

СВОЙСТВА РАЗБАВЛЕННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ МЕДЬ-НИКЕЛЬ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ И ПЛЕНОЧНОЙ СТРУКТУРЫ

© 2013 Е. Г. Гончаров, Ю. М. Бондарев, И. Е. Шрамченко, М. С. Чернышева

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

Поступила в редакцию 05.09.13 г.

Аннотация. Исследованы монокристаллические и пленочные образцы твердых растворов системы медь-никель, полученные методами зонной плавки и термического послойного напыления. Уточнена область твердых растворов с экстремальным изменением свойств. Рассчитана разность концентраций преобладающих собственных точечных дефектов в образцах, и предложен механизм формирования твердого раствора в этой концентрационной области.

Ключевые слова: твердые растворы, дефектообразование, ретроградная растворимость, малочастичные кластеры.

ВВЕДЕНИЕ

Фазовая диаграмма системы медь-никель исследовалась неоднократно [1—3] с помощью металлографических и рентгеновских методов, а также измерением термо-эдс. При этом на соответствующих изотермах электропроводности и теплопроводности не было обнаружено никаких отклонений от непрерывного хода кривых.

Однако исследования последних десятилетий показали, что в области разбавленных твердых растворов (1—3 мол.% примеси), как со стороны меди, так и со стороны никеля, регистрируется необычное для данного интервала концентраций появление экстремумов свойств, что является совершенно нехарактерным для идеального поведения системы [4—5].

В работе [4] исследовались пленочные образцы твердых растворов системы Cu-Ni, которые были получены путем магнетронного напыления. Были обнаружены экстремумы на изотермах удельного сопротивления твердых растворов, как со стороны меди, так и со стороны никеля. Кроме того, аналогичные экстремумы были зафиксированы и на изотермах постоянной решетки и коэффициента преломления.

В работе [3] исследования твердых растворов в системе Cu-Ni были продолжены путем построения изотерм плотности, удельного сопротивления и постоянной решетки образцов в диапазоне концентраций 1—3 мол.% никеля. Кроме того, была рассчитана разностная концентрация дефектов —

вакансий и междоузельных атомов [5], которая позволила установить вакансионный механизм образования аномалий.

В настоящей работе представлены результаты дальнейших исследований твердых растворов системы медь-никель (со стороны меди). Основная цель работы при этом состояла в построении концентрационных зависимостей физических свойств не только на пленочных образцах, но и на монокристаллах переменного состава, выращенных методом зонной перекристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

С помощью зонной плавки можно получать материалы с неравномерным распределением примесей. Именно этот метод использовался в работе для получения совершенного монокристалла, но переменного состава. В работе с целью выявления экстремумов на кривых состав-свойство, и оценки концентрационного интервала их возникновения, было выращено несколько монокристаллов переменного состава. При этом исходная концентрация загружаемой шихты (C_0) выбиралась с учетом того, чтобы состав концентрационной области 1—4 мол.% никеля соответствовал достаточно нелинейному участку теоретического распределения примеси. Расчет распределения проводили по уравнению:

$$C_x = C_0 k_{sb} \exp k_{sb} x l \quad (1)$$

Оба исходных компонента представляли собой поликристаллические слитки, без внесенных посторонних примесей (нелегированные), что особенно важно при анализе результатов измерения свойств образцов. Синтез монокристалла осуществляли в два этапа. Сначала плавил шихту при температуре выше температуры плавления компонентов для достижения гомогенизации, и охлаждали вместе с печью. На втором этапе осуществляли выращивание монокристалла методом зонной перекристаллизации. Скорость перемещения зоны составляла — 5 мм/ч. После синтеза вдоль продольной оси монокристалла четырехзондовым методом измеряли распределение удельного сопротивления. Удельное сопротивление вычисляли как среднеарифметическое значений, полученных при нескольких измерениях, различающихся величиной силы тока. Погрешность измерений удельного сопротивления не превышала 6%. Результаты измерений приведены на рис. 1а.

По результатам измерений была обнаружена область экстремума на кривой удельного сопротивления. Химический анализ образцов, вырезанных в поперечном направлении из «аномального» участка монокристалла, проводился по методике, описанной в работе [7] и позволил конкретизировать область аномалий, которая простирается от 1.25 до 1.35 мол.% примеси.

