

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

©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 22.06.2015 г.

Обзор часть III

Аннотация. В настоящем обзоре приводится анализ работ, посвященных структурным превращениям в твердых фазах, связанным с комплексом- 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 атомами основного вещества (матрицы).

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

Другое направление исследований, посвященных дефектообразованию в кристаллах химических соединений и твердых растворах на их основе, было использовано в цикле работ М. Г. Мильвидского с сотрудниками [1—4]. Так, в работе [1] были исследованы электрические свойства монокристаллов и эпитаксиальных слоев арсенида галлия, легированного изовалентными примесями (ИВП) Sb и In. Было установлено, что введение примесей с концентрацией, не превышающей 1 мол. %, воздействует на состояние ансамбля точечных дефектов в арсениде галлия. Показано, что введение третьего компонента в бинарное соединение, приводит к изменению таких его фундаментальных характеристик как ширина запрещенной зоны, параметр решетки, коэффициенты теплопроводности и т. п.

В цитируемой работе на основании довольно многочисленных экспериментов было показано, что введение в арсенид галлия изовалентных примесей сурьмы и индия, обладающих большими тетраэдрическими радиусами, чем замещаемые ими атомы мышьяка и галлия, приводит к сильному изменению электрофизических свойств кри-

сталлов. Установлено, что Sb и In воздействуют на состояние ансамбля точечных дефектов в кристалле, изменяя соотношение между концентрациями собственных точечных дефектов и концентрацией центров, связанных с ними.

Таким образом, можно считать эти исследования началом выяснения природы процесса легирования твердофазного объекта небольшим количеством примеси, образующей в системе разбавленный твердый раствор, что приводит к существенному изменению фундаментальных характеристик исследуемого объекта.

В работе [2] те же авторы предлагают конкретный механизм влияния изовалентных примесей на состояние ансамбля точечных дефектов арсенида галлия. Этот механизм основан на процессах образования комплексов изовалентной примеси со свободными вакансиями основного вещества. Сущность механизма состоит в следующем. При затвердевании в кристалл входят вакансии, равновесные при температуре плавления, которые образуют комплексы с другими дефектами. По мере охлаждения кристалла равновесие в системе сдвигается в сторону уменьшения числа свободных

вакансий и образования их комплексов с примесями (связанных вакансий).

Нарушение равновесия происходит в первую очередь по концентрациям свободных вакансий, так как расстояние до стоков (свободная поверхность, дислокации) обычно больше, чем до примесей. Тогда реакции комплексообразования, которые могут оставаться равновесными, перераспределяют между свободными и связанными состояниями в кристалле постоянное число «закаленных» вакансий.

Далее предполагается, что изовалентные примеси In и Sb, обладающие большим тетраэдрическим радиусом, чем Ge и As, и, следовательно, «распирающие» решетку, должны эффективно связывать свободные вакансии за счет упругого взаимодействия с последними. Все это приводит к тому, что концентрация свободных вакансий в кристалле с изовалентной примесью отличается от концентрации свободных вакансий в нелегированном кристалле, даже если в точке плавления они совпадали. Таким образом, In и Sb образуют комплексы с вакансиями, преимущественно находящимися в соседней подрешетке.

Предложенная модель, по мнению авторов, позволяет объяснить с единой точки зрения большой объем экспериментальных данных по электрическим свойствам арсенида галлия.

В работе [3] М. Г. Мильвидский с соавторами конкретизирует обоснование предложенной модели с помощью исследования электрических свойств монокристаллов GaAs, легированных изовалентной примесью индия. Монокристаллы выращивали методом Чохральского из под слоя флюса. Легирующая примесь вводилась в виде соединения InAs. Содержание индия в расплаве вирировалось от $7 \cdot 10^{19}$ до $5 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$. Было установлено, что введение индия в арсенид галлия изменяет удельное сопротивление материала ρ , причем зависимость ρ от концентрации In носит немонотонный характер (рис. 1). Из графика видно, что удельное сопротивление при легировании индием GaAs в относительно небольшом интервале концентраций In проходит через максимум, соответствующий $\sim(2 \div 5) \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. На этом же рисунке представлена зависимость плотности дислокаций в монокристаллах GaAs от концентрации индия. Эта зависимость проходит через минимум, примерно соответствующий тому же содержанию индия в материале. Следовательно, делают вывод авторы, в указанном диапазоне легирования можно получить малодислокационные кристаллы GaAs.

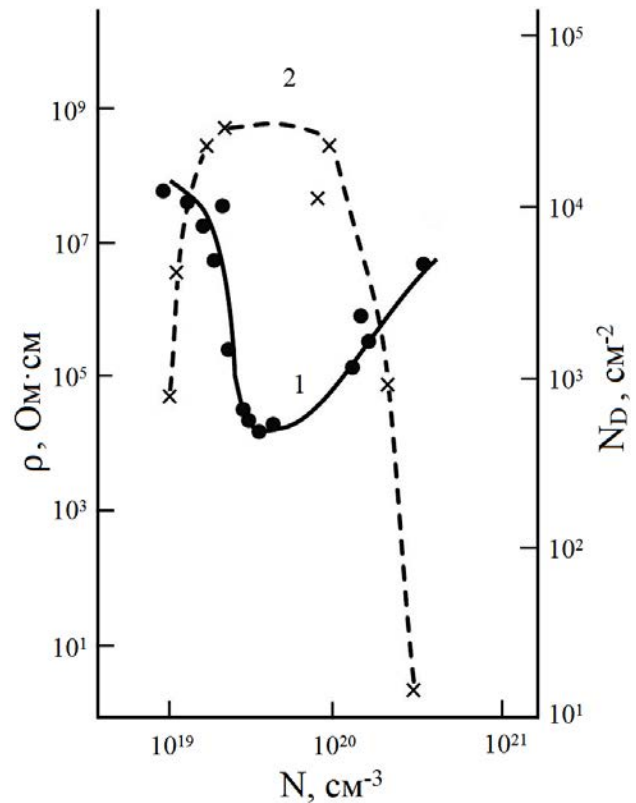


Рис. 1. Зависимость плотности дислокаций N_D (1) и удельного сопротивления ρ (2) кристаллов GaAs от концентрации In

К сожалению, в данной работе авторы только констатируют наличие экстремумов на кривых состав — свойство, но не дают никакого объяснения причинам их появления.

Наконец, в работе [4] Е. В. Соловьева и М. Г. Мильвидский предлагают механизм образования экстремумов на кривых состав-свойство при легировании полупроводниковых кристаллов изовалентными примесями. Этот механизм основывается на связывании в комплексы собственных точечных дефектов полупроводника атомами изовалентной примеси (ИВП), являющиеся источниками упругого искажения кристаллической решетки основного компонента.

Раскрывая основные положения предполагаемого механизма, авторы предполагают, что процесс связывания точечных дефектов в комплекс с ИВП является зависящим от их концентрации и преобладает над процессами комплексообразования, если

$$\frac{Z_{ИВП}}{Z} \approx \frac{N_{ИВП}}{N} \cdot e^{\frac{Q_1 - Q_2}{kT}} > 1. \quad (1)$$

Здесь $N_{ИВП}$, N — концентрация ИВП и второй комплексообразующей примеси N , $Z_{ИВП}$, Z — кон-

центрация комплексов с ИВП и примесью N , Q_1 и Q_2 — энергии связи дефекта в комплексах $Z_{ИВП}$ и Z .

При выполнении условия (1) могут наблюдаться дополнительные концентрационные эффекты:

В деформированном кристалле энергетическое состояние дефекта под действием поля упругой деформации изменяется. При этом изменение энthalпии образования дефекта равно энергии взаимодействия дефекта с полем упругой деформации $E_{вз}$, которая пропорциональна концентрации дефектов. В кристалле, содержащем ИВП, являющиеся источником упругих полей, концентрация собственных дефектов $N_{деф}$ будет отличаться от концентрации дефектов в недеформированном кристалле N_0

$$N_{деф} = N_0 \cdot e^{E_{вз}/kT}. \quad (2)$$

В зависимости от типа деформации (растяжение, сжатие) и типа дефекта (вакансия, внедренный атом) энергия взаимодействия может быть $E_{вз} > 0$, либо $E_{вз} < 0$. Это, согласно (2), приведет либо к дополнительной генерации дефектов, либо к уменьшению их концентрации.

