в свою очередь, связана со структурным фактором S_{cc} в длинноволновом пределе [10]:

$$S_{cc}(0) = RT / \left(\frac{\partial^2 G}{\partial C_{МП}^2} \right). \quad (5)$$

Таким образом, утверждается, что если K_i ; $\frac{dT}{dC_{МП}}$ и $\partial^2 G / \partial X_{МП}^2$ меняются немонотонно, то подобным образом будет меняться структурное со-

стояние расплава. При $C_{МП} = C_3$, $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C_{МП}^2} \right)$ и $\frac{dT}{dC_{МП}}$

имеют минимум, а $S_{cc}(0)$ — максимум. Поэтому расплавы с таким содержанием МП будут отличаться повышенной долей C_1 и высокой степенью разупорядочения. Главный вывод вышеприведенных рассуждений автора: резкие изменения $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial C_{МП}^2}\right)$ свидетельствуют о структурных перестройках в расплавах.

Далее автор приводит свою основную мысль о связи структурных перестроек в расплаве с соответствующими структурными изменениями в сопряженных этим расплавам твердых фазах. Этот тезис он обосновывает следующим образом. Если жидкая и твердая фазы (C'' и C') находятся в равновесии, то равны их химические потенциалы: $\mu_i'' = \mu_i'$. Дифференцируя это равенство, учитывая известное соотношение $\frac{\partial \mu_i''}{\partial C_i''} = C_{МП}'' \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial C_{МП}''^2}\right)$, а также уравнение (5), получим:

$$\begin{aligned} C_{МП}'' \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial C_{МП}''^2}\right) T, P &= C_{МП}'' \left(\frac{RT}{S_{cc}}\right) = \\ &= C_{МП}'' \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial C_{МП}''^2}\right) T, P. \end{aligned} \quad (6)$$

Из этого уравнения следует, что структурные изменения в расплаве должны вызвать соответствующие изменения в сопряженных фазах, а концентрационные зависимости свойств твердой и жидкой фаз должны быть симбатны.

На рис. 6 сопоставлены зависимости концентрации дефектов недислокационного типа в моно-

кристаллах германия, легированных золотом и сурьмой, и поверхностных натяжений расплавов $\sigma_{жс2}$, из которых они были выращены, от концентрации сурьмы — МП в данном расплаве. Из графика следует, что в кристаллах, выращенных из расплавов с минимальными значениями $\sigma_{жс2}$, т. е. из расплавов с $C_{Sb}'' = C_3$, дефекты недислокационного типа отсутствуют. Такая же закономерность обнаружена и при выращивании кристаллов из расплавов германия, легированного индием, а также индием совместно с сурьмой, которая является МП в данной системе. Концентрация сурьмы в расплаве была близка к C_3 . В результате в кристаллах без МП концентрация дефектов недислокационного типа достигала 10^3 — 10^4 см⁻², а при введении сурьмы указанные дефекты не были обнаружены. Кроме того, в кристаллах, выращенных из расплавов, содержащих МП, претерпели изменения параметр решетки и плотность. Подвижность носителей заряда также была на 30% выше. Такая закономерность в изменении параметра решетки и плотности монокристаллов не зависела от сорта и электрической активности МП.

Автором также были исследованы электрофизические свойства кремниевых эпитаксиальных структур, созданных при кристаллизации из расплавов Si-Au-Sb. Модифицирующей примесью в этой системе была сурьма. О структурных изменениях в расплаве судили по экстремумам функции $\partial \ln C_{Si}'' / \partial C_{МП}''$ и зависимости угла смачивания данными расплавами подложек из кремния. Полученные результаты приведены на рис. 7, 8.

