

УДК 548.73

А.Н. Дорошенко, А.А. Дроздова, В.И. Пинегин, Е.И. Рогачева
Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»
61002, Харьков, ул. Фрунзе, 21, Украина
e-mail: doroshenko_an@kpi.kharkov.ua

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ ВИСМУТ-СУРЬМА

Для поликристаллических твердых растворов висмут-сурьма с концентрацией сурьмы 0 – 8 ат.% проведен рентгенодифрактометрический анализ. В интервале концентраций 2.5 – 3.0 ат.% Sb обнаружено резкое увеличение параметров элементарной ячейки a и c , которое может быть связано с перераспределением атомов сурьмы в кристалле висмута при фазовом переходе в бесщелевое состояние.

Ключевые слова: твердый раствор, поликристаллы, сурьма, кристалл висмута, фазовый переход.

Вступление

В настоящее время лучшими термоэлектрическими материалами для температур ниже ~200 К являются твердые растворы висмут-сурьма. Термоэлементы на основе твердых растворов Bi-Sb используются при создании термостатирующих элементов радиоэлектронных устройств, приёмников инфракрасного излучения, холодильных установок и т.д. [1]. Несмотря на широкий научный и практический интерес к системе Bi-Sb, имеется небольшое число работ, посвященных изучению влияния сурьмы на кристаллическую структуру сплавов Bi-Sb.

Известно, что кристаллы полуметаллов висмута и сурьмы имеют сходную структуру и в нормальных условиях кристаллизуются в ромбоэдрической решетке типа As, которая представляет собой гофрированные слои [2]. В каждом слое атомы располагаются в двух параллельных плоскостях так, что атом одной плоскости имеет трех ближайших соседей во второй плоскости и трех соседей на большом расстоянии в смежном слое. Химические связи между sdвоенными слоями слабые – Ван-дер-Ваальсовы, а в sdвоенных слоях – ковалентные. Для описания структуры кристаллов типа Bi, кроме ромбоэдрической решетки, используют гексагональ-

ную и гранцентрированную псевдокубическую [2, 3].

Так как висмут и сурьма являются электронными аналогами, обладают однотипным характером химической связи и кристаллической структуры (разница в атомных радиусах для Bi и Sb составляет ~ 7.5 %), они образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов [2, 3]. С ростом концентрации сурьмы, тип кристаллической структуры в системе Bi-Sb остается без изменения, изменяются лишь параметры элементарной ячейки [3]. При легировании висмута сурьмой происходит изменение зонной структуры, характерной для висмута. Известно, что при концентрациях сурьмы 2–3 ат. % имеют место переход в бесщелевое состояние и инверсия энергетических зон в L-точке зоны Бриллюэна, а при концентрациях сурьмы 6–7 ат.% – фазовый переход полуметалл-полупроводник [4]. Авторы [5] на концентрационных зависимостях гальваномагнитных и термоэлектрических свойств при указанных составах наблюдали аномалии.

В связи с изменением зонной структуры твердых растворов Bi-Sb возникает вопрос о влиянии концентрации сурьмы на характер зависимости параметров элементарной ячейки (a и c) в системе Bi-Sb. По этому поводу до сих пор не существует единой точки зрения.

Экспериментальные данные ряда авторов [6-9] показывают, что в сплавах Bi-Sb с ростом концентрации сурьмы параметры a и c изменяются линейно, согласно закону Вегарда. В работе [8] для расчета параметров элементарной ячейки приведены следующие значения:

при комнатной температуре

$$a = 4,546 - 23,84 \cdot 10^{-4} \cdot x$$

$$c = 11,863 - 51,66 \cdot 10^{-4} \cdot x$$

вблизи температуры жидкого азота

$$a = 4,53 - 21,92 \cdot 10^{-4} \cdot x$$

$$c = 11,814 - 48,75 \cdot 10^{-4} \cdot x$$

здесь x – концентрация сурьмы.

Однако в работе [10] в интервале концентраций 0 – 8 ат.% Sb для монокристаллических сплавов Bi-Sb обнаружено отклонение параметра элементарной ячейки c от закона Вегарда. По мнению авторов [7] нелинейное изменение c , обнаруженное в работе [10], обусловлено неомогенностью полученных сплавов, которые подвергались отжигу при 523 К всего 24 часа, что недостаточно для получения образцов с высокой степенью однородности.