Если упругое поле является неоднородным, то в напряженном кристалле возникает дополнительный диффузионный поток, обуславливающий восходящую диффузию точечных дефектов $J_{восх} \sim grad \epsilon_{ik}$ (ϵ_{ik} — деформация, создаваемая ИВП). Сила, действующая на вакансию, при этом направлена по градиенту давления, т. е. в сторону более сжатой части кристалла. В однородном поле упругих сил диффузия дефектов будет определяться только градиентом их концентрации. При малой концентрации ИВП создают неоднородное упругое поле. При перекрытии полей напряжений, создаваемых отдельными ИВП, что происходит при увеличении их концентрации до некоторой критической

концентрации $N_{ИВП}^{крит}$ ($R_{крит} \approx (N_{ИВП}^{крит})^{-1/3}$),

можно говорить об усредненном однородном упругом поле в кристалле. В этом случае будет отсутствовать и дополнительная восходящая диффузия дефектов в поле ИВП, и, следовательно, можно ожидать уменьшения «эффективности» их связывания ИВП.

Таким образом, при легировании ИВП, обладающими большими тетраэдрическими радиусами $r_{ИВП}$, чем замещаемые ими атомы r_0 ($r_{ИВП}/r_0 > 1$), и создающие деформацию сжатия, можно ожидать при малых $N_{ИВП}$ ($N_{ИВП} < N_{ИВП}^{крит}$) связывание вакан-

сий ИВП, а при больших — ослабление этого эффекта из-за уменьшения плотности диффузионного потока вакансий в условиях их дополнительной генерации ($E_{вз} > 0$). Поэтому на кривых зависимости свойство-концентрация ИВП можно ожидать появление экстремумов.

На основании предложенного механизма авторы [4] объясняют рост удельного сопротивления при увеличении концентрации индия в монокристаллах GaAs от $8 \cdot 10^{18}$ до $1 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$ уменьшением соотношения между концентрациями основных центров в арсениде галлия — донорного кремния Si_{Ga} и акцепторного N_2 -центра Si_{Ga}/N_2

$$\sim [O_{хлм}]^{-1} \cdot \frac{V_{As}}{V_{Ga}}$$

из-за связывания индием вакансий мышьяка (здесь V_{As} , V_{Ga} — концентрации вакансий мышьяка и галлия, соответственно). Таким образом, уменьшение сопротивления при $N_{In} > 10^{20} \text{ см}^{-3}$ объясняется увеличением соотношения Si_{Ga}/N_2 , т. е. увеличением концентрации вакансий мышьяка, которые уже не связываются индием.

В заключение, авторы [4] отмечают, что рассмотренные «концентрационные» эффекты должны иметь место в случае легирования любыми примесями с атомными размерами, отличающимися от атомов основного вещества. Однако, в случае электрически активных примесей на этот эффект будет накладываться взаимодействие между атомами и электронными дефектами. Кроме того, эффект генерации дефектов будет особенно проявляться в условиях пониженной плотности дислокаций, так как дислокации являются внутренними стоками для собственных точечных дефектов.

Другой механизм, объясняющий появление экстремумов на изотермах свойств в разбавленных твердых растворах, приводится в цитируемых ниже работах, где основной причиной необычных явлений считается образование малочастичных кластеров на основе собственных и стимулированных вакансий основного компонента системы (матрицы) и атомов легирующей примеси.

В цитируемых работах исследованию подвергались как крупноблочные монокристаллические, так и пленочные образцы твердых растворов. В качестве легирующих компонентов использовались изовалентные и гетеровалентные примеси. В обобщаемом цикле работ проанализированы системы на основе компонентов с полупроводниковыми, полуметаллическими и металлическими свойствами. Такой охват систем с различным типом хими-

ческой связи позволил авторам сделать вывод о всеобщем характере наблюдаемых явлений.

Методика получения образцов твердых растворов включала как синтез дискретных сплавов, получаемых прямым сплавлением компонентов, так и выращивание монокристаллов переменного состава, где концентрационный диапазон представлял собой область с ожидаемым образованием экстремумов свойств [5, 6].

Одна из первых работ по исследованию экстремальных свойств разбавленных твердых растворов была посвящена системе германий–кремний [7], где физико–химические и электрофизические параметры были измерены вблизи чистого германия (до ~ 0.1 мол.% Si с шагом 0.02 мол.%).

Образцы для исследования готовили прямым сплавлением компонентов в вакуумированных кварцевых ампулах, расплав гомогенизировали в течение 2—3 часов, и затем закачивали, сбрасывая ампулы в воду.

На полученных сплавах измеряли удельное сопротивление, термо-э.д.с. (рис. 2, 3), а также постоянную Холла. Точность определения параметров составляла 7 %. Экспериментальные данные позволили рассчитывать концентрацию носителей тока и их подвижность (рис. 4).

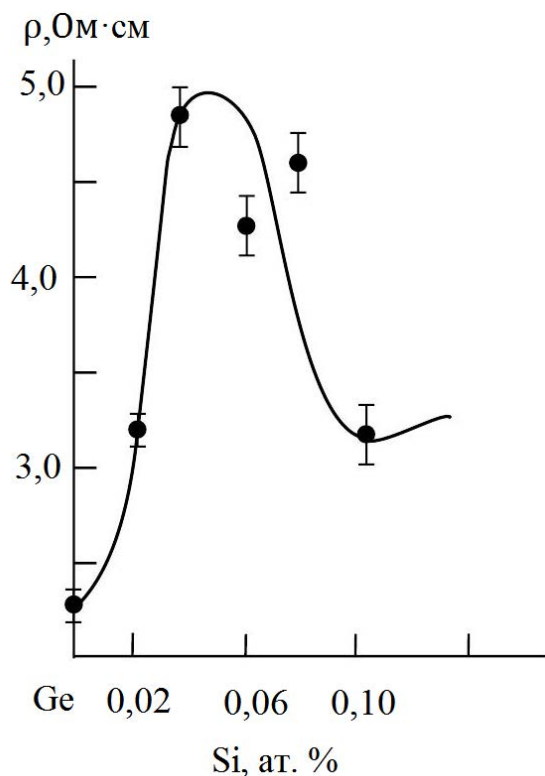


Рис. 2. Концентрационная зависимость удельного сопротивления твердых растворов системы Ge-Si

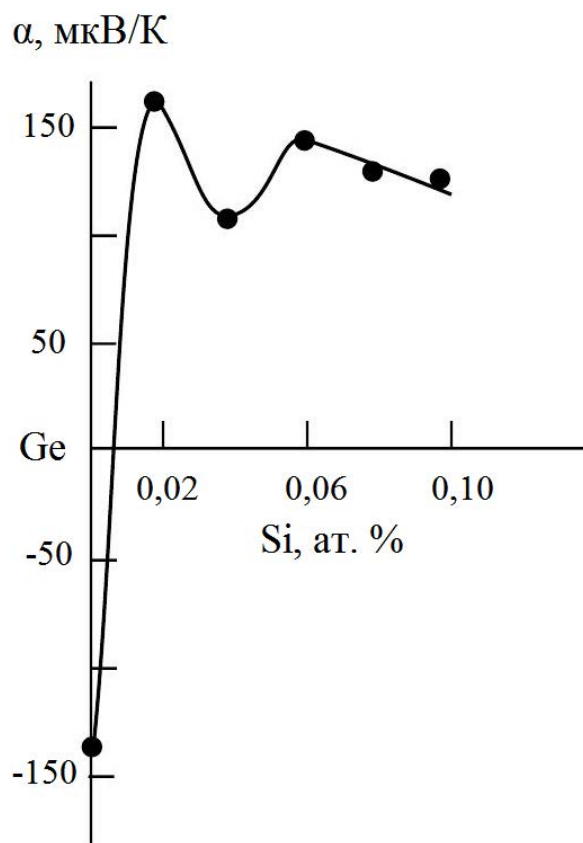


Рис. 3. Концентрационная зависимость термо-э.д.с. твердых растворов системы Ge-Si

