

# Влияние импульсного магнитного поля на реальную структуру твердых растворов в системе Sb–As

© М.Н. Левин, Г.В. Семенова, Т.П. Сушкова, В.В. Постников, Б.Л. Агапов

Воронежский государственный университет,  
394693 Воронеж, Россия

E-mail: levin@lev.vsu.ru

(Поступила в Редакцию 26 июня 2002 г.

В окончательной редакции 20 августа 2002 г.)

Впервые исследовано воздействие слабых импульсов магнитных полей (ИМП) на кристаллы твердых растворов  $Sb_{1-x}As_x$ . Обнаружен эффект долговременного (месяцы) перераспределения компонентов твердого раствора при комнатной температуре после кратковременного (секунды) воздействия ИМП, включающий этапы обогащения поверхности кристалла сурьмой с образованием кластеров, распада кластеров сурьмы и снижения ее содержания на поверхности с существенным повышением однородности твердого раствора. Индуцированное ИМП перераспределение компонентов сопровождается понижением температуры плавления кристалла. В качестве возможного стартового механизма эффекта рассматривается разрыв напряженных химических связей в комплексах вакансий мышьяка в результате изменения их мультиплетности при воздействии ИМП.

Известно, что в бинарной системе Sb–As образуется непрерывный ряд твердых растворов с минимальной точкой [1]. Термодинамический анализ, проведенный в [2] на основании тензометрических данных, показал, что при низких температурах имеет место тенденция к распаду твердого раствора. Однако экспериментального подтверждения наличия гетерофазной области в этой системе получено не было. До настоящего времени не была установлена и возможность распада твердых растворов в системе Sb–As за счет каких-либо внешних воздействий.

С другой стороны, ранее неоднократно сообщалось об уникальной способности слабых ( $< 1$  Т) импульсных магнитных полей (ИМП) воздействовать на реальную структуру твердых тел и характер протекающих в них процессов [3–5]. В частности было обнаружено, что кратковременные воздействия ИМП инициируют долговременный низкотемпературный распад твердого раствора кислорода в кристаллах кремния, выращенных по методу Чохральского (Cz-Si), приводящий к радикальному изменению всей микроструктуры кристаллов [6].

Указанные выше обстоятельства определили интерес к выяснению возможности возникновения структурных изменений в твердых растворах  $Sb_{1-x}As_x$ , в результате воздействия ИМП.

Целью настоящей работы является исследование влияния ИМП на стабильность и реальную структуру твердых растворов в системе Sb–As.

## 1. Методика эксперимента

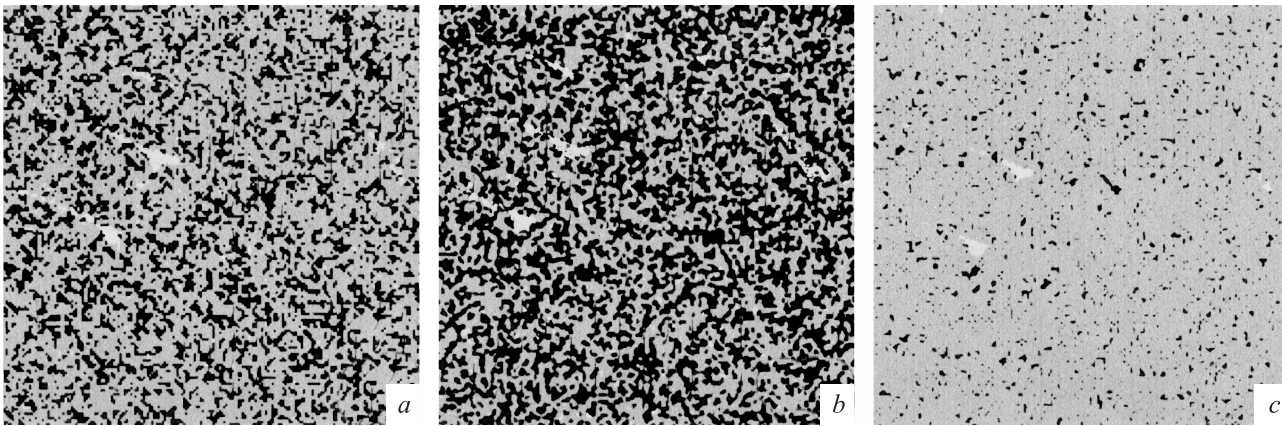
Исследования проводились на кристаллах твердого раствора  $Sb_{0.8}As_{0.2}$ , состав которого отвечает минимальной точке на фазовой диаграмме системы сурьма–мышьяк. В качестве исходных компонентов при получении кристаллов твердого раствора использовались