В [11] измерения параметров элементарной ячейки сплавов Bi-Sb в интервале концентраций 0 – 12,5 ат.% Sb показали, что при гелиевых температурах концентрационная зависимость параметра c нелинейная. Отклонение параметра элементарной ячейки c от закона Вегарда также обнаружено при ~ 7 – 9 ат.% Sb на выращенном методом Чохральского монокристаллическом слитке Bi с градиентом концентрации вдоль длины слитка 0–18 ат.% Sb [12]. Следует отметить, что отклонения зависимости параметра c от закона Вегарда в работах [10, 12] наблюдается в области перехода сплавов из полуметаллического состояния в полупроводниковое. В работе [5] для сплавов Bi-Sb, подвергнутых отжигу при 520 К в течение 100 часов, изменение параметров a и c в интервале концентраций 0–2,5 ат.% Sb происходило в соответствии с законом Вегарда, а при дальнейшем увеличении концентрации сурьмы зависимость переставала быть линейной, но детально авторами [5] не изучалась. На рис. 1 представлено сравнение результатов для

параметра элементарной ячейки c от концентрации Sb в сплавах Bi-Sb при комнатной температуре, полученных в работах [5,7,9,10].

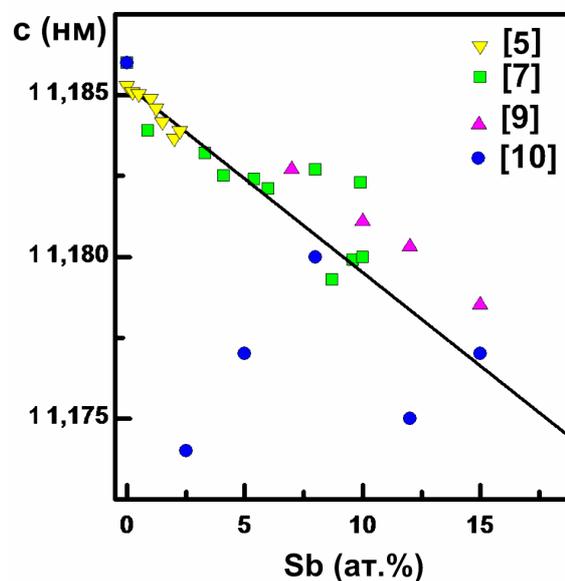


Рис. 1. Зависимость параметра элементарной ячейки c твердых растворов Bi-Sb от содержания Sb по данным различных авторов. Прямая линия соответствует правилу Вегарда.

Таким образом, анализ литературных источников показывает, что до сих пор не существует единой точки зрения на характер зависимости параметров элементарной ячейки сплавов Bi-Sb от концентрации Sb. Большинство авторов приводят значения параметров элементарной ячейки в интервале больших концентраций сурьмы (> 5 ат.%), что, естественно, не позволяет выявить аномалии параметров a и c , которые проявляются и на гальваномагнитных, и на термоэлектрических свойствах твердых растворов Bi-Sb [5].

В связи с вышесказанным, целью данной работы являлось определение зависимости параметров элементарной ячейки поликристаллических твердых растворов Bi-Sb, содержащих 0–8 ат.% Sb.

Изготовление образцов и методика эксперимента

Поликристаллы твердых растворов Bi-Sb в интервале концентраций 0–8 ат.%

Sb с шагом по концентрации сурьмы 0,5–1 ат.% были получены из высокочистых (99.999 %) элементов Bi и Sb путем их сплавления в вакуумированных кварцевых ампулах при температуре (1020 ± 10) К, выдержки в расплаве в течение 5 часов с применением вибрационного перемешивания и последующего охлаждения ампул на воздухе. Затем сплавы подвергали отжигу при температуре (520 ± 5) К в течение 200 часов. Порошки для рентгенодифрактометрического анализа изготавливали методом ручного истирания в агатовой ступе с последующим просеиванием порошка через сито с размером ячеек ~ 40 мкм и дополнительным истиранием просеянной фракции в течение 6 мин. до размера порошинок $\sim 10 - 15$ мкм.