На полученных структурах также было измерено изменение параметра решетки $\Delta a/a$ и механические напряжения в p -слое, соседнем с n^+ -сло-

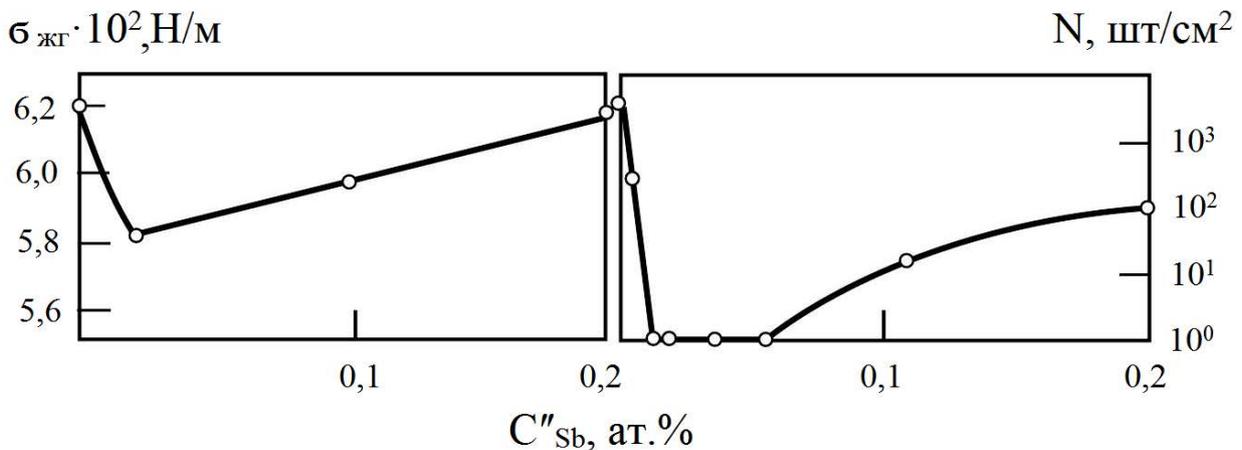


Рис. 6. Зависимость дефектов недислокационного типа в германии и поверхностного натяжения расплавов Ge-Au-Sb, из которых были выращены монокристаллы, от концентрации Sb в расплаве

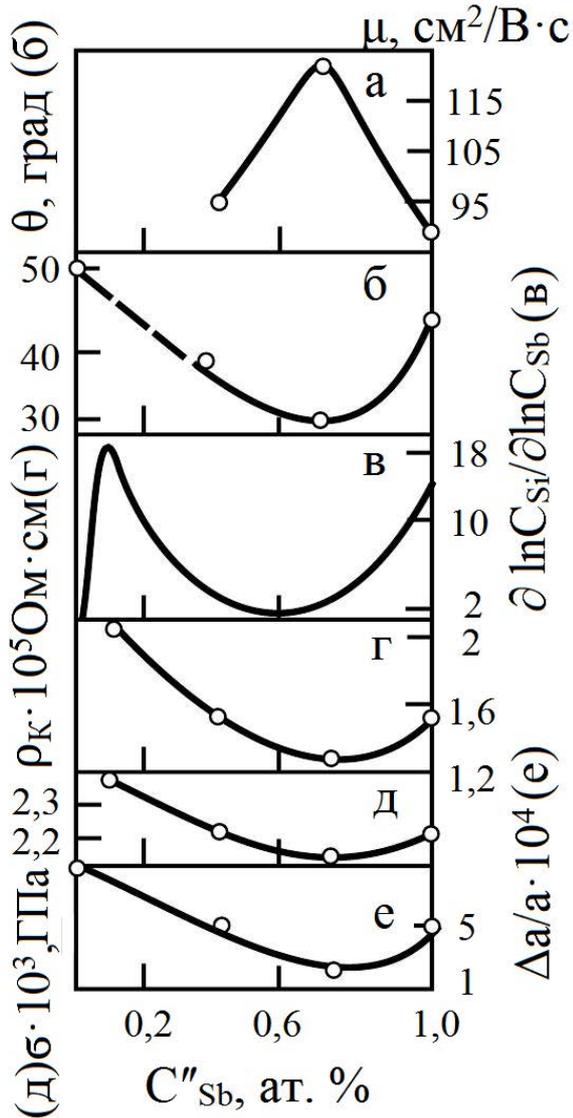


Рис. 7. Зависимость μ (а), угла смачивания расплавами Si-Au-Sb кремния (б), $\partial \ln C''_{Si} / \partial \ln C''_{Sb}$ (в), ρ_x (г), механических напряжений в подложке (д) и $\Delta a/a$ в подложке под эпитаксиальным слоем, выращенным из расплава Si-Au-Sb (е), от концентрации сурьмы в расплаве