сурьма марки Су-000 и мышьяк ОСЧ-9-5, дополнительно очищенный от оксидов вакуумной сублимацией. Синтез проводился одностепенным методом в толстостенных кварцевых ампулах, вакуумированных до остаточного давления  $5 \cdot 10^{-4}$  Па. Для гомогенизации твердых растворов и устранения внутрикристаллитной ликвации проводились направленная кристаллизация слитка и отжиг в течение 100 h при температуре 823 К. Полученные сплавы имели крупноблочную структуру. Исследовались образцы размером  $5 \times 4 \times 4$  mm, вырезанные из центральной части одного и того же кристалла.

Обработка образцов ИМП проводилась при  $T = 300$  К в низкоиндуктивном соленоиде, через который периодически разряжалась батарея конденсаторов. Воздействие осуществлялось серией из 3000 симметричных треугольных импульсов с амплитудой  $B = 0.3$  Т, длительностью  $\tau = 3 \cdot 10^{-5}$  s и частотой следования  $f = 50$  Hz. Обработанные образцы между контрольными измерениями хранились при  $T = 300$  К вместе с образцами, не подвергавшимися обработке ИМП.

Исследования воздействия ИМП на кристаллы  $Sb_{1-x}As_x$  проводились методами рентгеноспектрального микроанализа, сканирующей электронной микроскопии и дифференциально-термического анализа.

Методом рентгеноспектрального микроанализа исследовалось распределение химических элементов по поверхности образца. Исследования проводились в растровом электронном микроскопе CamScan S4 с системой рентгеновского энергодисперсионного анализа Link AN10/55S. Планарное распределение элементов определялось в приповерхностном слое толщиной  $\sim 1 \mu\text{m}$  по характеристическому рентгеновскому излучению, возбуждаемому при сканировании поверхности образца электронным пучком. В том же растровом электронном микроскопе CamScan получали микроэлектрон-



**Рис. 1.** Планарное распределение элементного состава приповерхностного слоя образца  $Sb_{0.8}As_{0.2}$ : до (a), через 5 (b) и через 100 дней (c) после воздействия ИМП. Sb показан черным, As — белым, твердый раствор Sb-As (соизмеримая концентрация элементов) — серым. Размер изображения  $500 \times 500 \mu m$ .

ные изображения поверхности исследуемых образцов до и после воздействия ИМП.

Дифференциально-термический анализ проводился по стандартной методике на приборах типа ФРУ-64 и НТР-75.

## 2. Результаты эксперимента

Результаты исследования образцов  $Sb_{0.8}As_{0.2}$  методом рентгеноспектрального микроанализа представлены на рис. 1.

Исходное распределение элементов показано на рис. 1, a. Отметим, что мышьяк, будучи летучим компонентом бинарной системы, скапливается в процессе синтеза кристаллов в дефектных областях, которые хорошо видны на электронно-микроскопических изображениях того же участка образца на рис. 2, a.

Кратковременное (секунды) воздействие ИМП на кристаллы  $Sb_{0.8}As_{0.2}$  инициирует долговременное (тысячи часов при  $T = 300$  K) пространственное перераспределение компонентов твердого раствора. На первом этапе происходит обогащение поверхности кристалла сурьмой с выделением ее в отдельные кластеры (рис. 1, b, 2, b). На втором этапе имеет место обратный процесс — растворение образовавшихся кластеров сурьмы (рис. 2, c) и снижение ее содержания в приповерхностном слое (рис. 1, c, 2, c).

