

УДК 537.9
PACS 64.60.ah; 64.70.kd; 65.40.Ba

ТЕПЛОЄМНІСТЬ ТВЕРДИХ РОЗЧИНІВ $Bi_{1-x}Sb_x$ ПРИ ВИСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Г. Дорошенко, Д. Могіліна, О. Рогачова

*Національний технічний університет
“Харківський політехнічний інститут”
кафедра теоретичної та експериментальної фізики
вул. Фрунзе, 21, 61002, Харків, Україна
e-mail: doroshenko_an@kpi.kharkov.ua*

Для полікристалічних твердих розчинів вісмут-сурма (0 – 2.0 ат.% Sb) отримано залежності теплоємності від температури в інтервалі 300 – 520 К. Виявлено різке збільшення теплоємності в області концентрацій 1.25 – 1.5 ат.% Sb, яке пов’язується з критичними явищами, що супроводжують перехід перколяційного типу від розбавлених до концентрованих твердих розчинів.

Ключові слова: тверді розчини вісмут-сурма, теплоємність, температура, концентрація, критичні явища

1 Вступ

Розробка матеріалів з новими властивостями – головна мета фізичного матеріалознавства. Тверді розчини займають особливе місце при вирішенні цієї задачі, бо дають можливість керувати властивостями матеріалу у широкому діапазоні шляхом зміни концентрацій компонентів.

Згідно з уявленнями класичного фізико-хімічного аналізу у твердих розчинах властивості змінюються монотонно зі складом [1]. Однак на теперішній час накопичено багато експериментальних даних, які свідчать про немонотонний і навіть екстремальний характер залежностей різних властивостей твердих розчинів від складу в області малих концентрацій одного з компонентів [2-4].

На сьогодні не існує єдиної точки зору на природу виявлених екстремумів на залежностях властивість – склад. Було висловлено припущення [5] про універсальний характер цих екстремумів, пов’язаних з переходом перколяційного типу від розбавленого твердого розчину до концентрованого.

Концентраційні переходи перколяційного типу мають багато спільного з фазовими переходами другого роду [6]. І ті, й інші проявляють себе через критичні явища, характеризуються універсальністю критичних індексів і законами подібності. Враховуючи цю аналогію, можна припустити, що перехід перколяційного типу, так само, як і фазовий перехід другого роду, буде характеризуватися наявністю піку

теплоємності поблизу критичної точки (порогу перколяції) [6]. Стає цікавим визначення характеру поведінки теплоємності в залежності від складу твердого розчину $C_p(x)$ при концентраціях, що відповідають виявленим екстремальним змінам інших властивостей.

У якості об'єктів дослідження були обрані тверді розчини вісмут-сурма, бо вісмут і сурма мають необмежену розчинність один в одному. Крім того, тверді розчини $Bi_{1-x}Sb_x$ ($x = 0.07 - 0.22$) добре відомі як найкращі термоелектричні матеріали для використання за температур нижче $\sim 150 - 200$ К, з високими значеннями термоелектричної добротності. У напівметалевій області ($x \sim 0.03 - 0.04$) ці тверді розчини за температури ~ 140 К мають максимальні значення термомагнітної ефективності і широко використовуються в холодильниках Еттінгсгаузена [10].

Автори робіт [7-9] на залежностях електричних, гальваномагнітних і механічних властивостей від складу твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ в концентраційному інтервалі $x \sim 0.005 - 0.015$ спостерігали аномалії, наявність яких вони пов'язували з фазовим переходом перколяційного типу від розбавлених твердих розчинів до концентрованих.

У зв'язку з тим, що тверді розчини $Bi_{1-x}Sb_x$ використовуються як термоелектричні матеріали, широкого поширення отримали дослідження їх термоелектричних і гальваномагнітних властивостей. Калориметричні дослідження $Bi_{1-x}Sb_x$ залишились практично без уваги. Існуючі роботи [11-13] проведені для твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ з кроком за концентрацією $\Delta x > 10$, що не дозволяє дослідити поведінку теплоємності та визначити наявність фазового переходу перколяційного типу при концентраціях сурми $x \sim 0.005 - 0.015$.