Все пленочные образцы были получены на вакуумной установке ВУП–5 методом термического послонного напыления. В рабочем объеме установки поддерживался вакуум $1.7 \cdot 10^{-3}$ Па. Напыление осуществляли на подложки из оптического стекла. Полученные пленки подвергали вакуумному отжигу для осуществления процесса диффузии. Отжиг осуществляли при температуре 503 ± 1 К. Время отжига выбирали по наступлению постоянства величины удельного сопротивления. Толщина пленок составляла 1.5 ± 0.5 мкм. В дальнейшем на полученных образцах были проведены измерения удельного сопротивления, постоянной решетки и плотности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обсуждение полученных результатов основывалось на предложенной авторами кластерной модели образования экстремумов на изотермах свойств разбавленных твердых растворов [5]. При этом учитывались следующие соображения.

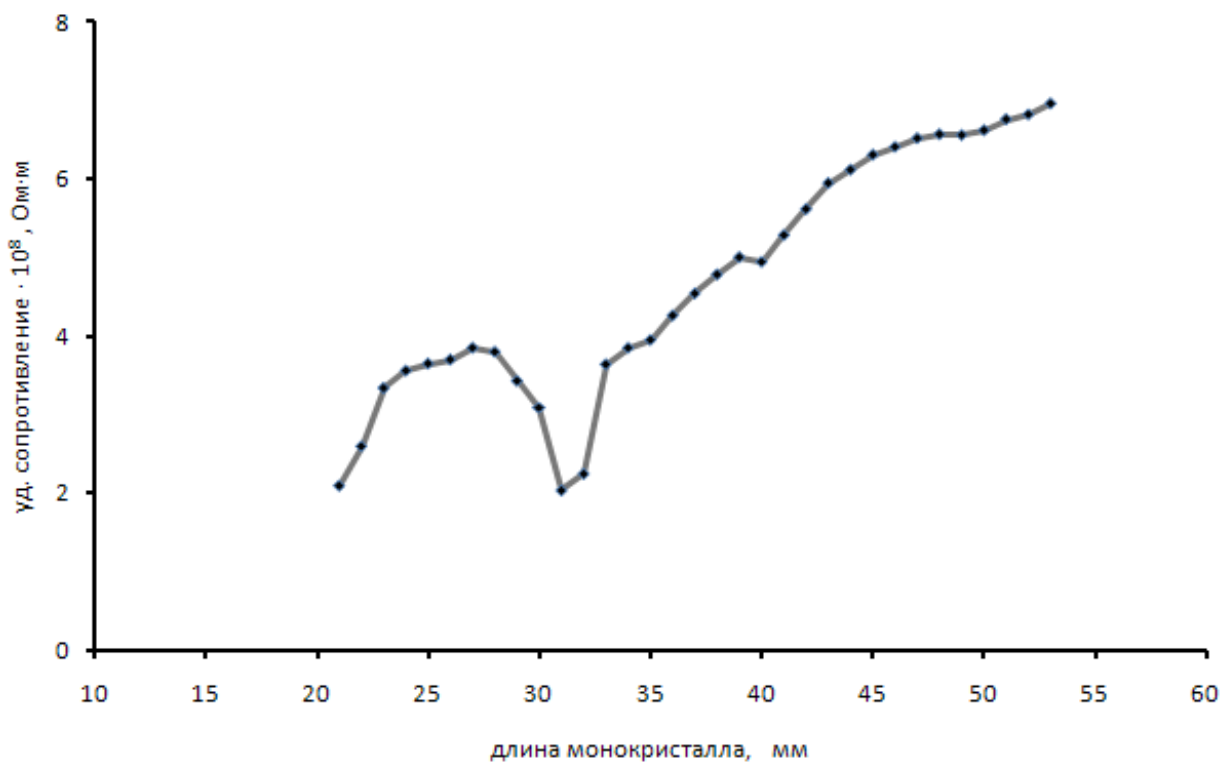
Известно [6], что в энергию связи точечного дефекта с примесным атомом входят две основные составляющие: деформационный вклад, и энергия

электростатического взаимодействия дефекта с примесью. Различие атомных размеров примеси и основного компонента при образовании твердого раствора приводит к деформационным явлениям (сжатия или растяжения решетки), и при взаимодействии примесных атомов с вакансиями матрицы деформационная энергия системы снижается. Наиболее ярко этот эффект проявляется в случае легирования более крупными атомами, когда деформационные напряжения становятся особенно значительными.