Относительное содержание мышьяка, сурьмы и твердого раствора (%) в приповерхностном слое образца  $Sb_{0.8}As_{0.2}$

| Компонент | До воздействия ИМП | Время после воздействия ИМП, сутки |      |      |      |
|-----------|--------------------|------------------------------------|------|------|------|
|           |                    | 5                                  | 10   | 50   | 100  |
| As        | 2.1                | 2.6                                | 1.2  | 1.6  | 0.4  |
| Sb        | 31.5               | 42.6                               | 34.6 | 12.1 | 4.4  |
| Sb + As   | 66.4               | 54.8                               | 64.2 | 86.3 | 95.2 |

Процентное содержание скоплений Sb, As и твердого раствора  $Sb_{0.8}As_{0.2}$  в приповерхностном слое ( $\sim 1 \mu m$ ) кристалла в различные моменты времени после воздействия ИМП приведено в таблице.

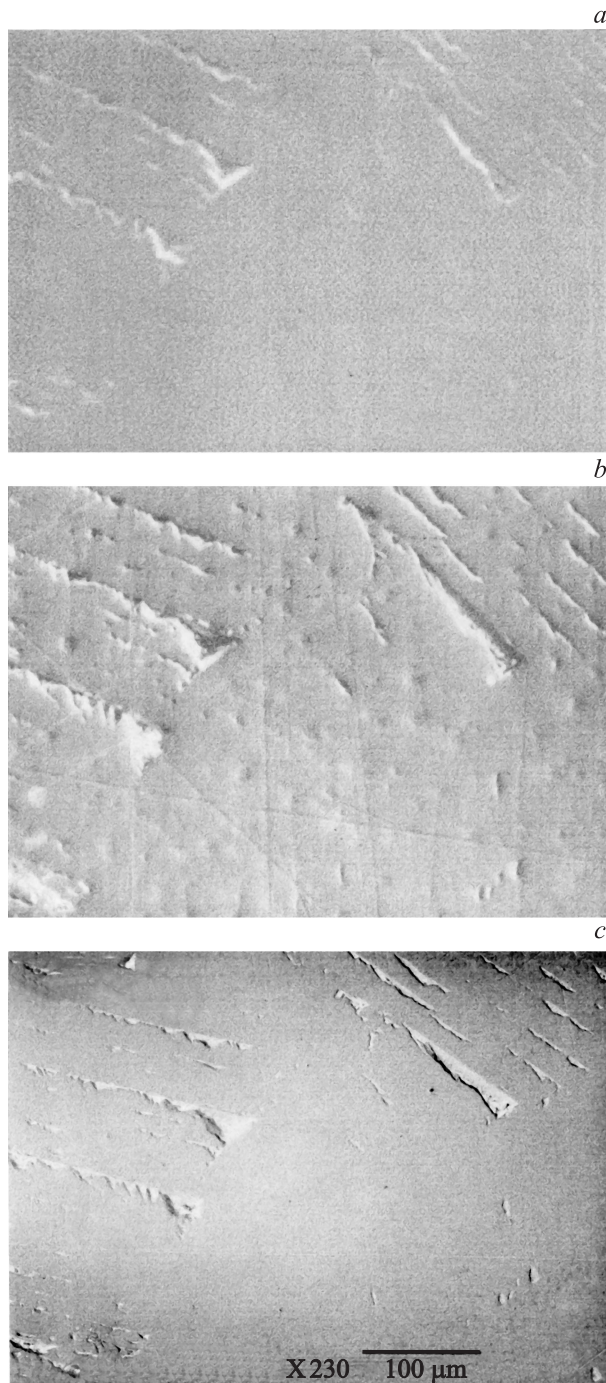
По данным таблицы максимальная концентрация свободной сурьмы, выделившейся в кластеры, наблюдалась через 5 суток после воздействия ИМП, после чего концентрация сурьмы монотонно снижалась почти на порядок до значения, которое существенно ниже исходного.

Рентгеноспектральные исследования сопровождались измерениями температуры плавления контрольных образцов, приготовленных из тех же слитков.

