

ЭКСТРЕМАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ВБЛИЗИ НОНВАРИАНТНЫХ ТОЧЕК ФАЗОВЫХ ДИАГРАММ

© 2013 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 08.10.2013 г.

Аннотация. В работе приведена модель, объясняющая причину образования экстремумов на кривых состав-свойство твердых растворов вблизи невариантных точек фазовых диаграмм двухкомпонентных систем. Модель основана на образовании малочастичных кластеров с упорядоченной структурой в результате взаимодействия примесных атомов с собственными точечными дефектами компонента-растворителя.

Ключевые слова: твердый раствор; точечный дефект; малочастичные кластеры; изовалентное легирование.

ВВЕДЕНИЕ

Во второй половине прошлого столетия исследователями были обнаружены тонкие эффекты, предшествующие фазовым переходам (предплавление, предкристаллизация) [1, 2]. Эти эффекты авторами связывались с образованием флуктуаций (ассоциаций атомов) в твёрдых растворах, которые являются динамическими дофазовыми образованиями, и только на границе двухфазной области достигают критической величины зародыша, способного вырасти в кристалл.

В последние десятилетия также появились работы, в которых была сделана попытка раскрыть физико-химическую природу образования таких дофазовых флуктуаций, приводящих к структурным преобразованиям в гомогенных твёрдых растворах. С этой целью проводилось исследование их структурно-чувствительных свойств вблизи невариантных точек фазовых переходов: а) вблизи ординат чистых компонентов [3—5], и б) вблизи точки минимума на фазовой диаграмме с непрерывными твёрдыми растворами [6, 7]. В результате довольно многочисленных исследований было установлено, что при образовании твёрдого раствора на основе простого вещества в определённом концентрационном интервале наблюдаются экстремумы структурно-чувствительных свойств, связанные с процессом взаимодействия примесных атомов с собственными точечными дефектами основного компонента системы.

Аналогичные результаты были получены и при исследовании твёрдых растворов вблизи минимальной точки фазовой диаграммы. В этих работах было сделано предположение о том, что составу точки минимума соответствует структура с усреднёнными химическими связями в двухкомпонентной системе. Это приводит к одновременному разрыву большинства химических связей в твёрдом растворе, и, соответственно, к невариантному плавлению твёрдого раствора. Таким образом, данный состав условно можно считать особой точкой диаграммы, делящей непрерывный твёрдый раствор на две концентрационные области с различными физико-химическими свойствами. В связи с этим цель настоящей работы — изучение свойств сплавов, лежащих в переходной области — вблизи точки минимума фазовой диаграммы. В этих концентрационных интервалах предполагалось осуществление процессов, связанных с переходом от невариантного к моновариантному плавлению твёрдого раствора.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Вполне очевидно, что обнаружение весьма тонких эффектов образования экстремумов на кривых состав-свойство во многом оказалось возможным, благодаря получению монокристаллов твёрдого раствора переменного состава, где и были зафиксированы аномальные свойства в соответствующем концентрационном интервале.

Методика экспериментов, позволяющая обнаруживать экстремальные свойства твёрдых растворов, описана в работах [4, 5]. Монокристалл переменного состава выращивался методом зонной перекристаллизации. После 2—3 проходов зоны в неравновесных условиях получаемый монокристалл изменял свой состав от практически чистого (основного) компонента до содержания примеси порядка 2—4 мольных процентов. В этом диапазоне концентраций и обнаруживались экстремальные свойства разбавленного твёрдого раствора.

Для подтверждения объективности получаемых результатов эксперименты также проводились и на дискретных сплавах фиксированного состава, полученные непосредственным сплавлением компонентов системы. Этот вариант, несмотря свою трудоёмкость, позволял оценивать состав исследуемых сплавов не только с помощью количественного анализа, но и по известному соотношению компонентов в приготавливаемых образцах.

Необходимо подчеркнуть, что аномалии свойств твёрдых растворов были также зафиксированы на плёночных образцах, полученных магнетронным распылением компонентов [8]. Данный факт также свидетельствует об объективности процессов, связанных со структурными преобразованиями в разбавленных твёрдых растворах, независимо от способа получения образцов.

