

УДК 536.3

## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ФОРМИРОВАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕДЬ-НИКЕЛЬ

© 2005 Ю.М. Бондарев, Е.Г. Гончаров, И.И. Редина

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 11.10.04

Исследованы тонкопленочные образцы твердых растворов системы медь-никель полученные термическим методом. Подтверждена область (1-2 мольн. % Ni) твердых растворов с экстремальным изменением свойств. Рассчитана разность концентраций собственных точечных дефектов в образцах и предложен механизм формирования твердого раствора в этой концентрационной области.

Зафиксированы однотипные результаты при сопоставлении изотерм свойств пленок системы медь-никель, полученных разными методами, что предполагает независимость механизма дефектообразования от способа получения пленок.

### ВВЕДЕНИЕ

Исследования последних лет показали, что при образовании твердых растворов (непрерывных или ограниченных) вблизи ординаты чистого компонента возникают отклонения практически любого свойства от монотонной концентрационной зависимости. Изотермы свойств таких систем приобретают более сложный характер: на параболической зависимости появляются экстремумы вблизи ординат чистых компонентов [1-4].

Такие отклонения ("аномалии") наблюдаются для всех бинарных систем, независимо от типа химической связи в компонентах системы. Различия проявляются в концентрационных областях экстремумов: для ковалентного типа связи аномалии возникают уже при содержании десятых и сотых мольных процентов примеси, в металлических системах эта область достигает одного-двух мольных процентов легирующего компонента. Для сравнения приведем положение экстремумов на изотермах удельного сопротивления полупроводниковой (Ge-Sn) [2] и металлической (Cu-Ni) [4] систем. В системе Ge-Sn экстремум удельного сопротивления возникает при 0,15-0,25 мольн. % Sn, а в системе Cu-Ni экстремум смещается в область 1-3

мольн. % Ni. Природа этого явления в настоящее время еще не полностью раскрыта. Однако, вполне достоверно можно утверждать, что при небольших концентрациях примеси определяющую роль играют точечные дефекты основного компонента твердого раствора.

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данная работа является продолжением и развитием работы [4], в которой образцы твердых растворов Cu-Ni были получены магнетронным напылением. В настоящей работе был использован термический метод получения пленочных твердых растворов, который в литературе обычно называется "методом вспышки" [5]. Кроме использования разных методов получения пленок, которое дало возможность определить сопоставимость результатов, полученных при разных условиях синтеза, в дополнение были построены изотермы удельного сопротивления, плотности (рис. 1, 2), а также было повторено измерение параметров кристаллической решетки (рис. 3) и рассчитана разностная концентрация дефектов  $\Delta N$  (рис. 4), позволившая определить доминирующий тип дефектов в данной системе.



# ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ФОРМИРОВАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕДЬ-НИКЕЛЬ