ем. Обе зависимости были симбатны нулевому содержанию сурьмы, а положение минимума совпадает с составом с наиболее разупорядоченной структурой (рис. 7).

Таким образом, эпитаксиальные слои, полученные из расплавов $C_{Sb} = C_3$, по сравнению с другими составами отличались более совершенной структурой: меньшими искажениями решетки, более высокими подвижностями.

На рис. 9 представлена зависимость микротвердости сплавов системы Ge-Sn-Ga от концентрации галлия. На этом же рисунке приведены графики плотности и поверхностного натяжения

расплавов, из которых происходила кристаллизация твердой фазы. Как и в системе Ge-Au-Sb, наибольшие значения микротвердости соответствуют сплавам, закристаллизовавшимся из расплавов с упорядоченной структурой. Эти расплавы имеют максимальные значения плотности и поверхностного натяжения.

Основной вывод автора цитируемой статьи сводится к следующему. Структурные перестройки в расплаве вызывают изменения в ансамбле точечных дефектов и в энергии связи между атомами в кристаллах, что проявляется в вариациях их электрофизических свойств. Эти же изменения повлияют на константы твердофазных реакций и могут послужить причиной образования или исчезновения различных комплексов.

На наш взгляд, проведенные эксперименты во многом убедительны и сопровождаются достаточно обоснованными выводами. Особенно хочется отметить сделанный автором расчет разности концентрации собственных точечных дефектов по данным разности Δa и Δd (разности величин постоянной решетки и плотности с модифицирующими добавками и без них). В кристаллах, полученных из расплавов с $C_{МП} = C_3$, во многих случаях вакансии были доминирующими дефектами. Кроме того, отмечается, что «свирлевые» и другие дефекты недислокационного типа, образующиеся в результате твердофазных реакций с участием собственных дефектов, исчезают по мере приближения $C''_{МП}$ к C_3 , и вновь растут при более высоких концентрациях $C''_{МП}$.

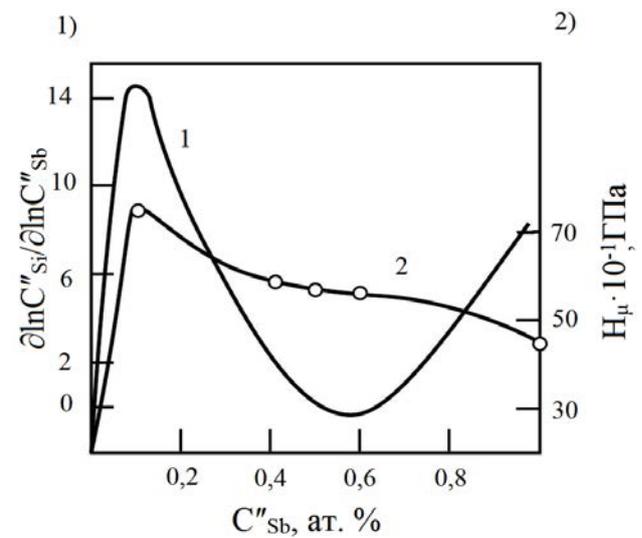


Рис. 8. Зависимость микротвердости золотой фазы и $\partial \ln C''_{Si} / \partial \ln C''_{Sb}$ в сплавах Si-Au-Sb от концентрации сурьмы в расплаве

Интересен также вывод о том, что наибольшие значение микротвердости присущи сплавам, закристаллизовавшимся из расплавов с упорядоченной структурой. Правда, не совсем ясно, что понимать под упорядоченной структурой расплава: упорядоченное расположение ассоциатов, или их полное отсутствие в результате разрушающего воздействия модифицирующей примеси.