В качестве примеров образования экстремумов свойств приведём результаты исследования системы сурьма-мышьяк [6, 9], где прослеживаются аномалии как вблизи ординаты чистой сурьмы, так и в концентрационной области точки минимума на фазовой диаграмме. В этой системе образуется изовалентный твёрдый раствор замещения, что даёт основание пренебречь кулоновским взаимодействием между компонентами твёрдого раствора. В связи с этим на первый план выступает размерный фактор — различие в атомных радиусах основного и легирующего компонентов.

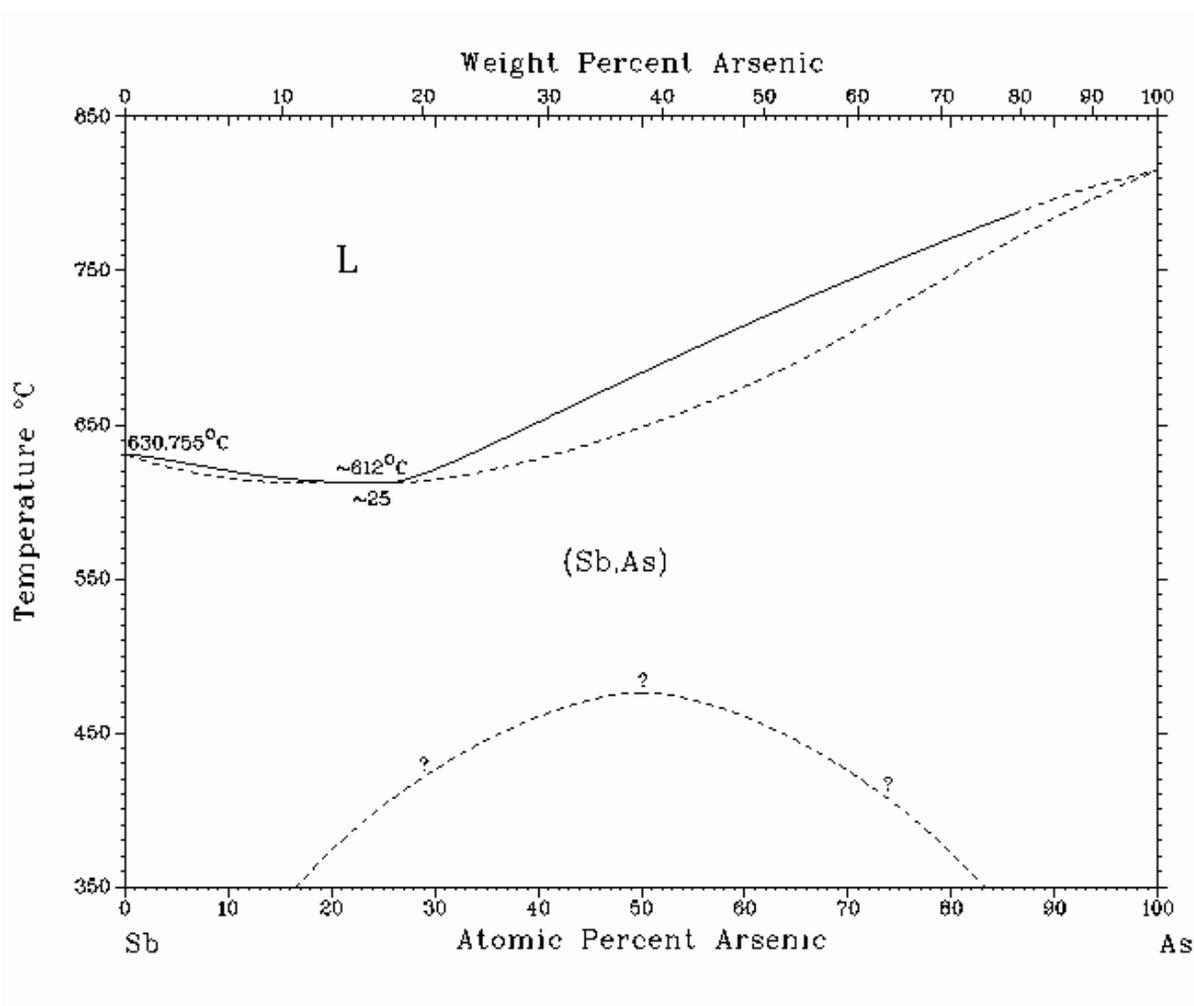


Рис. 1. Фазовая диаграмма системы Sb-As

На рис. 1 приведена фазовая диаграмма системы сурьма-мышьяк, а на рис. 2 и 3 — концентрационные зависимости параметра с элементарной ячейки и удельного сопротивления сплавов вблизи ординаты чистой сурьмы. Полученные экспериментальные результаты можно интерпретировать следующим образом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [10], что при легировании кристалла простого вещества примесью, атомный размер которой отличается от размеров атомов основного вещества (матрицы), возникают деформационные явления, приводящие к уменьшению энthalпии образования собственных точечных дефектов твердотельного растворителя. Это стимулирует дополнительную концентрацию дефектов (в частности — вакансий), которая экспоненциально увеличивается с температурой и концентрацией примесного компонента. При этом допустимо предположить, что по достижении определённой концентрации собственных и стимулированных точечных дефектов, сопоставимой с концентрацией примеси, становится возможным взаимодействие между атомами легирующего компонента с точечными дефектами матрицы с образованием комплексов типа «вакансия — атомы примеси». Это взаимодействие осуществляется при достаточном сближении компонентов квазихимического процесса, которое обычно соответствует нескольким межатомным расстояниям.