Рентгенодифрактометрическое исследование порошков твердых растворов Bi-Sb проводилось на дифрактометре ДРОН – 2,0 в фильтрованном излучении медного анода (фильтр – Ni) по схеме $\theta - 2\theta$ с фокусировкой по Брэггу-Брентано. Использовался режим поточечной регистрации интенсивности с шагом сканирования 0.05° для рефлексов (01.14) и 0.5° для рефлексов (146), лежащих в интервале углов $2\theta = 136 - 156^\circ$. Время экспозиции в каждой точке составляло 40 с. Обработка полученных рентгенодифрактометрических данных осуществлялась с использованием программного пакета “New_profile” [13]. Ошибка в определении параметров элементарной ячейки a и c для исследованных образцов составляла $\Delta a = 2 \cdot 10^{-5}$ нм и $\Delta c = 4 \cdot 10^{-4}$ нм.

Результаты и обсуждения

На рис. 2 представлены участки дифрактограмм в окрестности рефлексов (01.14) и (146). Видно, что форма дифракционных максимумов (01.14) и (146) в интервале углов $2\theta = 136^\circ - 156^\circ$ имеет колоколообразный характер. Было установлено, что лучше всего дифракционные профили описываются с помощью асимметричной функции Коши II [14].

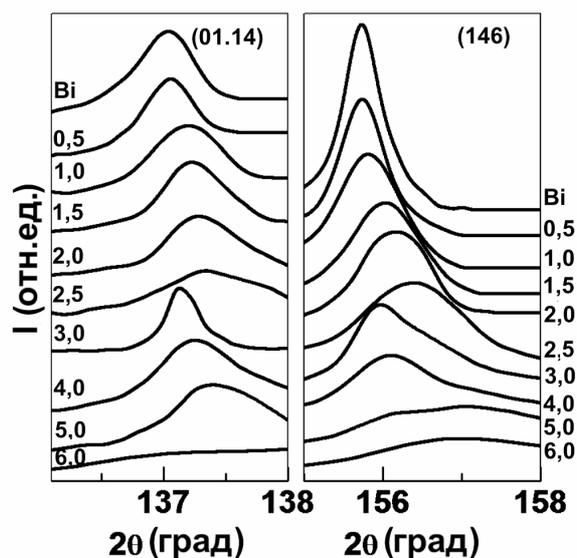


Рис. 2. Участки дифрактограмм вблизи рефлексов (01.14) и (146) для Bi и твердых растворов Bi-Sb; цифрами обозначены концентрации Sb в ат. %.

После обработки полученных дифрактограмм, которая включала в себя сглаживание, отделение линии фона, исключение $\lambda\text{-K}_{\alpha 2}$ – составляющей дублета и определение положения максимума, рассчитывались значения параметров элементарной ячейки a и c с помощью уравнения Вульфа-Брегга и выражения для межплоскостных расстояний в гексагональной кристаллической решетке [14].

Полученные таким образом значения периодов кристаллической решетки ($a = 4.5462 \text{ \AA}$ и $c = 11.853 \text{ \AA}$) для чистого Bi достаточно хорошо совпадали со значениями, опубликованными в известных таблицах ASTM, где $a = 4.5480 \text{ \AA}$ и $c = 11.8460 \text{ \AA}$.

При увеличении концентрации Sb в интервале концентраций 0–2.5 ат.% Sb, дифракционные максимумы смещаются в сторону больших углов 2θ , их интенсивности уменьшаются, а ширина увеличивается (рис. 2).

На рис. 3 представлены зависимости параметров элементарной ячейки a и c от состава твердого раствора, а на рис. 4 – зависимости полуширины рентгеновских линий для дифракционных максимумов (01.14) (a) и (146) (b). Как видно из рис. 3, введение до ~ 2.5 ат.% Sb приводит к практически линейному, в соответствии с

правилом Вегарда, уменьшению периодов кристаллической решетки, что соответствовало результатам работы [5]. В интервале концентраций 2.5–3 ат.% Sb обнаружено резкое увеличение параметров a и c , которое сопровождается уменьшением ширины дифракционных максимумов (146) и (01.14) и их смещением в сторону меньших углов 2θ . В следующем интервале концентраций 4–8 ат.% Sb параметры элементарной ячейки вновь уменьшаются, а ширина дифракционных максимумов увеличивается.