Кроме того, непонятен первоначальный выбор автора тройных систем для исследования. Так, в системе Ge–Au–Sb исходным расплавом (матрицей) считается бинарная система Ge–Au, и сурьма — легирующим компонентом. Возникает вопрос: почему сурьма является модифицирующей примесью, а золото таковой не является? На наш взгляд, прежде всего, следовало бы исследовать бинарную систему Ge–Au, где германий был бы матрицей, а золото — легирующей примесью. В таких условиях вполне вероятно, что золото также проявило бы свойства МП по отношению к германию.

Сделанные выше замечания снимаются после анализа работы [11], в которой выяснялась корреляция между свойствами сосуществующих жидкой и твердой фаз, связанная с изменением концентрации собственных точечных дефектов (СТД). Основной вывод работы заключался в том, что модифицирующие примеси (МП), влияющие на образование экстремумов на кривых состав-свойство твердых растворов, изменяют в них концентрацию собственных точечных дефектов.

Для подтверждения этого положения были исследованы свойства монокристаллов германия, выращенных методом Чохральского из расплавов с известными зависимостями их свойств от концентрации модифицирующей примеси ($X''_{МП}$). Скорость вытягивания кристалла была равна 0.2÷0.4 мм/мин, образцы для исследования вырезали из верхней части кристалла и измеряли параметр решетки методом Бонда (точность метода 0.00002 Å) и плотность кристаллов — гидростатическим взвешиванием (ошибка ~ ±1 · 10⁻⁵ г/см³). Подвижность и концентрацию носителей заряда определяли по коэффициенту Холла методом Ван-дер-Пау. По полученным данным были построены зависимости параметра решетки a кристаллов и плотности расплавов d от концентрации кремния в расплаве (рис. 10). Обе эти зависимости имеют минимум при одной и той же концентрации кремния в расплаве. Это и позволило автору сделать вывод, что аномалии свойств (экстремумы) в выращенных

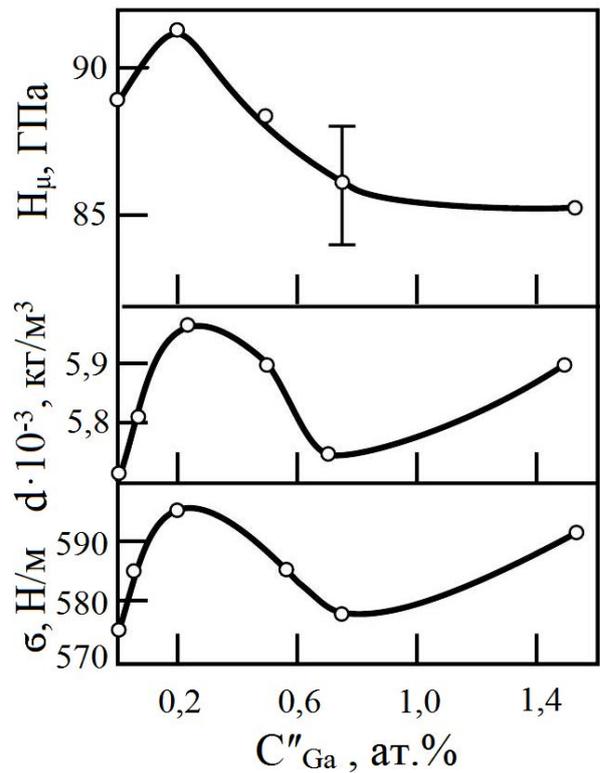


Рис. 9. Зависимость микротвердости германия в сплавах Ge–Sn–Ga, плотности и поверхностного натяжения расплавов, из которых закристаллизовались сплавы

кристаллах являются следствием аналогичных процессов с МП в исходных расплавах.