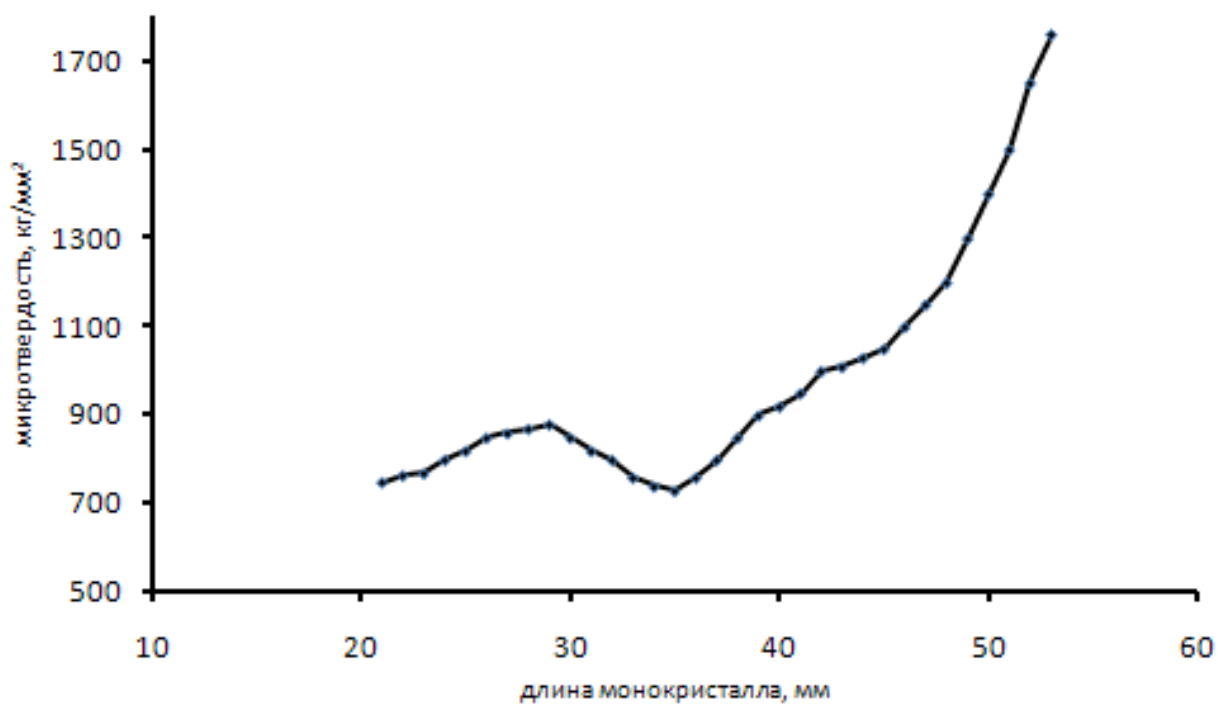
Тип химической связи в исследуемой системе оказывает определяющее влияние на состав экстремума: в ковалентных и ковалентно — ионных кристаллах заряды точечных дефектов матрицы гораздо в меньшей степени экранируются носителями тока по сравнению с металлами, и вследствие этого взаимодействие дефект-примесь происходит уже на значительном расстоянии между взаимодействующими частицами. Поэтому положение экстремума на концентрационной оси в этих кристаллах характеризуется небольшим содержанием примеси (порядка десятых долей мольных процентов).