Тому метою нашої роботи було встановити характер залежності теплоємності від складу твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі температур $300 - 525$ К з метою виявлення критичних явищ, що супроводжують перехід від розбавлених до концентрованих твердих розчинів.

2 Зразки та методика дослідження

Полікристали твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ ($x = 0 - 0.02$) були отримані з високочистих (99.999 %) елементів Bi і Sb шляхом їх сплавлення в вакуумованих кварцових ампулах за температури (1020 ± 10) К, витримки в розплаві протягом 5 годин із застосуванням вібраційного перемішування і подальшого повільного охолодження ампул до температури (520 ± 5) К, за якою проводили відпал протягом ~ 200 годин. Після відпалу ампули охолоджувалися з піччю до кімнатної температури [9].

На отриманих твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ було виявлено аномальні екстремуми на концентраційних залежностях термоелектричних і механічних властивостей [9].

Зразки для вимірювання теплоємності були отримані за допомогою холодного пресування. Для цього синтезовані полікристали подрібнювались методом стирання в агатовій ступі. Дисперсність порошку становила ~ 40 мкм. З отриманих порошоків були спресовані зразки, які мали форму циліндра діаметром 15 мм і висотою 10 мм. Пресування проводилося на пресі Р-20 під тиском 400 МПа за кімнатної температури.

Температурні залежності теплоємності $C_p(T)$ виготовлених твердих розчинів

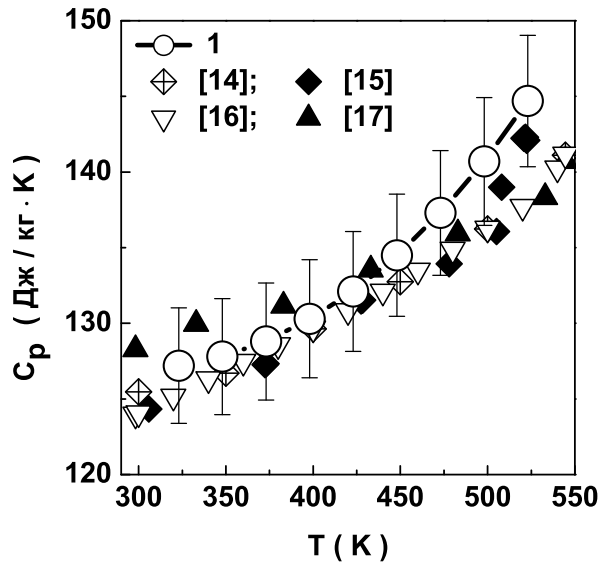


Рис. 1: Порівняння отриманої залежності $C_p(T)$ чистого вісмуту (1) з літературними даними [14-17].

$Bi_{1-x}Sb_x$ вимірювалися методом динамічного с-калориметра на вимірювачі ІТ-С-400 у інтервалі температур 300 – 525 К. Для кожного зразка було проведено 3 вимірювання. Розкид значень не перевищував похибки вимірювача (3 %).

3 Результати та їх обговорення

На рис. 1 наведена залежність $C_p(T)$ для чистого вісмуту разом з літературними даними [14-17]. Порівняльний аналіз графіків, представлених на рис. 1, показує відповідність отриманої залежності $C_p(T)$ полікристалічного зразка вісмуту з даними інших авторів у межах похибки вимірювань.

На підставі отриманих температурних залежностей $C_p(T)$ побудовано графік концентраційної залежності $C_p(x)$ за температури $T = 325$ К. У зв'язку з відсутністю даних про теплоємності твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ в області малих концентрацій сурми було проведено теоретичний розрахунок $C_p(x)$ з використанням закону адитивності Неймана-Коппа [19] та значень теплоємності чистих елементів Bi і Sb , наведених у роботах [14,16]. У разі бінарного твердого розчину $Bi_{1-x}Sb_x$ закон адитивності має вигляд:

$$C_{Bi-Sb}^T = x \cdot C_{Sb}^T + (1 - x) \cdot C_{Bi}^T,$$

де x – атомна концентрація сурми у твердому розчині $Bi_{1-x}Sb_x$; C_{Bi}^T , C_{Sb}^T , C_{Bi-Sb}^T