По полученным значениям постоянной решетки и плотности была рассчитана разностная концентрация СТД в кристаллах по уравнению:

$$\Delta N_D = \Delta d N_A \cdot A^{-1} + 3 \Delta a N_A \cdot d \cdot a^{-1} A^{-1} - C_{МП} (A_{МП} - A_{n/n}) A^{-1} \quad (7)$$

где A — число Авогадро; $A_{n/n}$, $A_{МП}$ атомные единицы массы полупроводника и МП; $C_{МП}$ — концентрация МП, см⁻³. В качестве эталона при расчете Δa и Δd были приняты значения этих параметров у монокристаллического германия марки ГЭС-40.

Расчет ΔN_D показал, что в кристаллах, выращенных из расплавов с $X''_{Si} < (6\div 8) \cdot 10^{19}$ см⁻³, определяющим (доминирующим) дефектом были вакансии. Их концентрация в кристаллах росла и достигала максимального значения в кристаллах, выращенных из расплавов с $X''_{Si} = X''_9$.

При дальнейшем увеличении X''_{Si} концентрация вакансий скачком уменьшалась, а в кристаллах, выращенных из расплавов с $X''_{Si} > 1 \cdot 10^{20}$ см⁻³, доминирующими собственными точечными дефектами стали межузельные атомы. Таким образом,

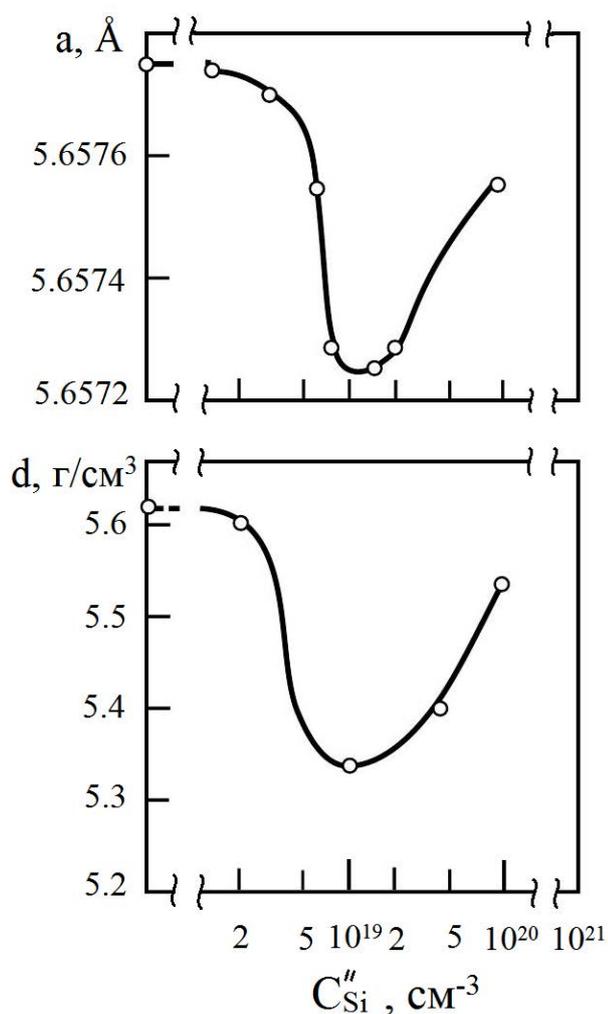


Рис. 10. Зависимость плотности расплавов Ge-Si, параметра решетки кристаллов германия, выращенных из этих расплавов, от содержания кремния в расплаве

автор приходит к еще одному важному выводу, что структурные перестройки в расплаве не только скачком меняли концентрацию вакансий, но и приводили к смене типа доминирующего дефекта. К сожалению, автор не приводит графика, показывающего форму кривой зависимости, который дал бы дополнительную информацию о динамике смены механизма, связанного со сменой типа STD. Кроме того, остается невыясненной причина смены вакансионного характера процесса на межзельный.