В металлах коллективизированные электроны вследствие очень высокой их концентрации сильно экранируют заряды дефектов (вакансий, примесных атомов), так что электростатическое поле, создаваемое каждым дефектом, практически полностью гасится на расстоянии порядка межатомного. Вследствие этого атомные дефекты можно рассматривать как нейтральные и полагать их эффективные заряды равными нулю. Поэтому в металлических кристаллах взаимодействие примесных атомов с дефектами может наблюдаться только при достаточно высокой концентрации легирующей примеси (1—4 мол.%), когда её атомы находятся на достаточно близком расстоянии, и могут образовывать на основе вакансий малочастичные кластеры — малоустойчивые комплексы примесь-вакансия. Эти кластеры содержат от двух до четырех атомов (в некоторых случаях несколько больше), и они образуют связи друг с другом, при этом сохраняя связи с исходной решеткой.

По достижении определенной концентрации примеси возникает другой конкурирующий процесс — переход атомов примеси из состава кластера в решетку основного компонента, т. е. происходит разрушение кластера. При относительно низких концентрациях примеси (менее 1—2 мол.%) этот эффект выражен очень слабо, и интенсивно протекает кластерообразование. По достижении

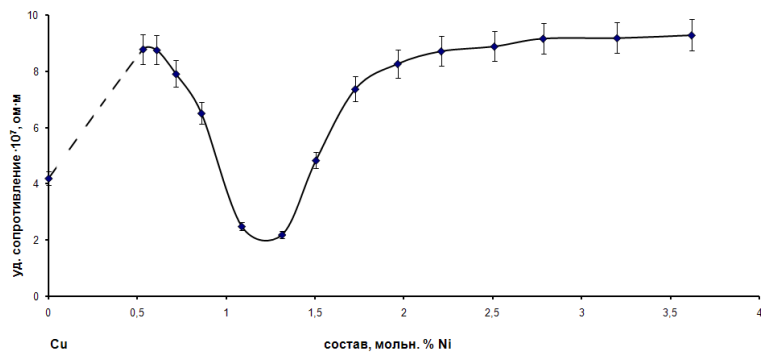


а)

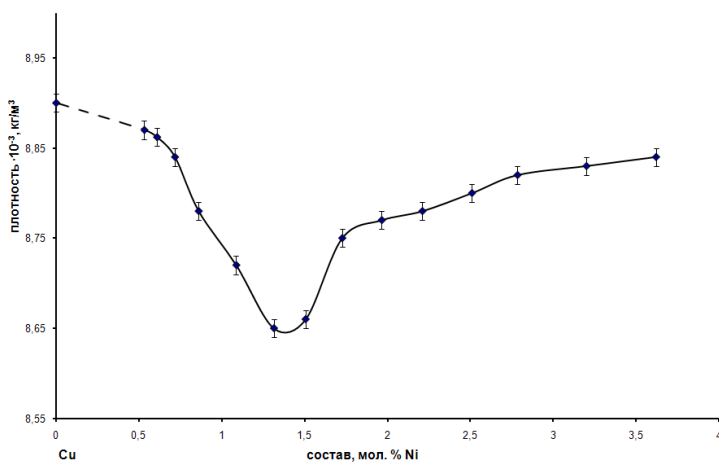


б)

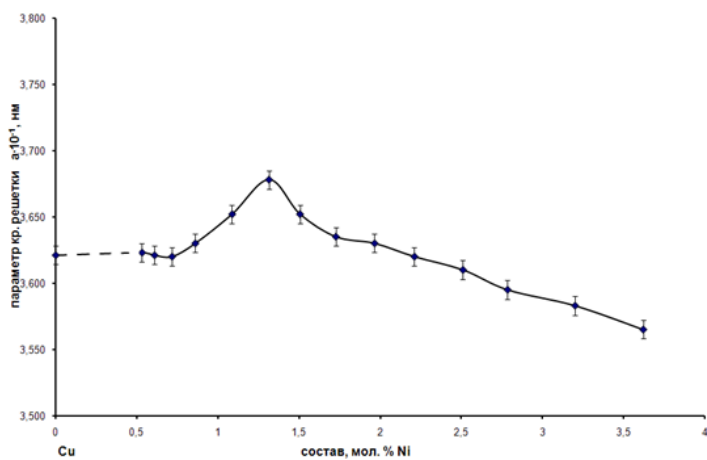
Рис. 1. Изменение величины удельного сопротивления (а) и микротвердости (б) вдоль продольной оси монокристалла



а)



б)



в)

Рис. 2. Концентрационная зависимость удельного сопротивления (а), плотности (б) и параметра решетки (в) пленочных образцов твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$