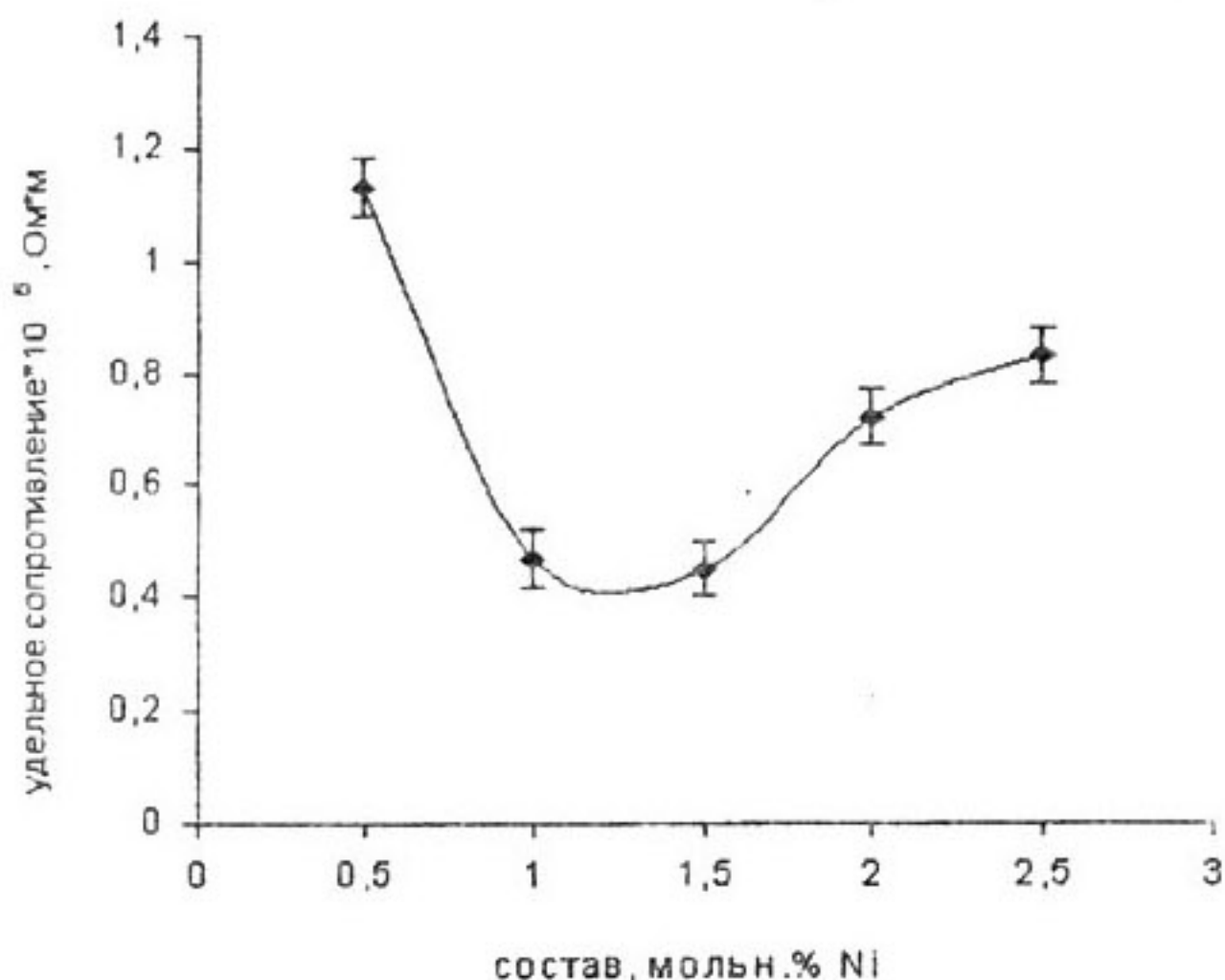


Рис. 1. Концентрационная зависимость удельного сопротивления пленок системы Cu-Ni.