Подводя итоги проделанным экспериментам, автор статьи [11] констатирует, что причины образования дефектов были обусловлены изменениями состояния сопряженных слоев жидкой и твердой фаз. При этом на дефектообразование и свойства кристаллов влияет характер вхождения атомов

или их групп в места роста при кристаллизации. Чем выше степень разрежения в адслое (больше степень разупорядочения расплава), тем выше подвижность частиц в нем и больше проб и ошибок совершают адатомы в процессе взаимодействия с местами роста. В этом случае достигается наибольшая вероятность регулярного встраивания одиночных атомов всех компонентов. Когда же расплав и соответственно адслои упорядочены, число проб и ошибок понижается, что приводит к захвату группировок атомов, состав которых отличается от среднего. В результате в кристаллах возникают различные типы нарушений. Так как степень разупорядочения и степень разрежения в адслое с изменением X_{MII}'' меняются немонотонно, то и нерегулярность встраивания частиц подчиняется этому же закону.

Аналогичные явления, протекающие вблизи стехиометрического состава химического соединения, наблюдались автором в работе [12]. Предполагалось, что отклонение состава расплава от стехиометрического также должно влиять на структурные перестройки в выращиваемых из этих расплавов кристаллов. Исследовались свойства монокристаллов и расплавов особо чистого антимонида галлия, отличающиеся аномально высоким содержанием дефектов ($\sim 10^{19} cm^{-3}$), с содержанием основного вещества не ниже 99.999%. Содержание сурьмы в исследуемых расплавах изменялось от 49 до 56%. О процессах, происходящих в расплаве с изменением состава, судили по значению кинематической вязкости антимонида галлия (ν).

Исходные количества галлия и сурьмы в соотношении, соответствующем исследуемому составу расплава, загружали в кварцевые ампулы стандартных размеров. Ампулы откачивали до остаточного давления $1.33 \cdot 10^{-2}$ Па, запаивали и нагревали до температуры, превышающей на 200 °C температуру плавления антимонида галлия ($T_{пл} = 706$ °C). При этой температуре ампулы выдерживали в течение 20 минут и измеряли вязкость антимонида галлия в режиме охлаждения (ошибка измерений $\pm 5\%$). По полученным данным строили зависимость вязкости от состава расплава.

Из расплавов указанных составов (46—56% Sb) выращивали монокристаллы антимонида галлия, на которых измеряли период решетки (a) и плотность (ρ). Точность определения периода решетки по методу Бонда составляла $\Delta a = 1 \cdot 10^{-5}$ мм, а точность измерения плотности методом гидростатического взвешивания $\Delta \rho = 0,00002$ г/см³.

Полученные экспериментальные данные позволили автору определить разностную концентрацию точечных дефектов по формуле:

$$\Delta N = N_A \cdot \rho \cdot a^3 - 4(A_{Ga} + A_{Sb}),$$

где $N_A = 6.022045 \cdot 10^{23}$ — число Авогадро; $A_{Ga} = 69.723$ а. е. м.; $A_{Sb} = 121.758$ а. е. м. — атомные массы; ρ — плотность, г/см³; a — период решетки, рассчитанный для длины волны излучения меди, мм ($\lambda_{CuK} = 1.5405334$). При этом автор полагает, что атомная масса преобладающего точечного дефекта (A^*) равна $(A_{Ga} + A_{Sb})/2$. Точность определения ΔN с учетом точности определения периода решетки и плотности составляет $6 \cdot 10^{17}$ см⁻³.