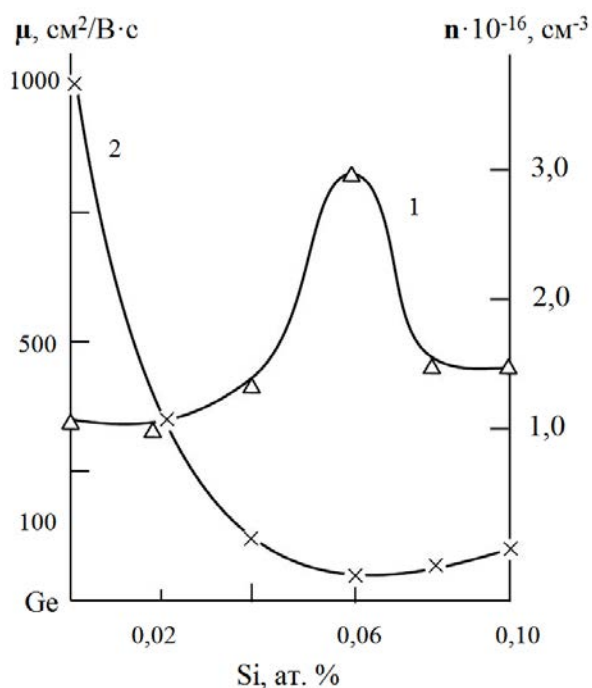


Рис. 4. Концентрация (1) и подвижность (2) носителей тока в зависимости от состава твердых растворов системы Ge-Si

На изотерме удельного сопротивления (рис. 2) в интервале $0 \div 0.1$ мол. % Si наблюдается аномально резкое возрастание удельного сопротивления, приводящее к образованию отчетливого максимума при содержании кремния 0.04 мол. %. При этом результаты измерения постоянной Холла и рассчитанная на этой основе зависимость концентрации носителей тока от состава системы (рис. 4) свидетельствует о возрастании концентрации носителей тока вблизи «аномального» состава. В этой связи всплеск удельного сопротивления в твердом растворе вблизи чистого германия можно объяснить, предполагают авторы, только с позиций структурных изменений в кристалле и связанным с ними ростом рассеяния носителей тока на акустических колебаниях решетки.

При этом возможной причиной этого является взаимодействия атомов кремния с собственными точечными дефектами (вакансиями) германия, что приводит к образованию комплексов (кластеров), искажающих фоновый спектр решетки и ответственных за резкое увеличение рассеяния носителей тока.

Таким образом, структурная перестройка, по мнению авторов, происходит, когда концентрация легирующего компонента становится соизмеримой с мольной долей вакансий в германии. Об этом свидетельствует узкий интервал концентраций, в котором проявляются скачки свойств.

Более подробно процессы, протекающие при легировании германия примесью, были исследованы в работе [8]. Особенности формирования разбавленных твердых растворов в системе германий-олово были проанализированы на основе полученных изотерм удельного сопротивления, постоянной решетки, плотности, микротвердости и термоэдс (рис. 5—9). На первых четырех графиках при одном и том же составе системы наблюдаются отчетливо выраженные максимумы свойств, свидетельствующие о протекающих структурных изменениях в образцах.

В данной работе авторами для объяснения механизма протекающих процессов в твердых растворах использована концепция [4] о том, появление в решетке основного компонента более крупных атомов примеси создает напряжения — поле упругих деформаций. Это уменьшает энтальпию образования точечных дефектов (вакансий) и вызывают 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:

$$\frac{X'_V}{X_V} = \exp\left(\frac{\Delta E_{\text{вз}}}{kT}\right),$$

где X'_V — 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, произойдет возрастание концентрации вакансий. Причем абсолютное значение $\Delta E_{\text{вз}}$ 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. 5—8 можно интерпретировать следующим образом. Постепенное накопление дефектов (вакансий и примесных атомов) приводит к их сближению и при достижении критического расстояния между дефектами становится вероятным их взаимодействие с образованием малочастичных кластеров, расположенных неупорядоченно в решетке. Это взаимодействие, происходящее 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 примеси. Неупорядоченное расположение кластеров в решетке также ответственно за рост удельного сопротивления (увеличивается рассеяние носителей тока). Параметр решетки и плотность также растут, что связано с относительно большими размерами кластеров.

Ниспадающие ветви экстремумов авторы объясняют с двух точек зрения. Во — первых, рост концентрации кластеров в определенный момент приводит к процессу их взаимного отталкивания, что может привести к упорядоченному размещению кластеров в решетке. С другой стороны можно предположить, что легирование германия оловом выше определенной концентрации примеси

приводит к распаду кластерных образований, что также уменьшает их влияние на экстремальное поведение твердого раствора.

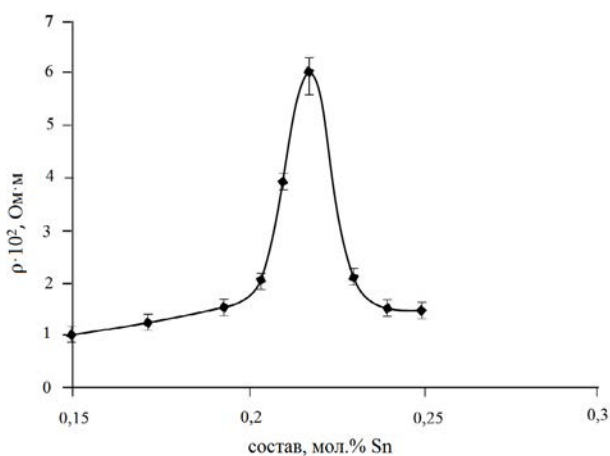


Рис. 5. Концентрационная зависимость удельного сопротивления твердых растворов системы Ge-Sn

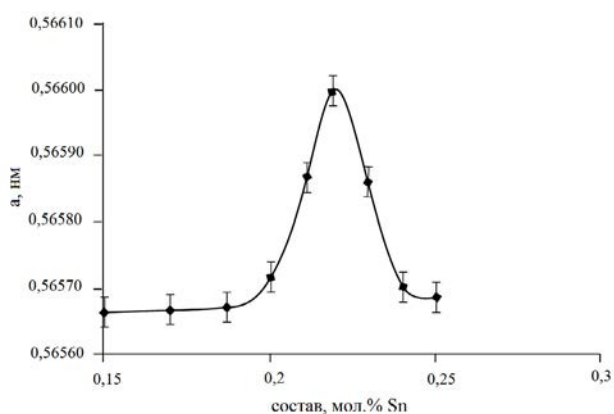


Рис. 6. Концентрационная зависимость параметра решетки твердых растворов системы Ge-Sn

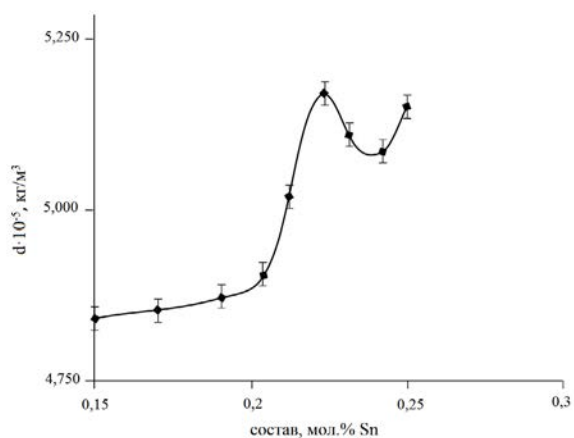


Рис. 7. Концентрационная зависимость плотности твердых растворов системы Ge-Sn

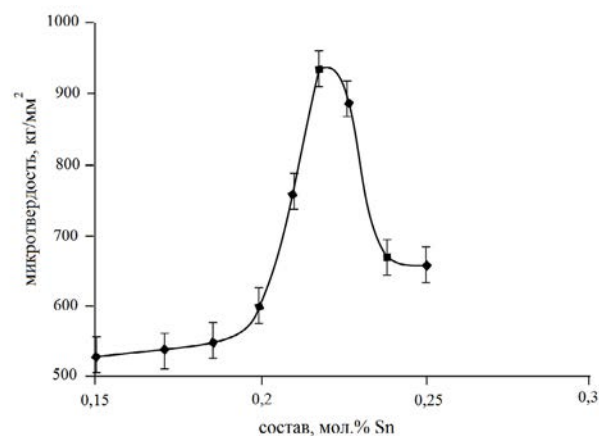


Рис. 8. Изменение микротвердости в твердых растворах системы Ge-Sn вблизи чистого германия