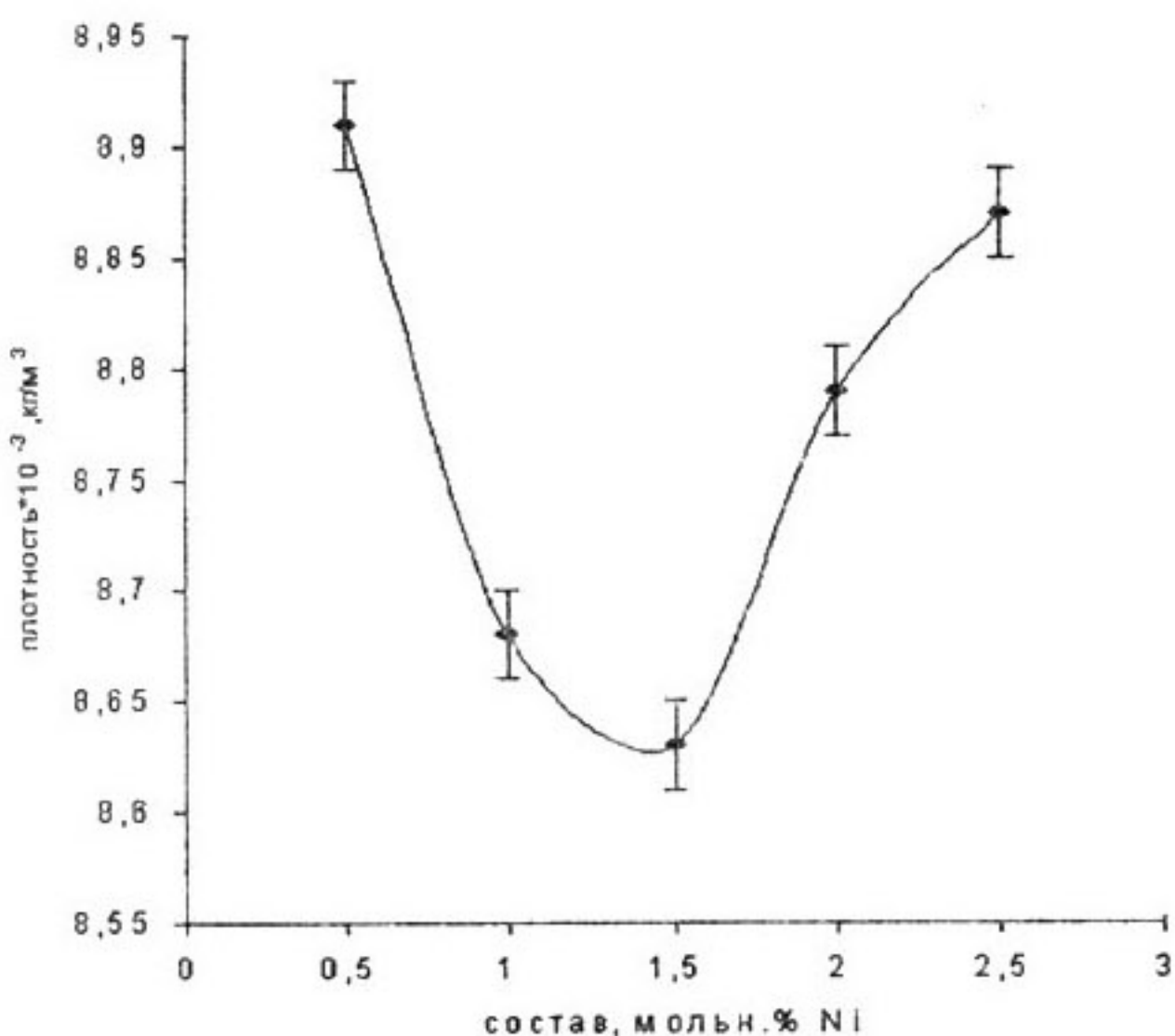


Рис. 2. Концентрационная зависимость плотности пленок системы Cu-Ni.

Сопоставляя концентрационные зависимости параметров решетки, полученные в [4] и в настоящей работе (рис. 3), можно констатировать практическую идентичность обеих кривых: вначале, при небольших концентрациях никеля, величина параметра довольно резко уменьшается, что можно связать с образованием достаточно большого количества дефектов замещения атомов меди меньшими по размеру атомами никеля. Затем закономерное уменьшение параметра прерывается образованием экстремума – резкого увеличения параметра решетки в области концентраций 1-2,5 мольн. % Ni.