Результаты измерения кинематической вязкости представлены на рис. 11. Эта концентрационная зависимость представляет собой последовательность экстремумов противоположного знака. Такой ход зависимости, по мнению автора, отражает структурные изменения в расплаве, которые заключаются в переходе из одного упорядоченного состояния к другому через разупорядоченное состояние с наибольшими концентрационными флуктуациями. Самый глубокий минимум вязкости приходится на эквиатомный состав расплава. Никаких предположений о причине такой последовательности экстремумов в работе не приводится, и это не случайно. Тогда пришлось бы обосновывать различную природу расплавов по обе стороны от стехиометрического состава. Кроме того, для более глубокого анализа протекающих в расплаве процессов необходимо было синтезировать большее количество образцов для исследования с меньшим концентрационным шагом.

В данной работе также утверждается тезис о том, что максимум кривой $V = f(X_{Sb})$, принадлежащий составу 50.5% Sb, соответствует наибольшему порядку в кристалле, выращенном из этого расплава. При этом также утверждается, что этот кристалл обладает наибольшей устойчивостью среди других составов. Доказательством этого автор считает принадлежащий этому составу минимум коэффициента поглощения рентгеновских лучей на кривой зависимости интерференционного коэффициента поглощения от состава выращенных кристаллов системы Ga-Sb.

На рис. 11 также приведены зависимости плотности выращенных кристаллов и ΔN от концентрации расплава. При этом утверждается, что все приведенные кривые при переходе через экстремум меняют закон изменения, т. е. до и после экстремумов они описываются разными уравнениями. Это,

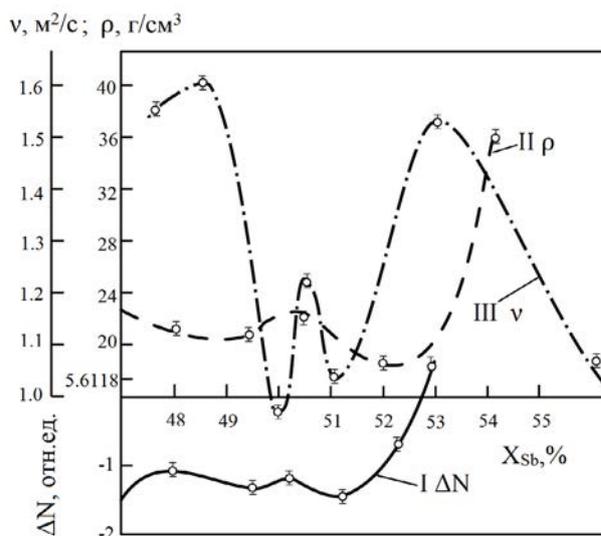


Рис. 11. Зависимость кинематической вязкости расплавов, плотности кристаллов и ΔN от концентрации расплава

на взгляд автора, является свидетельством качественных изменений структурного состояния расплава, вызывающих, в свою очередь, изменение свойств как жидкой, так и твердой фазы. Такое утверждение является вполне обоснованным, но требует, на наш взгляд, дополнительных экспериментов с большим количеством исследуемых составов системы.

Анализируя ход концентрационной зависимости ΔN , автор делает вывод о том, что компоненты системы Ga-Sb образуют преимущественно твердые растворы вычитания. Причем скачкообразное изменение зависимости $\Delta N = f(X_{Sb})$ также связано со структурными перестройками в расплаве. Данное утверждение автора, на наш взгляд, не совсем убедительно, т. к. фиксируемые экстремумы на приведенной кривой вполне могут оказаться в пределах ошибки эксперимента.

Итак, главный вывод работы [12]: обнаруженная взаимосвязь между структурным состоянием расплава, степенью разупорядочения и ΔN обусловлена корреляционным изменением свойств расплавов и образовавшихся из них монокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Губенко А. Я. // ДАН СССР, 1980, т. 254, № 1, с. 145—148.
2. Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г. // ФТП, 1982, т. 17, № 11, с. 2022—2024.
3. Угай А. Я., Евсеева С. П., Гончаров Е. Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы, 1983, т. 19, № 3, с. 384—387.