О том, что процессы протекающие в сплавах до и после 0,22 мол. % Sn, носят различный характер свидетельствуют графики, приведенные на рис. 9 и рис. 10. На изотерме термоэдс (рис. 9) знак этого параметра до и после 0,22 мол.% Sn различен, а концентрационная зависимость типа преобладающих дефектов в системе (рис. 10) показывает, что вплоть до состава 0,22 мол.% Sn происходит нарастание вакансионного процесса ($\Delta N < 0$), а после этого состава кривая переходит из отрицательной области в положительную, что свидетельствует о междуузельном размещении кластеров. Затем кривая снова переходит в отрицательную область, что авторы связывают с разрушением образовавшихся кластеров при избытке примесных атомов олова.

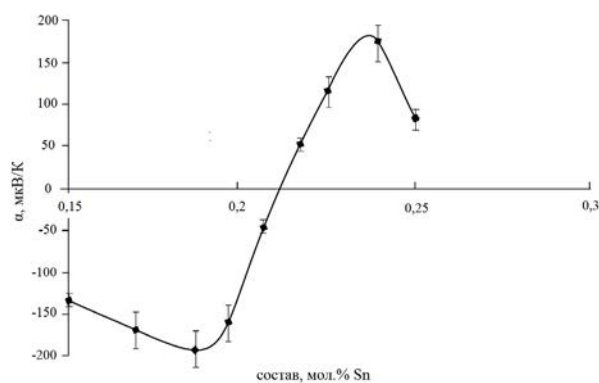


Рис. 9. Изменение коэффициента термо-э.д.с. в твердых растворах системы Ge-Sn вблизи чистого германия

Таким образом, в данной работе приведены основные положения механизма, объясняющего появление экстремумов на кривых состав-свойство разбавленных твердых растворов.

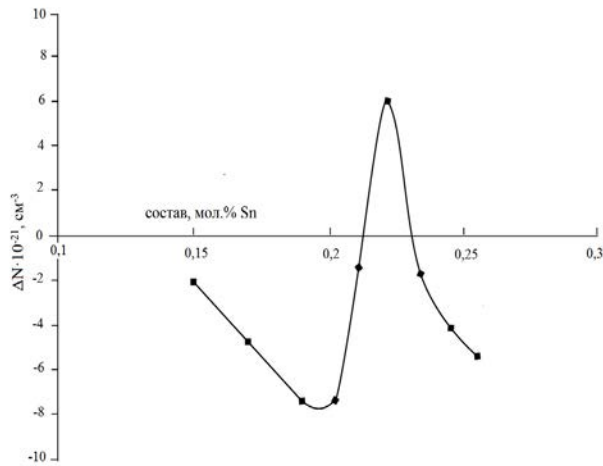


Рис. 10. Зависимость разностной концентрации дефектов в твердых растворах системы Ge-Sn

В дальнейшем исследование данной группы авторов были посвящены полуметаллическим системам на основе мышьяка, сурьмы и висмута [9—11]. Так в твердых растворах системы Sb-As [9] были обнаружены экстремумы свойств вблизи чистой сурьмы (рис. 11—14). Из графиков видно, что аномальные значения фиксируются на изотермах параметров элементарных ячеек, удельного сопротивления и термоэдс. Обращает на себя внимание и уменьшение абсолютной величины экстремумов при снижении температуры закалки образцов, что свидетельствует об их происхождении, связанном с вакансионным дефектообразованием в матрице.

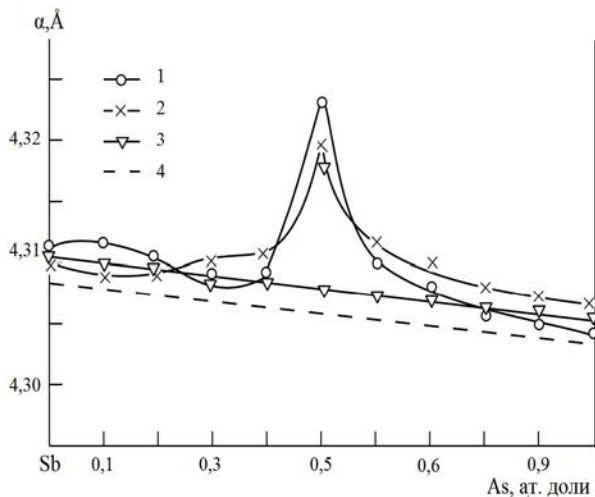


Рис. 11. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки a , твердых растворов системы Sb-As после отжига при 870 (1); 850 (2); 790 К (3); 4 — закон Вегарда

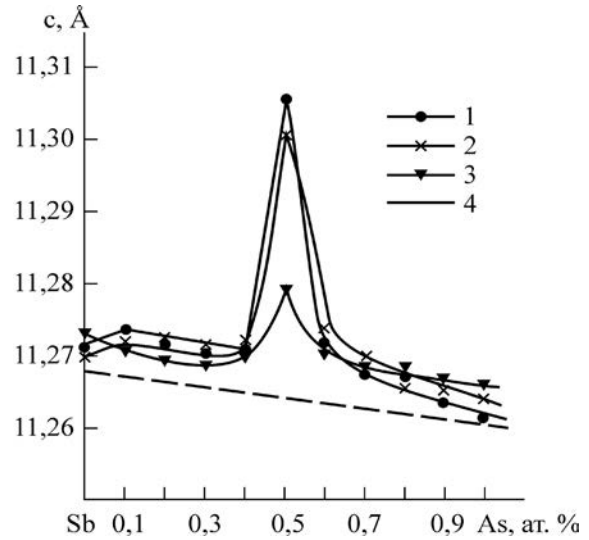


Рис. 12. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки c твердых растворов системы Sb-As после отжига при 870 (1); 850 (2); 790 К (3); 4 — закон Вегарда

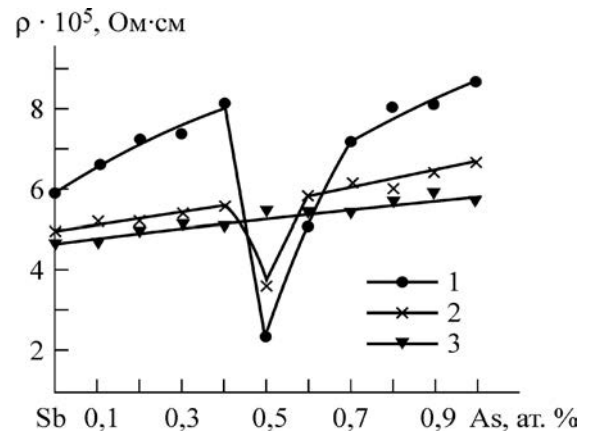


Рис. 13. Концентрационная зависимость удельного сопротивления сплавов системы Sb-As после отжига при 870 (1); 850 (2); 790 К (3)

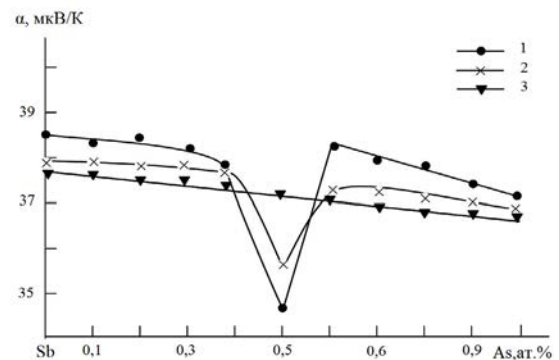


Рис. 14. Концентрационная зависимость термо-эд.с. сплавов системы Sb-As после отжига при 870 (1); 850 (2); 790 К (3)

Аналогичные эффекты авторами были обнаружены в системе Sb–Bi [10, 11], в которой образуется непрерывная твердофазная растворимость. Экстремумы свойств фиксировались как на крупнокристаллических, так и на пленочных образцах вблизи как чистой сурьмы (рис. 15, 16) [10], так и чистого висмута (рис. 17—20) [11].