определенной концентрации никеля процесс кластерообразования достигает насыщения, а затем идет на спад. Это объясняется следующими причинами: 1) ограниченной концентрацией вакансий при температурах формирования кластеров, 2) конечным размером кластера, который в стабильном состоянии содержит определенное количество атомов примеси, энергетически выгодное для данной структуры, 3) конкурирующим процессом ухода атомов примеси не в состав кластера, а в решетку основного компонента. Поэтому, начиная с определенного уровня легированная, концентрация кластеров достигает насыщения, и преобладающим становится процесс формирования твердого раствора замещения системы медь-никель.

На основе этих соображений можно интерпретировать изотермы свойств, приведенных на рис. 1—3.

На рис. 1а приведена концентрационная зависимость сопротивления вдоль продольной оси монокристаллического образца твердого раствора системы Cu-Ni. Выращенный монокристалл переменного состава фиксирует появление экстремума (минимума) при составе ~ 1.25—1.35 мол.% Ni. Аналогичная зависимость удельного сопротивления была зафиксирована и для пленочных образцов данной системы в том же диапазоне концентраций

(рис. 2а). Сравнивая эти зависимости, можно отметить некоторые различия в абсолютных значениях удельного сопротивления монокристаллических и пленочных образцов. Так, удельное сопротивление массивной чистой меди, используемой в наших экспериментах, было равно $2.02 \cdot 10^{-8}$ Ом·м, в то время как сопротивление пленочного образца чистой меди составляет $4.6 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, т. е. на порядок выше монокристаллического. Это объясняется различием в кристаллической структуре полученных образцов — структура монокристалла является более совершенной, что соответствует меньшему рассеянию электронов на различного рода дефектах. Кроме того, экстремумы на приведенных кривых различаются своей абсолютной величиной (глубиной минимума). Это также можно объяснить большой дефектностью пленок по сравнению с монокристаллом.

С полученными кривыми удельного сопротивления ($\rho=f(x)$) коррелирует и концентрационная зависимость плотности ($d=f(x)$) пленочных образцов (рис. 2б). Здесь также обнаруживается минимум плотности при соответствующей концентрации твердого раствора. Уменьшение плотности, на наш взгляд, связано с образованием малочастичных кластеров на основе собственных точечных дефектов (вакансий) меди и атомов примеси (ни-