В результате такого взаимодействия происходит формирование кластеров на основе точечных дефектов матрицы (вакансий) и атомов примеси. Эти кластеры могут располагаться в решётке неупорядоченно, увеличивая рассеяние носителей тока, и, соответственно, удельное сопротивление твёрдого раствора. Но при достижении значительной концентрации и сближении между собой, они могут создавать упорядоченную кристаллическую решётку, что приводит к резкому изменению концентрационной зависимости структурно-чувствительного свойства. Таким образом, процесс кластерообразования в разбавленных твёрдых растворах вызывает отклонение структурно-чувствительных свойств от линейной зависимости, образуя на кривых состав-свойство экстремумы.

В рамках приведённого механизма образования экстремумов на кривых состав-свойство разбавленных твёрдых растворов, концентрационная зависимость параметра решётки, представленная на рис. 2, может быть интерпретирована следующим образом. При содержании мышьяка в системе

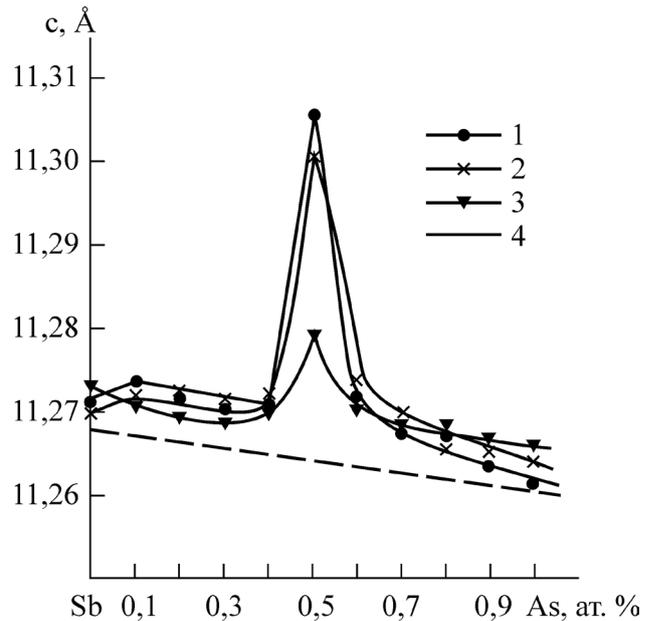


Рис. 2. Концентрационная зависимость параметра элементарной ячейки c твердых растворов системы Sb-As после отжига при 870 (1); 850 (2); 790 К (3); закон Vegарда (4) [9]

сурьма-мышьяк порядка 0,4 мол.% начинается образование малочастичных кластеров, которые разрушают кристаллическую структуру твёрдого раствора в узком интервале концентраций. С достижением достаточно большого их содержания, кластеры начинают взаимодействовать друг с другом, что приводит к упорядоченному их расположению в решётке. Этот факт отражается на графике концентрационной зависимости удельного сопротивления (рис. 3) резким снижением этого па-