Значительный цикл работ по исследованию кластерообразования в разбавленных твердых растворах был посвящен металлическим системам [12, 13].

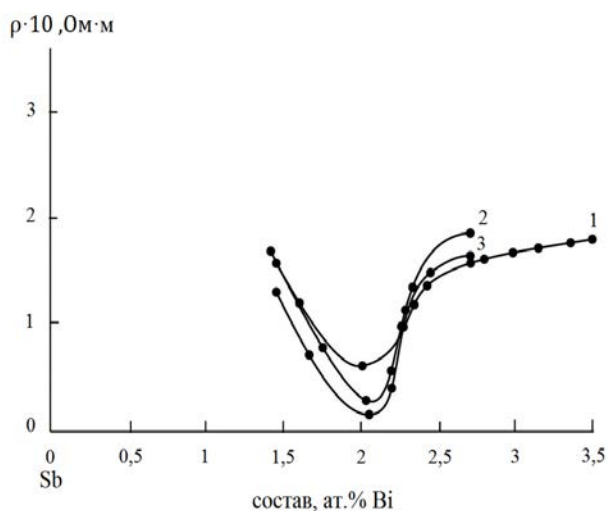


Рис. 15. Концентрационная зависимость удельного сопротивления тонкопленочных образцов системы Bi-Sb термообработанных при: 1 — $T = 423$ К, $t = 60$ мин, 2 — $T = 493$ К, $t = 120$ мин, 3 — $T = 493$ К, $t = 240$ мин

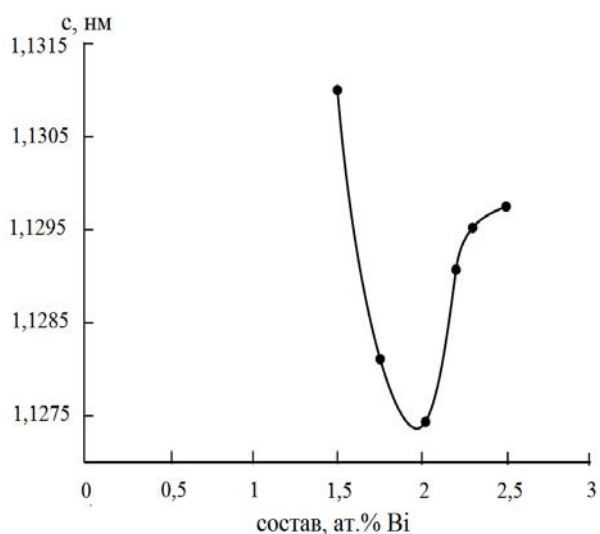


Рис. 16. Концентрационная зависимость параметра «с» элементарной ячейки пленочных твердых растворов Sb-Bi (термообработанных при $T = 493$ К, $t = 240$ мин)

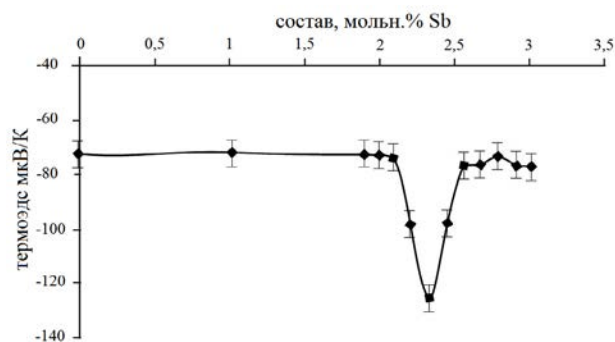


Рис. 17. Концентрационная зависимость термо-э.д.с. твердых растворов Bi-Sb

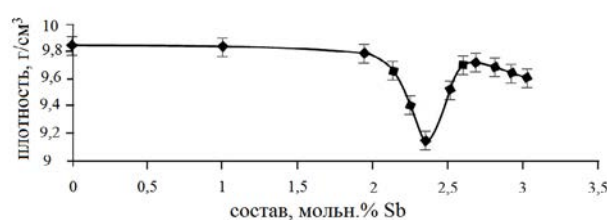


Рис. 18. Концентрационная зависимость плотности твердых растворов Bi-Sb

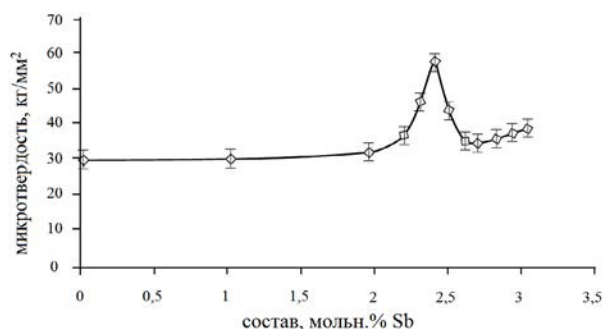


Рис. 19. Концентрационная зависимость микротвердости твердых растворов Bi-Sb

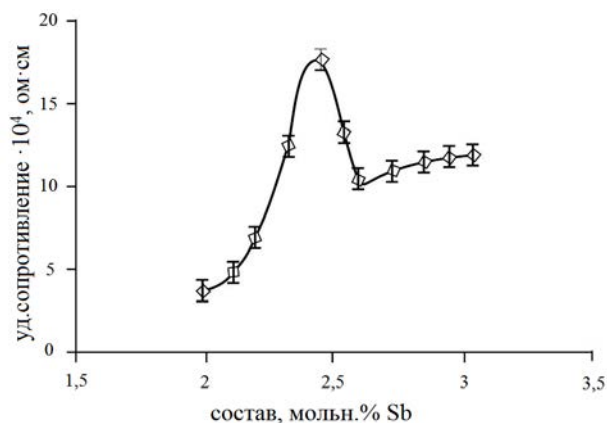


Рис. 20. Концентрационная зависимость ρ тонкопленочных образцов твердых растворов Bi-Sb