Наблюдаемое расхождение в составах экстремальной точки в настоящей работе

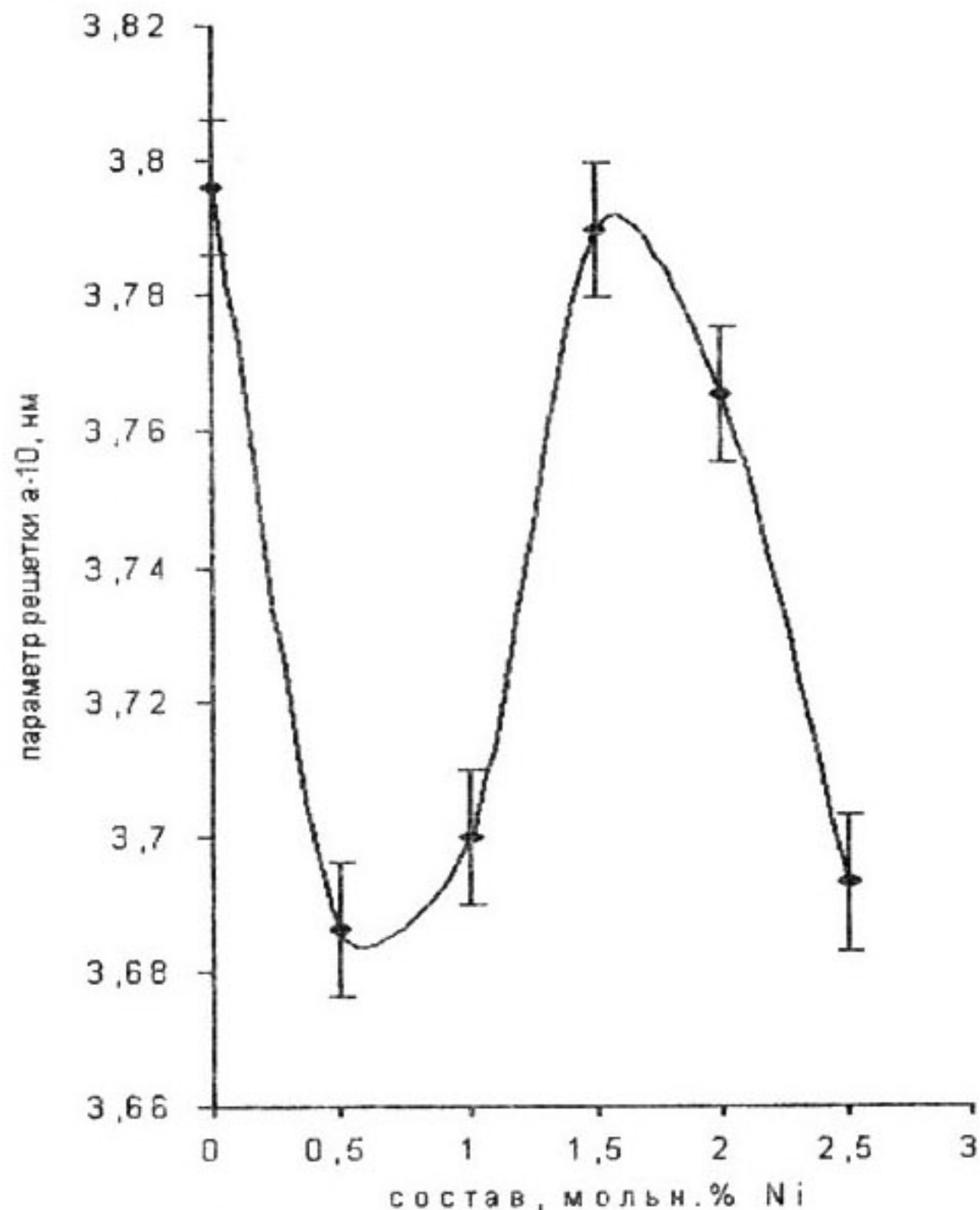


Рис. 3. Концентрационная зависимость параметра решетки пленок системы Cu-Ni.

и работе [4] можно объяснить недостаточной гомогенизацией образцов при синтезе пленок системы Cu-Ni.