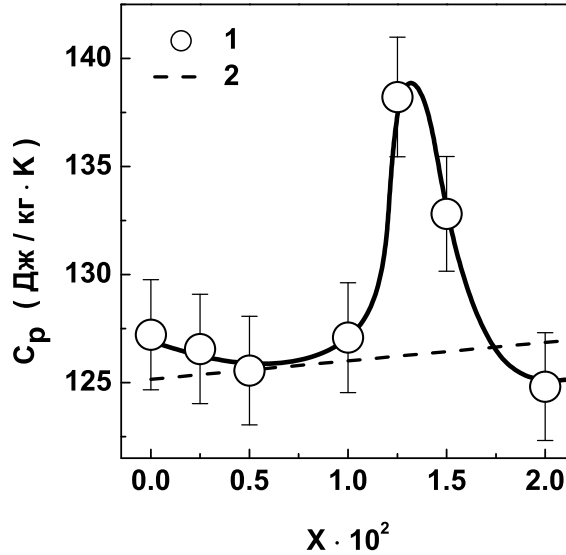


Рис. 2: Концентраційні залежності теплоємності твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ за температури 325 К отримані експериментально (1) і розраховані за правилом адитивності (2).

– теплоємності при температурі T чистих елементів вісмуту і сурми, та твердого розчину $Bi_{1-x}Sb_x$, відповідно.

Отримана залежність $C_p(x)$ для твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ разом з залежністю, розрахованою за правилом адитивності (1), зображено на рис. 2. З наведених графіків видно, що теплоємність твердих розчинів $Bi_{1-x}Sb_x$ немонотонно змінюється зі збільшенням концентрації сурми. При концентраціях $x \leq 0.01$ $C_p(x)$ відповідає адитивній залежності, а при $x \sim 0.0125 - 0.015$ на $C_p(x)$ спостерігається максимум.

Поява екстремуму на залежності теплоємності може бути пояснена при використанні основних уявлень теорії протікання. Відомо, що домішкові атоми є центрами локальних викривлень решітки, джерелами внутрішніх напружень та деформацій. При малих концентраціях домішки деформаційні поля, які створюються окремими домішковими атомами, практично не перекриваються і вносять адитивний внесок у зміну внутрішньої енергії кристала, а отже і в його теплоємність.

Зі збільшенням концентрації домішок починає відбуватися перекриття пружних полів сусідніх домішкових атомів і це призводить до часткової компенсації пружних напружень протилежного знаку та перерозподілу енергії деформаційного поля. Подальше збільшення концентрації домішки посилює процес компенсації мікронапружень, яке поширюється по всьому кристалу. Після формування безперервного ланцюжка взаємопов'язаних домішкових атомів, каналів протікання, міждомішкова взаємодія охоплює весь кристал, стаючи кооперативною, і починає вносити помітний внесок в енергію кристалу.

Утворення каналів протікання означає перехід твердого розчину в якісно новий стан і повинно стимулювати процеси далекого і ближнього впорядкування, перерозподілу атомів домішки в різних структурних позиціях, що в свою чергу супроводжується критичними явищами та появою аномалій на концентраційних залежностях властивостей.

Таким чином, виявлено різке збільшення теплоємності та наявність аномалій інших властивостей (таких як збільшення рухливості носіїв заряду, коефіцієнта Холла та ін.), що спостерігалися авторами [7,9] у вказаному інтервалі концентрацій, є вагомими аргументами щодо наявності у твердих розчинах $Bi_{1-x}Sb_x$ в інтервалі концентрацій $x \sim 0.0125 - 0.015$ перколяційного фазового переходу від розбавлених до концентрованих твердих розчинів та реалізації процесів упорядкування в них.