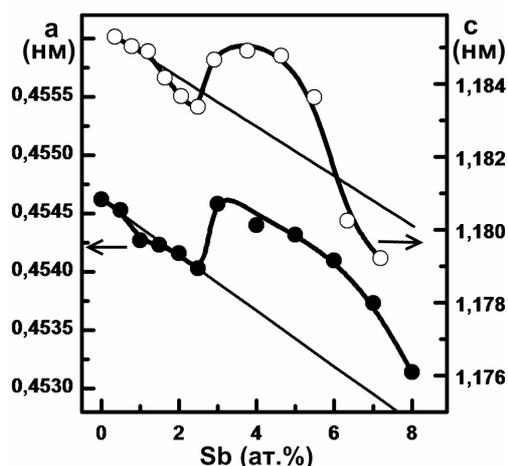


Рис. 3. Зависимости параметров a и c твердых растворов Bi-Sb от концентрации Sb. Прямая линия соответствует правилу Вегарда.

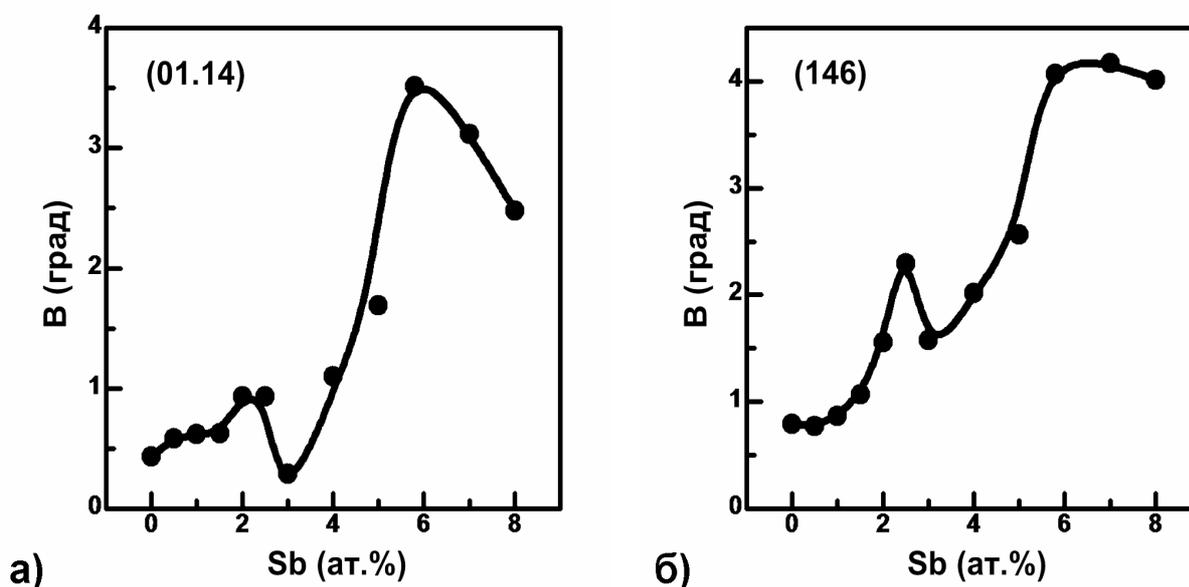


Рис. 4. Зависимости полуширины дифракционных максимумов (01.14) (а) и (146) (б) для твердых растворов Bi-Sb от концентрации Sb.

Наличие структурных аномалий в области, близкой к составу ~ 2.5 ат.% Sb, свидетельствует о структурной перестройке кристаллической решетки. Можно предположить, что такая перестройка связана с переходом в бесщелевое состояние и инверсией энергетических зон в L-точке зоны Бриллюэна, которые наблюдаются вблизи указанного состава [4, 5]. Не следует также исключать возможности образования упорядоченной структуры в результате процессов самоорганизации, идущих в примесной подсистеме кристалла. Поскольку образование упо-

рядоченной структуры должно приводить к уменьшению дефектности кристаллической решетки, то следует ожидать уменьшение ширины дифракционных максимумов, что и наблюдалось экспериментально.

