

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 537.312+53.082.73.539.89

© 1990

**ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОЭДС
ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО ВИСМУТА
ПРИ ВСЕСТОРОННЕМ СЖАТИИ ДО 9 ГПа**

*A. O. Сабуров, Н. Н. Степанов, В. А. Пономаренко,
В. С. Ровша, А. П. Шеецов*

В работах [1, 2] для исследования электронных транспортных свойств высокобарических фаз висмута был применен метод термоэдс. В [1] поведение термоэдс S_{Bi} под давлением изучалось при температурах 319 и 325 К в барическом диапазоне до 6 ГПа. В результате проведенных экспериментов на зависимостях $S(P)$ Bi обнаружены особенности, обусловленные полиморфными превращениями BiI-II, BiII-III и BiIII-IV,¹ определены порядок величины и знак S каждой из указанных фаз. В [2] S_{Bi} исследовалась в условиях литостатического сжатия до 8.4 ГПа и комнатной температуры. При этом фазовые превращения BiII-III, BiIII-IV, BiIV-V и BiV-VI методом термоэдс не были зафиксированы, что, возможно, явилось следствием существенной негидростатичности генерирующего в твердофазной среде давления.

В связи с изложенным представляло интерес провести повторные эксперименты по изучению термоэдс полиморфных модификаций BiI-BiVI в аппаратуре высокого давления, обеспечивающей высокую степень изостатичности сжатия. С этой целью в настоящей работе был применен усовершенствованный вариант аппарата высокого давления «тороид» [4], который позволял создавать давления до 9 ГПа в рабочем объеме камеры сжатия $\sim 1 \text{ см}^3$. Средой, передающей давление на испытуемый образец, служил гексагональный нитрид бора. Давление в камере сжатия определялось резистивным методом по реперным переходам в Bi (2.55 и 7.7 ГПа), PbTe (5.05 ГПа) и Sn (9.4 ГПа) [5, 6]. Температурный градиент на образце, размещенном в камере сжатия, создавался внутренним никромовым нагревателем, расположенным вблизи одного из его торцов.

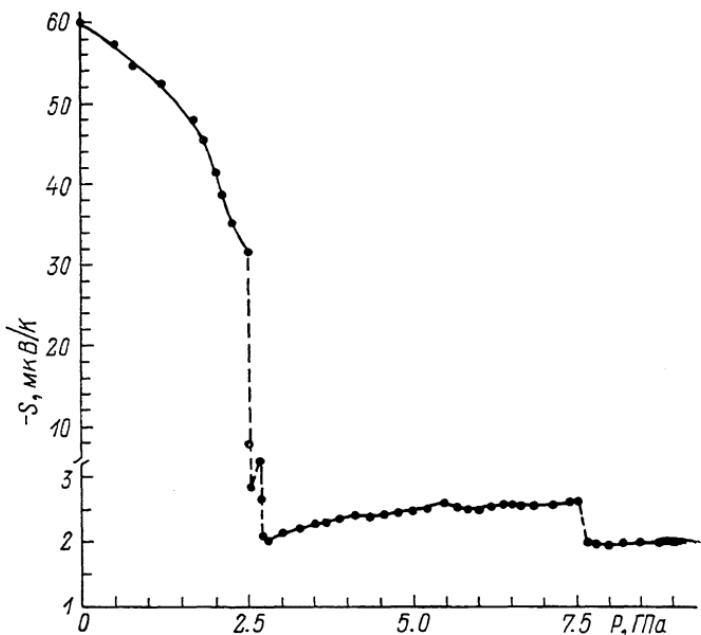
Образцы поликристаллического Bi (чистотой не менее 99.99 %) представляли собой кусочки проволоки диаметром 0.5 и длиной 3–4 мм, полученные экструзией исходного слитка через фильтру. Перепад температур вдоль образца измерялся впаянными в его торцы медью-константановыми термопарами с диаметром проводов 0.05 и 0.07 мм соответственно. Термоэлектрический сигнал снимался с медных ветвей термопар. Погрешность в измерении термоэдс не превышала $\pm 0.2 \%$.

Результаты измерений термоэдс Bi в диапазоне давлений $P \leq 9 \text{ ГПа}$ при температуре 300 К представлены на рисунке. Проведем анализ полученной барической зависимости S_{Bi} .

При атмосферном давлении и комнатной температуре термоэдс Bi (фаза BiI) имеет величину $S \approx -60 \text{ мкВ/К}$. Под давлением S убывает по абсолютной величине и в точке фазового превращения BiI-II ($P = 2.55 \text{ ГПа}$)

¹ Нумерация фаз висмута взята из [3].

ее величина со стороны фазы BiI составляет $S \approx -31$ мкВ/К. Фазовый переход BiI-II сопровождается резким скачком величины S до ≈ -2.8 мкВ/К. В фазе BiII $|S|$ возрастает под давлением со скоростью $|\partial S / \partial P| \approx 5.8$ мкВ/К·ГПа и достигает величины $|S| \approx 3.5$ мкВ/К при $P = 2.7$ ГПа. Вслед за этим $|S|$ вновь резко уменьшается в результате фазового превращения BiII-III, величина термоэдс принимает при этом значение $S \approx -2$ мкВ/К. В условиях литостатического перехода BiII-III, начинающийся при $P = 2.67$ ГПа, полностью завершается при $P = 2.8$ ГПа. В фазе BiIII $|S|$ возрастает под давлением со скоростью $|\partial S / \partial P| \approx 0.27$ мкВ/К·ГПа и достигает при $P = 4.3$ ГПа величины $|S| \approx 2.4$ мкВ/К. В точке $P = 4.3$ ГПа на барической зависимости термоэдс наблюдается излом, соответствующий фазовому переходу BiIII-IV, при этом вели-



Барическая зависимость дифференциальной термоэдс висмута при 300 К.