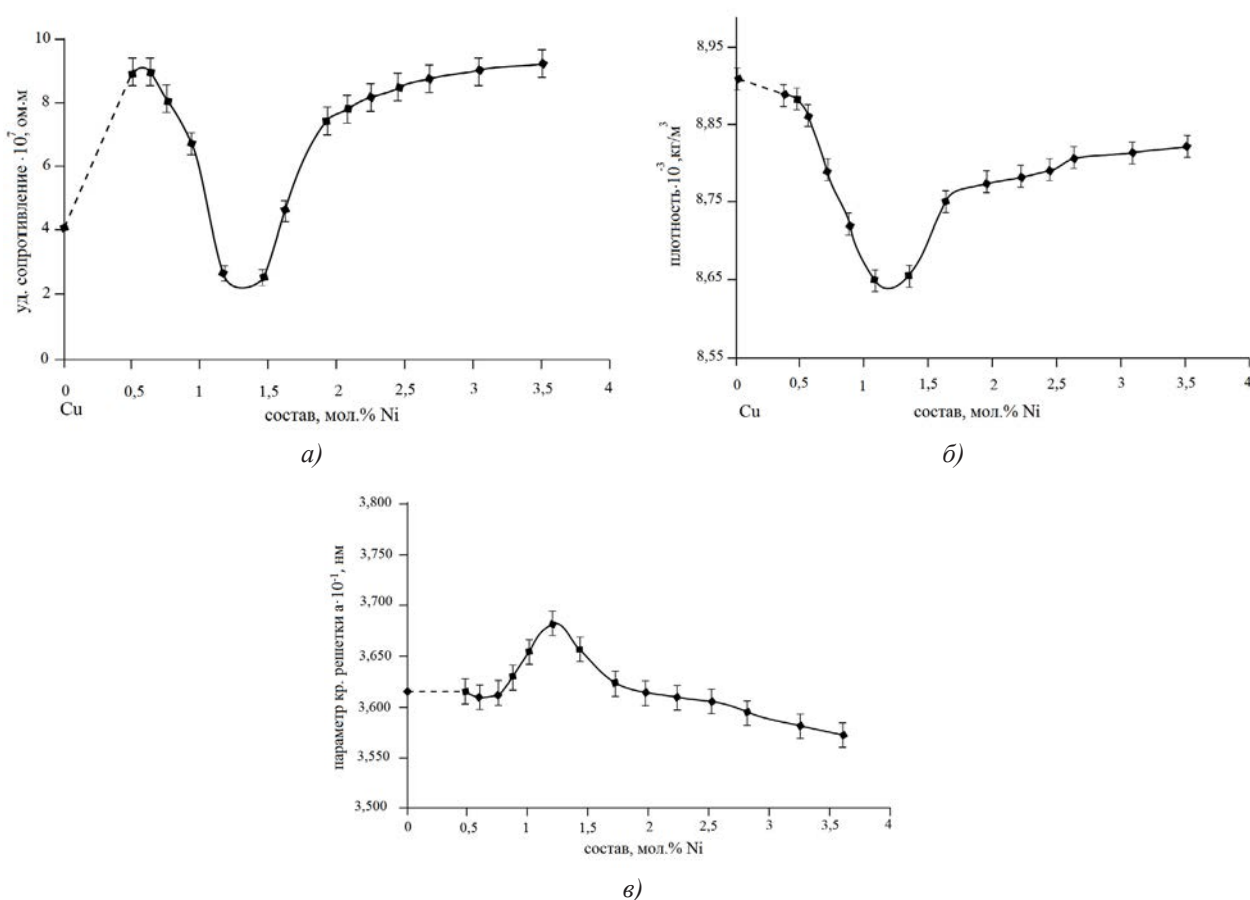


Рис. 21. Концентрационная зависимость удельного сопротивления (а), плотности (б) и параметра решетки (в) пленочных образцов твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$

В качестве экспериментальных объектов были выбраны системы Cu–Ni, Fe–Ni, Cu–Zn, твердые растворы изучались как монокристаллическом, так и в виде пленок. Так в работе [12] были исследованы монокристаллические и пленочные образцы системы Cu–Ni вблизи чистой меди, полученные методами зонной плавки и термическим напылением соответственно. На рис. 21 приведены результаты измерения некоторых параметров твердых растворов на основе меди, измеренных на тонкопленочных образцах. Рассчитанная разностная концентрация дефектов (рис. 22) определяет доминирующий вакансионный характер протекающих в системе процессов, связанных с взаимодействием «точечный дефект — примесь», так как вся кривая $\Delta N = f(x)$ лежит в отрицательной области.

Достаточно подробная информация о протекающих процессах в твердых растворах приведена в работе [13]. В ней представлены результаты термического оксидирования тонкопленочных железо и никелевых твердых растворов вблизи чистых компонентов, полученных методом магнетронного напыления на пластины монокристаллического

кремния. Показано, что на монотонно изменяющихся зависимостях состав — свойство появляются особые точки, принадлежащие экстремальным значениям параметров системы. Так, на рис. 23 а, б приведены экстремумы коэффициентов преломления (n) от концентрации легирующего компонента вблизи железа (рис. 23 а), и вблизи никеля (рис. 23 б). Аналогичный локальный минимум наблюдается и на зависимости толщины оксидной пленки от

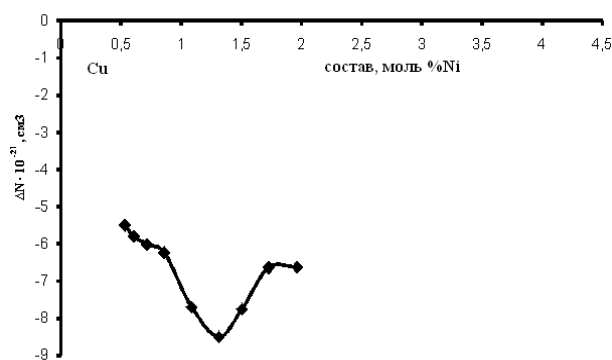


Рис. 22. Разностная концентрация дефектов в пленках твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$

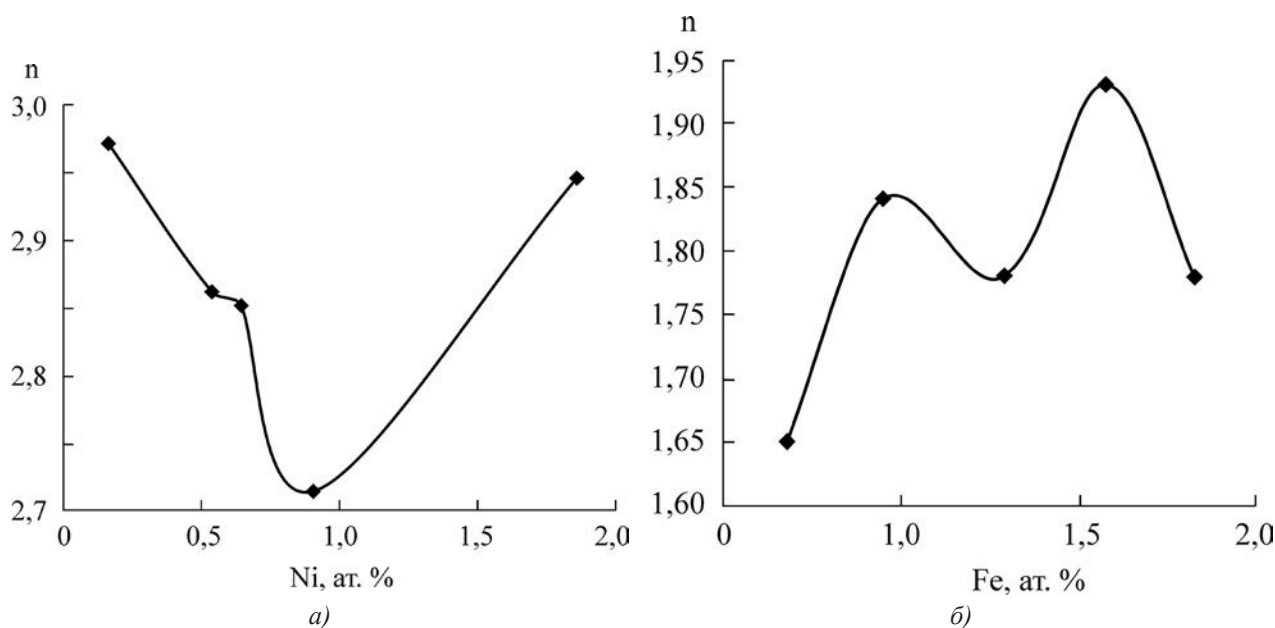


Рис. 23. Зависимость n от концентрации легирующего металла для тонкопленочных твердых растворов: а) Fe-Ni; б) Ni-Fe

состава (рис. 24). По мере увеличения содержания никеля в образцах (для одного времени окисления, и при одной и той же температуре) толщина оксидного слоя резко уменьшается, следовательно, уменьшается и скорость окисления. Это хорошо согласуется с известной вакансионной моделью окисления металлов, согласно которой введение небольшой добавки примеси (никеля) способствует «залечиванию» вакансий железа и таким образом препятствует диффузии ионов железа к фронту реакции. Подтверждением этому механизму служит и график концентрационной зависимости энергии активации процесса окисления (рис. 25), где наблюдается резкий максимум E_a при соответствующем составе системы.