Возможным вариантом упорядочения является образование сверхструктуры, при которой на рентгенограммах появляются сверхструктурные максимумы [14]. Однако, в данном случае обнаружить дополнительные сверхструктурные отражения не удалось.

Выводы

Установлено, что в поликристаллических твердых растворах висмут-сурьма в интервале концентраций 2.5–3.0 ат.% Sb имеет место аномальное резкое увеличение параметров элементарной ячейки a и c , которое сопровождается уменьшением ширины дифракционных максимумов.

Такое поведение параметров элементарной ячейки может свидетельствовать о процессах перераспределения примесных атомов сурьмы в кристалле висмута в определенном концентрационном интервале, которое, в свою очередь, возможно связано с фазовым переходом в бесщелевое состояние.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник – К: Наукова думка, 1979.
2. Угай Я.А., Гончаров Е.Г., Семенова Г.В., Лазарев В.Б. Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом. – М: Наука, 1989.
3. Вол А.Е. Строение и свойства двойных металлических систем, том 2. – М: Физматгиз, 1962.
4. Lenoir B., Dauscher A., Ravich Yu.I. // Proc. 15th ICT Conf. – 1996. – P. 1-13.
5. Rogacheva E.I., Yakovleva A.A., Pinegin V.I., Dresselhaus M.S. // J. Phys. Chem. Solids. – 200. – 869. – 580.
6. Ehret W.F., Abramson M.B. // J. Am. Chem. Soc. – 1934. – 59. – 385.
7. Dugue M. // Phys. Stat. Sol. – 1965. – 11. – 149.
8. Cucka R., Barrett C.S. // Acta Cryst. – 1962. – 15. – 865.
9. Martin-Lopez R., Lenoir B., Devaux X., Daucher A., Scherrer H. // Mater. Sci. Eng. – 1998. – A 248. – 147.
10. Jain A.L. // Phys. Rev. – 1959. – 114. – 1518.
11. Meisalo V. // J. Appl. Cryst. – 1970. – 3. – 224.
12. Kozhemyakin G.N., Nalivkin M.A., Rom M.A., Mateychenko P.V. // J. Cryst. Gr. – 2004. – 263. – 148.
13. Решетняк М.В., Соболев О.В. // ФИП. – 2008. – 6. – 180.
14. Горелик С.С., Расторгуев Л.Н., Скаков Ю.А. Рентгенографический и электроннооптический анализ: справочник. – М: Металлургия, 1970.

Стаття надійшла до редакції 30.05.2011

A.N. Doroshenko, A.A. Drozdova, V.I. Pinegin, E.I. Rogacheva
Kharkov polytechnic institute, 61002, Kharkov, Frunze Str., 21, Ukraine
e-mail: doroshenko_an@kpi.kharkov.ua

X-RAY STUDY OF BISMUTH-ANTIMONY SOLID SOLUTIONS

The X-ray diffractometric analysis on Sb content (0–8 at.% Sb) in polycrystalline bismuth-antimony solid solutions were obtained. In the range of 2.5–3.0 at.% Sb concentration sharp increase in the lattice parameters a and c which can be associated with redistribution of antimony atoms in the crystal of bismuth at the phase transition to the gapless state were revealed.

Key words: solid solution polycrystals, antimony, the crystal of bismuth, the phase transition.

А.Н. Дорошенко, А.А. Дроздова, В.І. Пінегін, Е.І. Рогачева
Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»
61002, Харків, вул. Фрунзе, 21, Україна
e-mail: doroshenko_an@kpi.kharkov.ua

РЕНТГЕНОГРАФІЧНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ ВІСМУТ-СУРМА

Для полікристалічних твердих розчинів вісмут-сурма з концентрацією сурми 0-8 ат.% проведений рентгенодифрактометричний аналіз. В інтервалі концентрацій 2.5-3.0 ат.% Sb виявлено різке збільшення параметрів елементарної комірки a і c , що може бути пов'язано з перерозподілом атомів сурми в кристалі вісмуту при фазовому переході в безціліний стан.

Ключові слова: твердий розчин, полікристали, сурма, кристал вісмуту, фазовий перехід.