На основе имеющихся экспериментальных данных о плотности (рис. 2) и параметре решетки, был проведен расчет изменения концентрации дефектов ( $\Delta N$ ) в связи с появлением примеси. Учитывая, что решетка меди кубическая, использовали методику расчета, приведенную в работе [6], из кото-

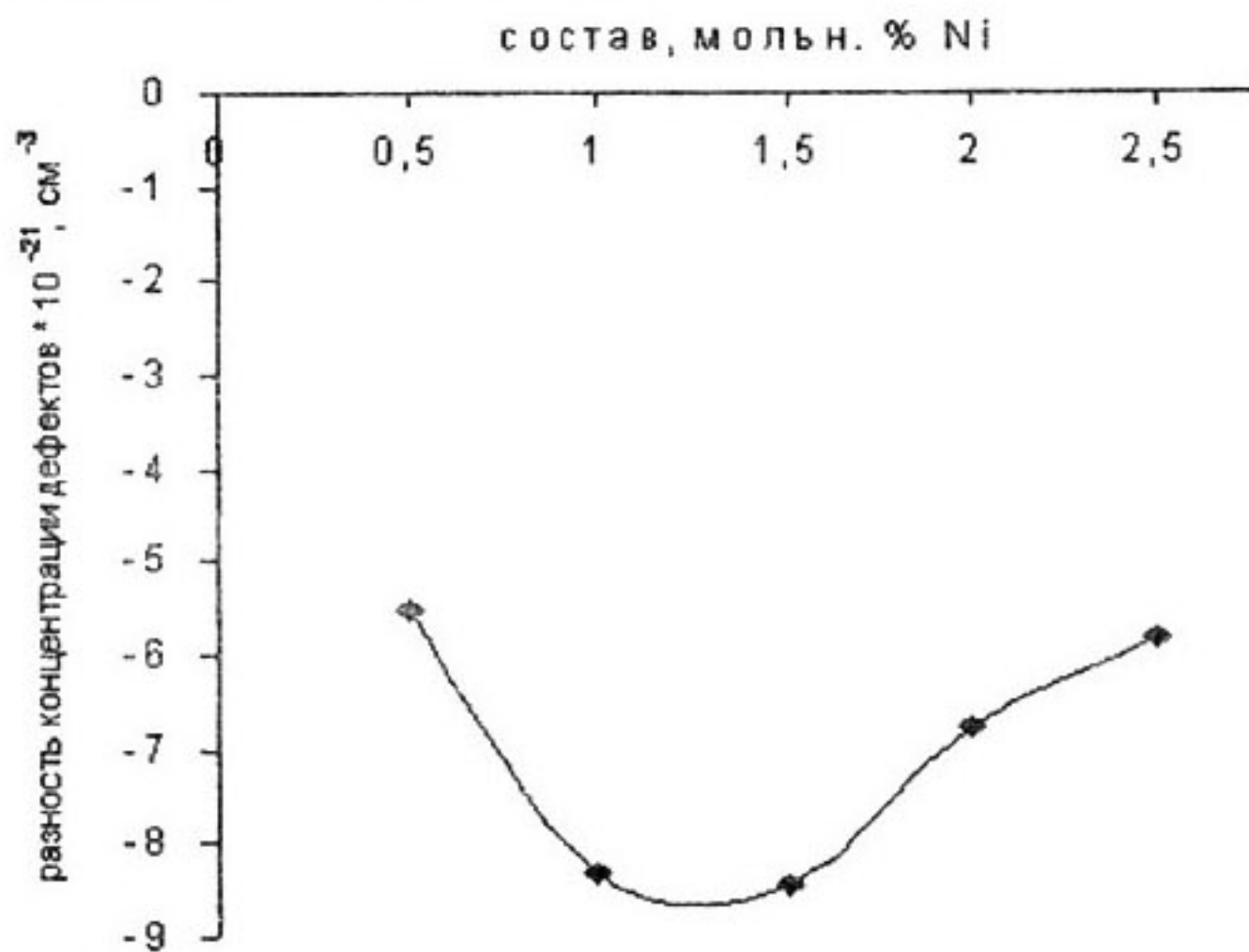


Рис. 4. Концентрационная зависимость разностной концентрации дефектов в пленках Cu-Ni



рой следует, что отрицательный знак  $\Delta N$  соответствует вакансионному механизму дефектообразования, а положительный - появлению примесных атомов в междоузлиях. Результаты расчета приведены на рис. 4 и, как видно из графика, процессы дефектообразования в твердых растворах на основе меди соответствуют вакансионному механизму.