4. Угай А. Я., Гончаров Е. Г., Самойлов А. М. и др. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1984, т. 20, № 8, с. 1257—1259.
5. Угай Я. А., Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г. и др. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1987, т. 23, № 12, с. 1945—1947.
6. Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г., Ховив В. Н. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2004, т. 6, № 1, с. 9—16.
7. Луцкая О. Р., Ормонт Б. Ф. // *Изв. АН СССР. Неорганические Материалы*, 1969, т. 5, с. 2018.
8. Губенко А. Я. // *Цветные металлы*, 1984, № 8, с. 74—78.
9. Губенко А. Я., Шатаев А. Н. // *Цветные металлы*, 1981, № 5, с. 65—68.
10. Бхатиа А. Б. *Жидкие металлы*. Москва, Металлургия, 1980, с. 27—48.
11. Губенко А. Я. // *Цветные металлы*, 1986, № 5, с. 59—62.
12. Губенко А. Я. // *Цветные металлы*, 1988, № 12, с. 62—65.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS AND DEFECT IN LIQUID AND SOLID SOLUTIONS (COMPLEXATION IN MELTS)

©2015 Y. M Bondarev, E. G. Goncharov, I. E. Shramchenko

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, 394006 Voronezh, Russia
e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Received 25.12.2014

Abstract: In the last decade, a fairly large number of reports of structural transformations in the melts and solid solutions containing a small amount of dopant.

In this review, an analysis of works devoted to structural transformations in melts and solid solutions related to the complexation and defect by doping the main component of the impurity. Structural transformations are recorded in the form of extrema in the concentration dependences of structure-sensitive properties of the test phases.

The results obtained are uniquely related to the nature of the chemical bond in the samples: the length of the concentration range of the solution with the observed properties of the extremes in semiconductor materials was significantly longer than in metallic solid solutions. In the first case it was tenths mole percent impurity, and the second — units.

Proposed different models describing the mechanism of extrema based on the interaction of the impurity component with a set of core material (matrix).

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

REFERENCES

1. Gubenko A. Ya. *DAN SSSR*, 1980, vol. 254, no. 1, pp. 145—148.
2. Solov'eva E. V., Mil'vidskii M. G. *FTP*, 1982, vol. 17, no. 11, pp. 2022—2024.
3. Ugai A. Ya., Evseeva S. P., Goncharov E. G. i dr. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1983, vol. 19, no. 3, pp. 384—387.
4. Ugai A. Ya., Goncharov E. G., Samoilov A. M. i dr. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1984, vol. 20, no 8, pp. 1257—1259.
5. Ugai Ya. A., Bondarev Yu. M., Goncharov E. G. i dr. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy*, 1987, vol. 23, no 12, pp. 1945—1947.
6. Bondarev Yu. M., Goncharov E. G., Khoviv V. N. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2004, vol. 6, no. 1, pp. 9—16.
7. Lutsкая O. R., Ormont B. F. *Izv. AN SSSR. Neorganicheskie Materialy*, 1969, vol. 5, p. 2018.
8. Gubenko A. Ya. *Tsvetnye metally*, 1984, no. 8, pp. 74—78.
9. Gubenko A. Ya., Shotaev A. N. *Tsvetnye metally*, 1981, no. 5, pp. 65—68.
10. Bkhatia A. B. *Zhidkie metally*. Moskva, Metallurgiya Publ., 1980, pp. 27—48.
11. Gubenko A. Ya. *Tsvetnye metally*, 1986, no. 5, pp. 59—62.
12. Gubenko A. Ya. *Tsvetnye metally*, 1988, no.12, pp. 62—65.

Бондарев Юрий Максимович — к. х. н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: +7 (473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Гончаров Евгений Григорьевич — д. х. н., профессор, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208973

Шрамченко Ирина Евгеньевна — к. х. н., доцент, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208610

Bondarev Yuriy M. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208610; e-mail: bondarev@chem.vsu.ru

Goncharov Eugeny G. — Dr. Sci. (Chem.), Full Professor, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208973

Shramchenko Irina E. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Voronezh State University; ph.: +7 (473) 2208610