чина $|S|$ незначительно уменьшается, одновременно убывает и наклон зависимости $-S(P)$ — барический коэффициент термоэдс фазы BiIV $\partial S / \partial P \approx -0.16$ мкВ/К·ГПа. Указанная величина $\partial S / \partial P$ сохраняется вплоть до $P = 5.7$ ГПа. Отметим, что зафиксированное нами давление фазового перехода BiIII-IV находится в превосходном согласии с общепринятым в настоящее время значением $P_{\text{BiIII-IV}} = 4.27 \pm 0.05$ ГПа при 300 К [3]. В целом зависимость $S(P)$ Bi в диапазоне давлений до 5.7 ГПа согласуется (с точностью до знака) с таковой, полученной в [1].

При $P = 5.7$ ГПа на кривой $S(P)$ Bi вновь наблюдается излом, свидетельствующий о произошедшем в Bi фазовом переходе BiIV-BiV. Полиморфное превращение BiIV-V сопровождается незначительным падением величины $|S|$ и заметным уменьшением ее барического коэффициента — в фазе BiV $|\partial S / \partial P| \approx 0.09$ мкВ/К·ГПа.

Фазовый переход BiV-VI при $P = 7.7$ ГПа был зафиксирован нами по скачку термоэдс $|\Delta S| \approx 0.6$ мкВ/К. S Bi после завершения в последнем фазовом превращения при 7.8 ГПа имеет величину ≈ -1.9 мкВ/К, и далее ее значение с ростом P до 9 ГПа практически не меняется.

В результате проведенных исследований установлено, что высокобарические фазы висмута BiII-BiVI характеризуются невысокими значениями термоэдс и слабой зависимостью S от давления. Обращает на себя внимание также тот факт, что барический коэффициент термоэдс убывает по абсолютной величине с ростом номера фазы высокого давления Bi.

На этом основании можно прийти к заключению, что: а) в фазах II—VI висмут является типичным металлом с низкой плотностью энергетических состояний носителей заряда на уровне химического потенциала; б) металлический характер межатомных связей в указанных фазах Bi усиливается с ростом давления.

Представляется наиболее вероятным, что в образовании металлической связи, обусловливающей экспериментально наблюдаемую барическую зависимость термоэдс, участвуют валентные 6s- и бр-электроны Bi.

Список литературы

- [1] Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Uliyanitskaya N. M. // High Temp.-High Press. 1973. V. 5. N 2. P. 261—264.
- [2] Vijayakumar V., Vaidya S. N., Sampathkumaran E. V., Gupta L. C. // High Temp.-High Press. 1980. V. 12. N 6. P. 649—654.
- [3] Тонков Е. Ю. Фазовые превращения соединений при высоком давлении / Под ред. Е. Г. Понятовского. М., 1988. Т. 1. 464 с.
- [4] Khvostantsev L. G., Vereshchagin L. F., Novikov A. P. // High Temp.-High Press. 1977. V. 9. N 6. P. 637—639.
- [5] Onodera A. // High Temp.-High Press. 1987. V. 19. N 6. P. 579—609.
- [6] Скоропанов А. С., Валевский Б. Л., Скумс В. Ф., Вечер А. А. // Сверхтвердые материалы. 1988. № 3. С. 61—63.

ЛФИМАШ АН СССР
Ленинград

Поступило в Редакцию
22 августа 1989 г.

УДК 535.361

© Физика твердого тела, том 32, № 5, 1990
Solid State Physics, vol. 32, № 5, 1990

КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА В РАЗЛИЧНЫХ ФАЗАХ ИМПЛАНТИРОВАННОГО КРЕМНИЯ, ПОДВЕРГНУТОГО ЛАЗЕРНОМУ ОТЖИГУ

Л. П. Авакянц, В. С. Горелик, Е. Д. Образцова

Комбинационное рассеяние (КР) света от приповерхностной области кристаллов кремния, подвергнутых ионной имплантации, исследовалось ранее в работах [1—4]. Было показано, что при малых дозах имплантации происходит уменьшение интенсивности КР на фундаментальных решеточных модах, проявляющихся в спектрах первого и второго порядков [4]. Это интерпретировалось как следствие возникновения точечных дефектов при ионной имплантации. При возрастании дозы имплантации в спектре КР возникали дополнительные пики, коррелирующие с максимумами плотности фоновых состояний, что свидетельствовало о разупорядочении кристаллической решетки и переходе ее в аморфное состояние. Область доз имплантации, при которых осуществлялся этот переход, определялась массой ионов; например, для бора эта величина составляла 10^{16} см^{-2} , а для сурьмы 10^{13} см^{-2} . При лазерном воздействии на поверхность имплантированного кремния наблюдался [5] процесс восстановления спектра КР, характерного для кристаллического кремния. Это свидетельствовало о лазерном отжиге разупорядоченности кристаллической решетки, возникшей в результате ионной имплантации. В то же время практически не был исследован характер эволюции спектров КР при последовательном увеличении энергии лазерного воздействия, отражающий динамику перехода приповерхностного слоя имплантированного кремния из аморфного в кристаллическое состояние.

В настоящей работе была поставлена задача выявления изменений в спектрах КР, обусловленных последовательным возрастанием дозы