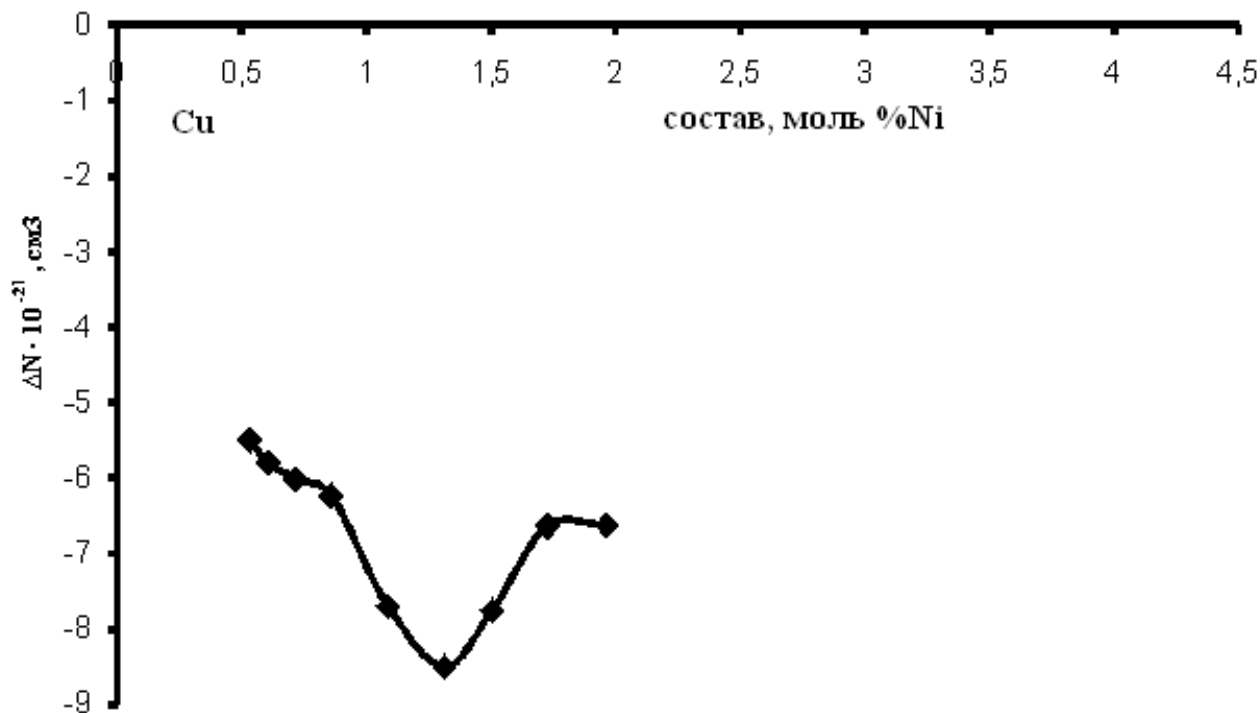


Рис. 3. Разностная концентрация дефектов в пленках твердого раствора $\text{Cu}_{1-x}\text{Ni}_x$

келя). Появление в структуре твердого раствора достаточно объемных кластеров приводит к разрыхлению решетки, и соответствующему уменьшению плотности. Следует обратить внимание на начальные участки кривых $\rho=f(x)$ и $d=f(x)$ (рис. 2а и 2б) для пленочных образцов. Объяснение этому можно найти в достаточно большом различии удельного сопротивления меди и никеля ($\rho_{\text{Cu}}=4.6 \cdot 10^{-7}$ Ом·м, $\rho_{\text{Ni}}=8.1 \cdot 10^{-7}$ Ом·м), в то время как плотность пленок меди и никеля практически совпадают ($d_{\text{Cu}}=8.8906$ г/см³, $d_{\text{Ni}}=8.895$ г/см³).

Соответствующий небольшой минимум наблюдается и на изотерме микротвердости монокристаллического образца (рис. 1б). Это падение микротвердости также можно связать с разрыхлением структуры твердого раствора.

В довершение исследований твердых растворов была построена изотерма постоянной решетки для пленок системы медь-никель (рис. 2в). На этой зависимости обнаруживается явный максимум в том же интервале составов. Этот максимум свидетельствует о разрыхлении структуры в процессе образования малочастичных кластеров.

Приведенная на рис. 3 разностная концентрация дефектов (вакансий и межузельных атомов ΔN) определяет доминирующий вакансионный характер процессов, связанных с взаимодействием то-

чечный дефект-примесь, так как вся кривая $\Delta N=f(x)$ лежит в отрицательной области.

Сопоставление экспериментальных результатов настоящей работы с исследованиями [1—3] свидетельствует об объективной картине образования экстремумов на изотермах свойств твердых растворов в системе медь-никель, вне зависимости от структуры образцов в виде пленок или монокристаллов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Хансен М., Андерко К. Структуры двойных сплавов / под ред. И. И. Новикова, И. Л. Рогельберга. М.: Металлургиздат, 1962. Т. 2. С. 647.
2. Эллиот Р. П. Структуры двойных сплавов. М.: Металлургиздат, 1970. Т. 1. С. 384.
3. Ю.М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, В. Н. Ховив // Конденсированные среды и межфазные границы. 2004. Т. 6. № 1. С. 9—16.
4. Ховив В. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Воронеж. 2001. 127 с.
5. Ю.М. Бондарев, Е. Г. Гончаров, И. И. Редина // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. № 4. С. 378—381.
6. Мильвидский М. Г., Освенский В. Б. Структурные дефекты в монокристаллах полупроводников. М.: Металлургия, 1984. 256 с.
7. Микроанализ и растровая электронная микроскопия / под ред. Ф. Морис, Л. Мени, Р. Тиксье. М.: Металлургия, 1985. 407 с.

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

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

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

Чернышева Мариана Сергеевна — студентка 5 курса химического факультета, Воронежский государственный университет

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

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

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

Chernysheva Marian S. — 5-year student of chemical faculty, Voronezh State University