Завершая обзор процессов, протекающих в разбавленных твердых растворах, необходимо также привести проявление соответствующих «аномалий» в твердых растворах вблизи точки минимума фазовой диаграммы с непрерывным рядом твердых растворов [14]. В качестве объектов исследования была выбрана система Sb-As, Sb_2Sb_3 - Bi_2Bi_3 и Cu-Mn. В системе Sb-As (рис. 26) на концентрационной зависимости параметров α и σ элементарной ячейки наблюдается резкое отклонение от закона Вегарда вблизи состава точки минимума (~ 15 мол. % As). Это свидетельствует о структурных преобразованиях в твердых растворах, что при сохранении типа кристаллической структуры может быть следствием процесса упорядочения в системе. Это предположение авторы подтверждают

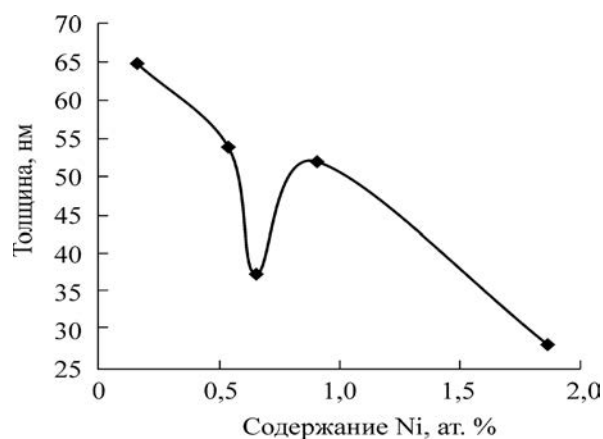


Рис. 24. Зависимость толщины окисленной пленки Fe-Ni от состава при $t = 90$ мин, $T = 300$ °C

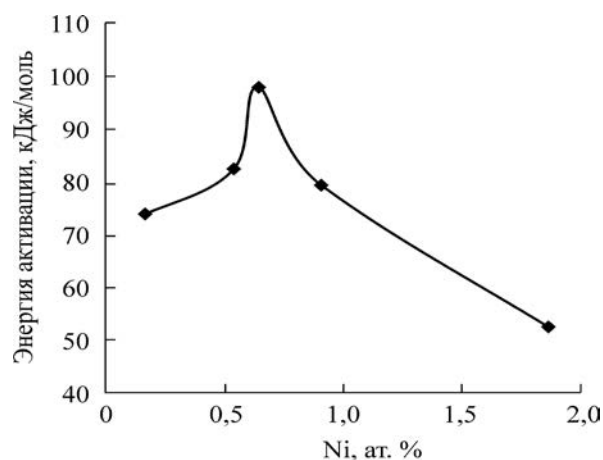


Рис. 25. Зависимость энергии активации от концентрации примеси в системе Fe-Ni

графиком зависимости удельного сопротивления от состава системы (рис. 27), где наблюдается минимум, который можно объяснить уменьшением рассеяния носителей тока в результате упорядочения в структуре твердого раствора.

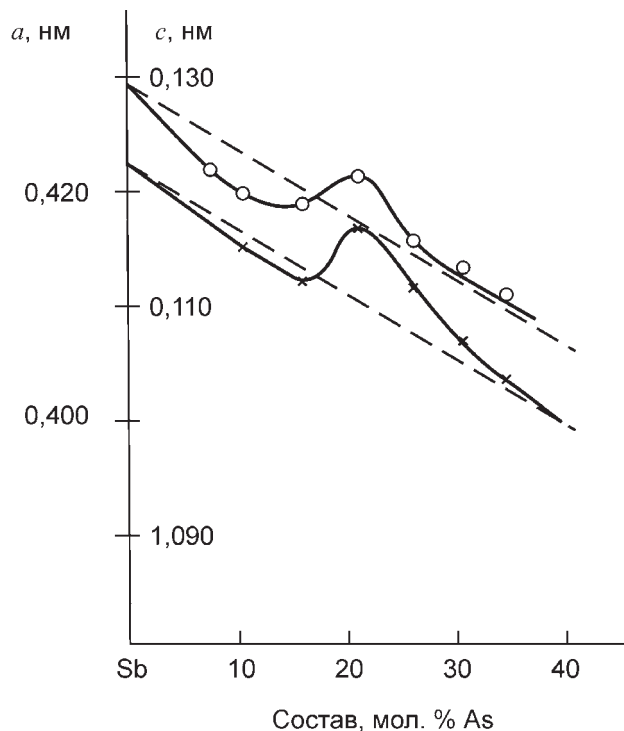


Рис. 26. Концентрационная зависимость параметра a (I) элементарной ячейки и c элементарной ячейки закаленных сплавов системы сурьма-мышьяк (пунктирная линия — закон Вегарда)

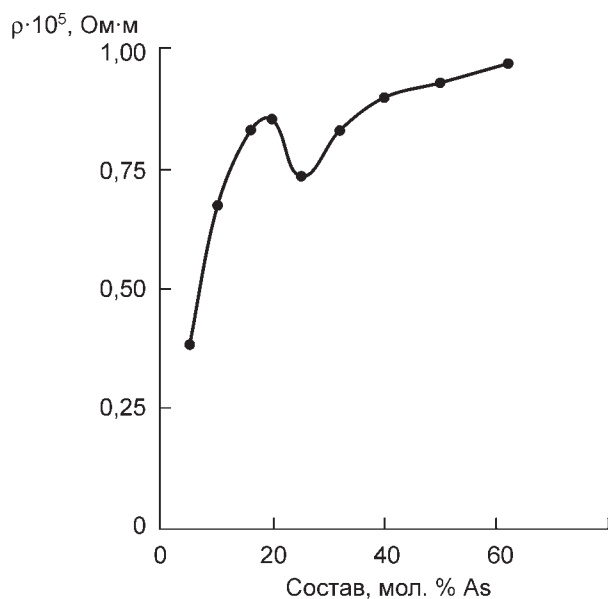


Рис. 27. Концентрационная зависимость удельного сопротивления закаленных сплавов системы сурьма—мышьяк

Аналогичные процессы упорядочения были отмечены авторами также в бинарной системе Cu–Mn и квазибинарной системе $Sb_2Se_3-Bi_3S_3$. На рис. 28 приведена концентрационная зависимость параметров a , b , c элементарной ячейки твердых растворов системы $Sb_2Se_3-Bi_3S_3$, где также фиксируется экстремум вблизи точки минимума непрерывных твердых растворов. На рис. 29 аналогичный «всплеск» параметра ячейки наблюдается по

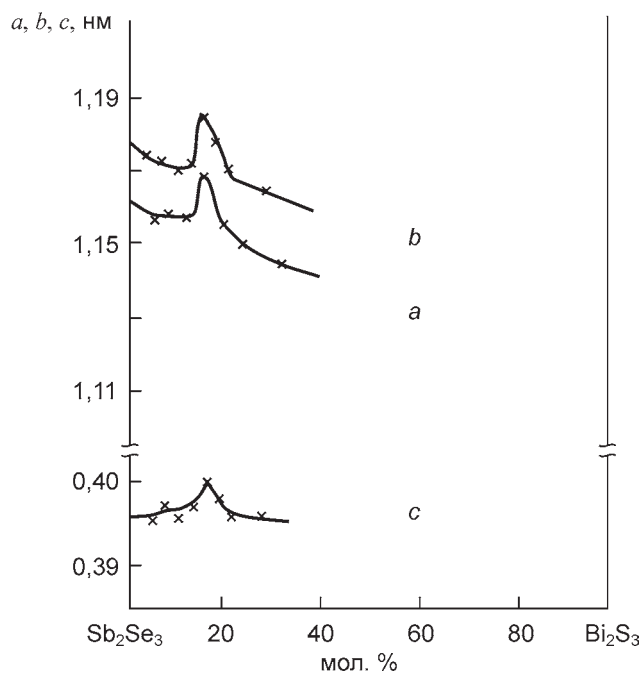


Рис. 28. Концентрационная зависимость параметров a , b , c элементарной ячейки закаленных сплавов системы $Sb_2Se_3-Bi_3S_3$