Механизм образования экстремума на изотерме  $a=f(x)$  очевидно связан с взаимодействием достаточно накопившейся примеси (никеля) с собственными точечными дефектами основного компонента - меди. При этом возможно образование кластеров на основе вакансий меди, которые по размерам превосходят небольшие атомы примеси и тем самым увеличивают межатомные расстояния в решетке.

Участие дефектов в квазихимическом взаимодействии возможно при достаточно большом накоплении примеси (порядка 0,5 %), когда и начинается один из возможных процессов - кластерообразование на основе вакансий матрицы (меди). Этот процесс заканчивается при содержании примеси порядка 1,5-2 мольн. %, когда начинает превалировать конкурирующий процесс - замещение атомов меди никелем. Это приводит к уменьшению постоянной решетки и в дальнейшем твердый раствор медь-никель подчиняется общим закономерностям бинарных твердых растворов - уменьшению постоянной решетки с прибавлением никеля.

С отмеченной закономерностью коррелирует и изотерма плотности (рис. 2). В концентрационной области аномалии плотность решетки сначала резко уменьшается, достигая минимума при 1,5 мольн. % Ni, а затем также резко возрастает. Таким образом, процесс кластерообразования разрушает решетку, уменьшая её плотность.

Описанные выше процессы также затрагивают и электрофизические свойства пленок. Из рис. 1 видно, что в том же концентрационном интервале системы Cu-Ni наблюдается резкое уменьшение удельного сопротивления образцов, тогда как при образовании твердого раствора (по Курнакову) этот параметр должен возрастать и