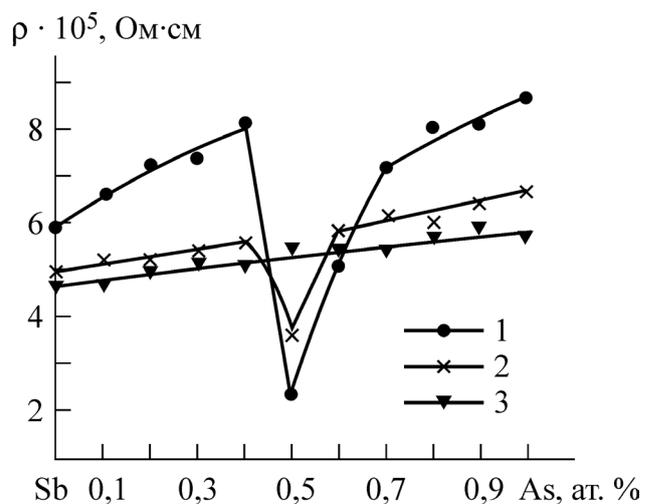


Рис. 3. Концентрационная зависимость удельного сопротивления сплавов системы Sb-As после отжига при 870 (1); 850 (2); 790 К (3) [9]

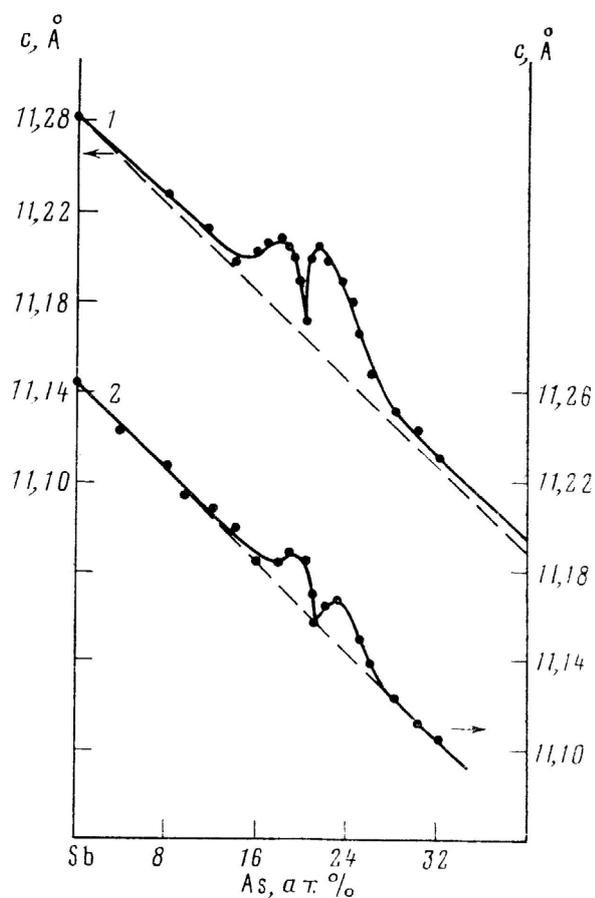


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметра c элементарной ячейки твердых растворов системы Sb-As после отжига при 873 ± 1.5 (1) и (853 ± 1.5) К (2), пунктирная линия — закон Вегарда [6]

раметра. Дальнейшее легирование кристаллов сурьмы мышьяком приводит к процессу разрушения образовавшихся кластеров, что, предположительно, связано с преобладанием конкурирующего процесса формирования статистически неупорядоченного твердого раствора замещения сурьмы мышьяком.

Вакансионную природу образования кластеров в определенной степени подтверждает температурная зависимость абсолютной величины экстремумов. Из графиков (рис. 2 и 3) видно, что с понижением температуры закалки твердофазных образцов абсолютная величина пиков уменьшается, что коррелирует с температурной зависимостью концентрации точечных дефектов в твердых растворах.

С позиции кластерообразования также можно объяснить и процессы, протекающие вблизи другой неинвариантной точки — точки минимума на фазовой диаграмме с непрерывной растворимостью

в системе твердых растворов. На рис. 4 и 5 приведены изотермы параметра с элементарной ячейки и удельного сопротивления твердых растворов системы Sb-As вблизи минимальной точки. Сопоставляя эти графики, можно отметить разрыхление структуры твердого раствора слева и справа от состава точки минимума, а также соответствующее резкое возрастание удельного сопротивления в этих же концентрационных областях.