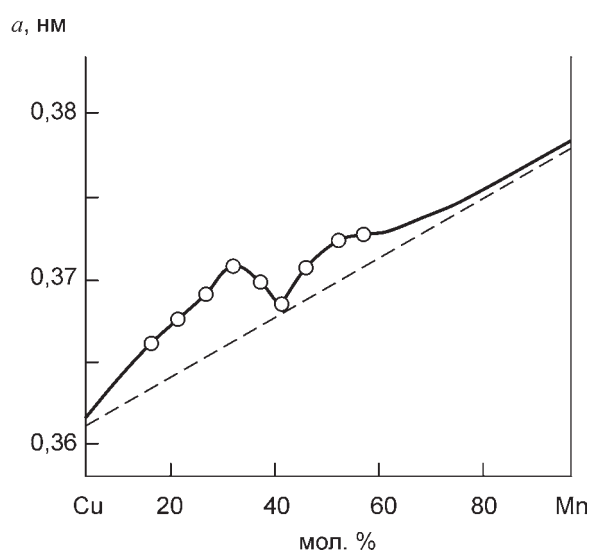


Рис. 29. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки закаленных сплавов системы Cu–Mn (пунктирная линия — закон Вегарда)

обе стороны от минимальной точки фазовой диаграммы системы Cu–Mn. Таким образом, полученные данные позволяют авторам [14] считать, что склонность твердых растворов к упорядочению является общим свойством при условии существования на фазовой диаграмме точки минимума. Предложенная авторами модель также объясняет неинвариантное плавление твердого раствора состава, отвечающего точке минимума.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Соловьева Е. В., Рытова Н. С., Мильвидский М. Г., Ганина Н. В. // *ФТП*, 1981, т. 15, № 11, с. 2141—2145.
2. Рытова Н. С., Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г. // *ФТП*, 1982, т. 16, № 8, с. 1491—1493.
3. Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г., Освенский В. Б., Большеева Ю. Н., Григорьев Ю. А., Цыганов В. П. // *ФТП*, 1982, т. 16, № 3, с. 566—568.
4. Соловьева Е. В., Мильвидский М. Г. // *ФТП*, 1983, т. 17, № 11, с. 2022—2024.
5. Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г. // *Цветные металлы*, 2008, № 4, с. 59—61.
6. Ховив А. М., Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г., Ключев В. В. // *Заводская лаборатория*, 2009, № 4, с. 59—61.
7. Угай Я. А., Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г., Ховив А. М. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1987, т. 23, № 12, с. 1945—1947.
8. Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г., Шрамченко И. Е. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2011, т. 13, № 4, с. 417—422.
9. Угай Я. А., Гончаров Е. Г., Самойлов А. М., Малкин Н. Р. // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*, 1984, т. 20, № 8, с. 1257—1259.
10. Гончаров Е. Г., Бондарев Ю. М., Семенова Г. В., Казьмин Д. А. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2001, т. 3, № 3, с. 307—311.
11. Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г., Миллер И. В. // *Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация*, 2004, № 1, с. 16—20.
12. Гончаров Е. Г., Бондарев Ю. М., Шрамченко И. Е., Чернышева М. С. // *Конденсированные среды и межфазные границы*, 2013, т. 15, № 4, с. 398—403.
13. Афиногенов Ю. П., Гончаров Е. Г., Ховив В. Н., Ветрова Е. Н., Мячина Т. А. // *Ж. Вестник ВГУ. Серия: Химия, Биология, Фармация*, 2004, № 1, с. 11—15.
14. Гончаров Е. Г., Бондарев Ю. М., Ховив А. М., Семенова Г. В. // *Журнал неорганической химии*, 2013, т. 58, № 10, с. 1381—1384.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS AND DEFECT FORMATION IN LIQUID AND SOLID SOLUTIONS (COMPLEXATION IN THE SOLID PHASES)

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

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

Received 22.06.2015

Abstract: In the present review analyzes the papers devoted to structural transformations in the melts and solid solutions related to the complexing 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 investigated phases.

Offer various models describing the the formation mechanism interaction between Extrema based on impurity component with Complex of the basic material (matrix).

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

Completing the review of the processes occurring in dilute solid solutions, it is also necessary to note the manifestation of the relevant «anomalies» in the solid solutions near the minimum point of the phase diagram with a continuous series of solid solutions, such as the system Sb-As, $Sb_2Sb_3-Bi_2Bi_3$ and Cu-Mn. This suggests structural transformations in solid solutions, that if the type of crystal structure may be a consequence of the ordering process on the system.

Thus, these data allow to authors assume that the tendency of solid solutions to ordering is a common property provided that there is in the phase diagram of the minimum point. The proposed model

also explains the authors nonvariant melting solid solution composition corresponding to the minimum point.

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

REFERENCES

1. Solov'eva E. V., Rytova N. S., Mil'vidskij M. G., Ganina N. V. *Semiconductors*, 1981, vol. 15, no. 11, pp. 2141—2145.
2. Rytova N. S., Solov'eva E. V., Mil'vidskij M. G. *Semiconductors*, 1982, vol. 16, no. 8, pp. 1491—1493.
3. Solov'eva E. V., Mil'vidskij M. G., Osvenskij V. B., Bolysheva Ju. N., Grigor'ev Ju. A., Cyganov V. P. *Semiconductors*, 1982, vol. 16, no. 3, pp. 566—568.
4. Solov'eva E. V., Mil'vidskij M. G. *Semiconductors*, 1983, vol. 17, no. 11, pp. 2022—2024.
5. Bondarev Y. M., Goncharov E. G. *Cvetnye metally*, 2008, no 4, pp. 59—61.
6. Khoviv A. M., Bondarev Y. M., Goncharov E. G., Kljuev V. V. *Zavodskaja laboratorija*, 2009, no. 4, pp. 59—61.
7. Ugaj Ja. A., Bondarev Y. M., Goncharov E. G., Khoviv A. M. *Inorganic materials*, 1987, vol. 23, no. 12, pp. 1945—1947.
8. Bondarev Y. M., Goncharov E. G., Shramchenko I. E. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2011, vol. 13, no. 4, pp. 417—422. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_13_4_2011_004.pdf
9. Ugaj Ja. A., Goncharov E. G., Samojlov A. M., Malkin N. R. *Inorganic materials*, 1984, vol. 20, no. 8, pp. 1257—1259.
10. Goncharov E. G., Bondarev Y. M., Semenova G. V., Kaz'min D. A. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2001, vol. 3, no. 3, pp. 307—311.
11. Bondarev Y. M., Goncharov E. G., Miller I. V. *Vestnik VSU. Series: Chemistry, Biology, Pharmacia*, 2004, no. 1, pp. 16—20. Available at: http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=chembio&year=2004&num=01&f_name=bondarev
12. Goncharov E. G., Bondarev Y. M., Shramchenko I. E., Chernysheva M. S. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granitsy*, 2013, vol. 15, no. 4, pp. 398—403. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_15_4_2013_003.pdf
13. Afinogenov Ju. P., Goncharov E. G., Khoviv V. N., Vetrova E. N., Mjachina T. A. *Vestnik VSU. Series: Chemistry, Biology, Pharmacia*, 2004, no. 1, pp. 11—15. Available at: http://www.vestnik.vsu.ru/program/view/view.asp?sec=chembio&year=2004&num=01&f_name=afinogenov_goncharov
14. Goncharov E. G., Bondarev Y. M., Khoviv A. M., Semenova G. V. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, vol. 58, no. 10, pp. 1237—1241. DOI: 10.1134/S0036023613100112

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 Yury 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