Список використаної літератури

1. Н.С. Курнаков, *Введение в физико-химический анализ* (М.-Л.: АН СССР, 1940).
2. Ю.М.Бондарев, Е.Г.Гончаров, А.П.Левенц, Л.И. Соколов, Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биолог. Формац., №1, 7 (2005).
3. Б.Ф. Ормонт, ЖФХ **52**, (2), 342 (1978).
4. Е.І. Rogacheva, Jpn. J. Appl. Phys. **32-3**, 775 (1993).
5. Е.І.Рогачева, Термоелектричество, №2, 64 (2007).
6. А.Л.Эфрос, *Физика и геометрия беспорядка* (Наука, Москва, 1982).
7. Е.І.Rogacheva, А.А.Drozdova, М.С.Dresselhaus, in *Proceedings of 25th International Conference on Thermoelectrics*, Austria, 107 (2006).
8. Е.І.Rogacheva, А.А.Yakovleva, V.I.Pinegin, М.С.Dresselhaus, J. Phys. Chem. Solids. **69**, iss. (2-3), 580 (2008).
9. Е.І.Rogacheva, А.А.Drozdova, О.Н.Nashchekina, Phys. Status Solidi A **207** (2), 344 (2010).
10. Л.И.Анатычук, *Термоэлементы и термоэлектрические устройства, справочник* (Киев: Наукова думка, 1979).
11. Я.Е.Гегузин, Б.Я.Пинес, ЖФХ **26**, (1), 27 (1952).
12. А.А.Вечер, П.А.Полещук, А.А.Козыро, А.Г.Гусаков, ЖФХ. **57**, (4), 871 (1983).
13. Я.А.Угай, *Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом* (М.: Наука, 1989).
14. А.А.Вечер, А.Г.Гусаков, А.А.Козыро, П.А.Полещук, ЖФХ **59**, (9), 2149 (1985).
15. L.G.Carpenter, T.F.Harle, Proc. R. Soc. London, Ser. A. **136**, 243 (1932).
16. F.Gronvold, Acta Chem. Scand. **A29**, (10), 945 (1975).
17. W.A.Badawi, H.A.Brown-Acquaye, A.E.Eid, Bull. Hem. Soc. Jpn. **60**, (10), 3765 (1987).
18. А.И.Бродский, *Физическая химия* (М.: ГОСХИМИЗДАТ, 1944).

Стаття надійшла до редакції 5.11.2013

прийнята до друку 3.12.2013

HEAT CAPACITY IN $Bi_{1-x}Sb_x$ SOLID SOLUTIONS AT HIGH TEMPERATURES**G. Doroshenko, D. Mogilina, O. Rogachova**

*National Technical University "Kharkov Polytechnic Institute"
Theoretical and Experimental Physics Department
21 Frunze Str., 61002 Kharkov, Ukraine
e-mail: doroshenko_an@kpi.kharkov.ua*

The temperature dependence of the heat capacity in the range of 300 – 520 K for polycrystalline bismuth-antimony alloys (0 – 2.0 at.% Sb) was obtained. In the concentration range of 1.5 – 2.25 at.% Sb, sharp increase in heat capacity was revealed and attributed to a percolation transition from a dilute to a concentrated solid solution.

Key words: bismuth-antimony solid solutions, heat capacity, temperature, concentration, critical phenomena

ТЕПЛОПРОВОДНОСТЬ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $Bi_{1-x}Sb_x$ ПРИ ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ**А. Дорошенко, Д. Могилина, Е. Рогачева**

*Национальный технический университет
"Харьковский политехнический институт"
кафедра теоретической и экспериментальной физики
ул. Фрунзе, 21, 61002, Харьков, Украина
e-mail: doroshenko_an@kpi.kharkov.ua*

Для поликристаллических твердых растворов висмут-сурьма (0 – 2.0 ат.% Sb) получены температурные зависимости теплоемкости в интервале 300 – 520 К. Установлено резкое увеличение теплоемкости в области концентраций 1.25 – 1.5 ат.% Sb, которое связывается с критическими явлениями, сопровождающими переход перколяционного типа от разбавленных к концентрированным твердым растворам.

Ключевые слова: твердые растворы висмут-сурьма, теплоемкость, температура, концентрация, критические явления