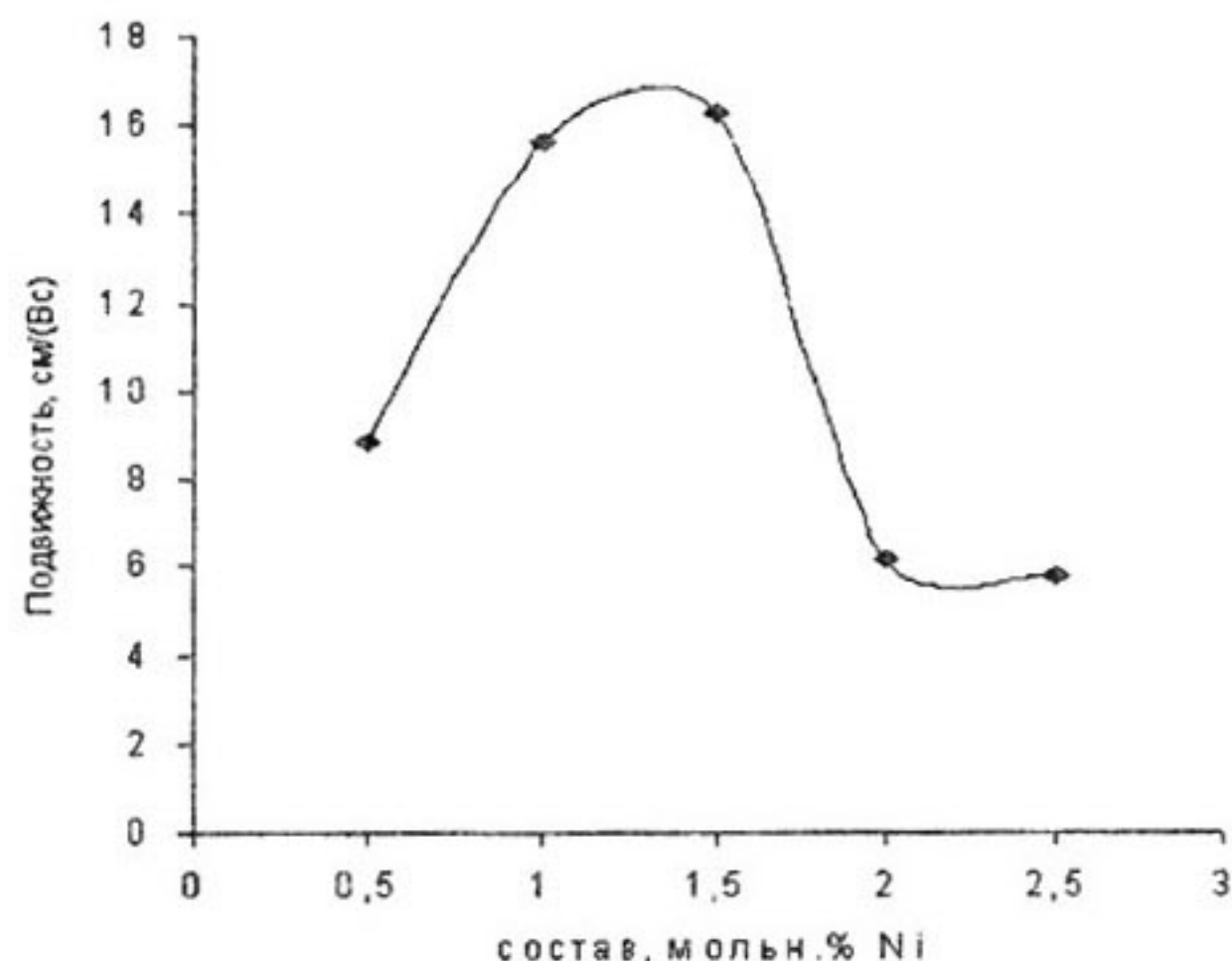


Рис.5. Зависимость подвижности носителей тока в пленках Cu-Ni от содержания Ni.

достигать максимального значения при ~50 мольн. % второго компонента.

Причиной такого необычного поведения твердого раствора вблизи чистой меди может быть только рост подвижности носителей заряда, связанный с уменьшением рассеяния электронов на неупорядочено расположенных в кристалле дефектах. Очевидно, что образование кластеров способствует определенной упорядоченности системы и при условии постоянной концентрации электронов (что характерно для металлических систем), подвижность носителей растет (рис. 5), а вместе с ней увеличивается и электропроводность.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом измерения концентрационной зависимости электрофизических параметров образцов твердых растворов системы медь-никель подтверждена область (1-2 мольн. % Ni) твердых растворов с экстремальным изменением свойств.

Проведенные дополнительно измерения плотности и постоянной решетки, позволили рассчитать разность концентраций собственных точечных дефектов в образцах и предложить механизм формирования твердого раствора в этой концентрационной области, который основан на образовании примесных кластеров в пленочной системе медь-никель, что приводит к аномалиям различных свойств твердых растворов в определенных концентрационных интервалах примеси.



## ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА ФОРМИРОВАНИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МЕДЬ-НИКЕЛЬ

При сопоставлении изотерм свойств пленок системы медь-никель, полученных разными методами, получены однотипные результаты, что предполагает независимость механизма дефектообразования от способа получения пленок.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ормонт Б.Ф. // Журнал физической химии. 1978. Т. 52. № 2. С. 342-346.

2. Угай Я.А., Бондарев Ю.М., Гончаров Е.Г., Ховив А.М. // Изв. АН СССР. Неорганические материалы. 1987. Т. 23. № 12. С. 1945-1947.

3. Гончаров Е.Г., Бондарев Ю.М., Семенова Г.В., Казьмин Д.А. // Ж. Конденсированные среды и межфазные границы. 2001. Т. 3. № 3. С. 307-311.

4. Бондарев Ю.М., Гончаров Е.Г., Ховив В.Н. // Ж. Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 9-16.

5. Технология тонких пленок / под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. М.: Сов.радио, 1977. Т. 1. 664 с.

6. Мильвидский М.Г., Освенский В.Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия. 1984. 256 с.