Резкое снижение удельного сопротивления в твердом растворе состава точки минимума в определенной степени свидетельствует об упорядоченности структуры, что и приводит к уменьшению фононного рассеяния носителей тока и понижению сопротивления образцов. Этому же составу соответствует и резкое уплотнение структуры, что также коррелирует с предположением о процессе упорядочения твердого раствора.

По обе стороны от минимальной точки фазовой диаграммы наблюдается процесс «деформационного возмущения» кристаллической структуры, что приводит к стимулированию дополнительной концентрации точечных дефектов. В результате

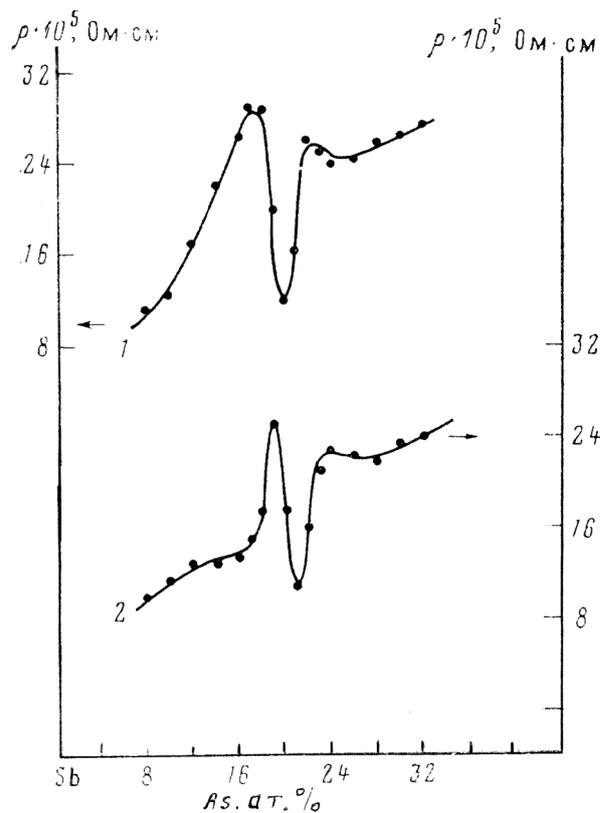


Рис. 5. Концентрационная зависимость удельного сопротивления сплавов системы Sb-As после отжига при 873 ± 1.5 (1) и (853 ± 1.5) К (2) [6]

формируется структура с неупорядоченно расположенными малочастичными кластерами. Это и является причиной разрыхления решётки, а также к резкому возрастанию удельного сопротивления образцов.

Данный процесс затихает по мере истощения концентрации стимулированных деформационными явлениями точечных дефектов, и далее наблюдается образование твёрдого раствора замещения с обычной концентрационной зависимостью свойств.

Таким образом, образование экстремумов на кривых состав-свойство вблизи неинвариантных точек фазовых диаграмм с непрерывными твёрдыми растворами объясняется с позиции кластерообразования на основе деформационных явлений с участием точечных дефектов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Григорович В. К. Жаропрочность и диаграммы состояния. М.: Металлургия, 1969. 323 с.

2. Уббеллоде А. Плавление и кристаллическая структура. М.: Мир, 1969. 420 с.

3. Губенко А. Я. // Цвет. Метал. 1986. № 5. С. 59—62.

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

5. Бондарев Ю. М., Гончаров Е. Г., Редина И. И. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 378—381.

6. Угай Я. А., Самойлов А. М., Гончаров Е. Г. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1984. Т. 20. № 10. С. 1611—1614.

7. Гончаров Е. Г., Бондарев Ю. М., Ховив А. М. и др. // Журн. неорг. химии. 2013. Т. 58. № 10. С. 1381—1384.

8. Ховив В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж, 2001. 127 с.

9. Угай Я. А., Гончаров Е. Г., Самойлов А. М. и др. // Изв. АН СССР. Неорг. материалы. 1984. Т. 20. № 8. С. 1257—1259.

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

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

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

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

Goncharov Eugeny G. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Voronezh State University; tel.: (473) 2208973

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

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