Было обнаружено, что воздействие ИМП приводит к заметному уменьшению температуры плавления образцов в процессе индуцированного ИМП перераспределения элементов. Следует отметить, что плавление сплава состава, соответствующего минимальной точке на фазовой диаграмме (азеотроп), происходит не в интервале температур, как для твердых растворов, а при фиксированном ее значении ( $878 \pm 3$  K). После обработки ИМП температура фазового перехода понижалась на 25–30 K, однако спустя 300–350 h температуры плавления обработанного и контрольного образцов становились практически одинаковыми.

## 3. Обсуждение результатов

Совокупность полученных экспериментальных результатов сводится к следующему. Кратковременное (секунды) воздействие слабых ИМП на кристаллы твердых растворов  $Sb_{1-x}As_x$  приводит к долговременному (тысячи часов при  $T = 300$  K) перераспределению компонентов с последовательными этапами обогащения приповерхностного слоя кристалла сурьмой с образованием кластеров; распада кластеров сурьмы и снижения ее содержания на поверхности кристалла с существенным повышением однородности твердого раствора  $Sb_{1-x}As_x$ .



**Рис. 2.** Электронно-микроскопические изображения поверхности кристалла  $\text{Sb}_{0.8}\text{As}_{0.2}$ : до (а), через 5 (b) и через 100 дней (c) после воздействия ИМП. Участок образца соответствует представленному на рис. 1.

Обнаруженные структурные изменения сопровождаются временным понижением температуры плавления кристаллов.

Таким образом, объяснения требуют наблюдавшиеся эффекты обогащения поверхности кристалла  $\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x$  сурьмой и последующая гомогенизация твердого раствора, сопровождающиеся временным понижением температуры его плавления.

Поскольку представленные выше результаты получены впервые и количественные зависимости эффекта от параметров воздействия еще не установлены, на данном этапе исследований возможна лишь качественная интерпретация обнаруженного эффекта.

Сразу отметим, что для использовавшихся ИМП выполняется условие  $\mu_n B \ll kT$  (где  $\mu_n$  — магнетон Бора,  $B$  — индукция магнитного поля), т. е. изменение энергии электрона в магнитном поле за счет эффекта Зеемана пренебрежимо мало по сравнению с кинетической энергией теплового движения, приходящейся на одну степень свободы электрона. Другими словами, энергетическое воздействие ИМП пренебрежимо мало и не может быть причиной наблюдавшихся эффектов.

Напряженность электрического поля, индуцируемого магнитными импульсами, по ранее делавшимся оценкам [5] не превышает  $5 \cdot 10^3 \text{ V/m}$ , что также недостаточно для радикальных изменений структуры кристалла.

Согласно имеющимся в настоящее время модельным представлениям, воздействие слабых магнитных полей на формирование и разрыв химических связей имеет спиновую природу. Такие представления, первоначально развитые для объяснения влияния магнитного поля на кинетику радикальных реакций в жидкой фазе [6,7], позднее были успешно использованы для объяснения магнитоэластического эффекта (открепления дислокаций от парамагнитных стопоров) в диамагнитных кристаллах [8].

Представления о спин-зависимых процессах индуцированного ИМП распада примесно-дефектных комплексов с высвобождением быстродиффундирующих точечных дефектов рассматривались ранее для интерпретации долговременных изменений параметров гетероструктур  $\text{Si-SiO}_2$ , подвергнутых воздействию ИМП [9].

Эффекты воздействия ИМП на кристаллы твердого раствора Sb–As предлагается интерпретировать с учетом неизбежного присутствия собственных дефектов.

Концентрация вакансий в кристалле зависит от условий его синтеза, но всегда превышает термодинамически равновесную. Учитывая меньшие по сравнению с атомами сурьмы размеры атомов мышьяка и высокую летучесть этого компонента, можно предположить наличие избыточного количества вакансий мышьяка в структуре сплава  $\text{Sb}_{1-x}\text{As}_x$ . Известно, что присутствие вакансий в кристалле энергетически более выгодно не в изолированном состоянии, а в составе вакансионных комплексов [10].

Воздействуя на спины электронов, участвующих в образовании напряженных связей в исходных вакансионных комплексах, ИМП способствует ослаблению этих связей, что в свою очередь может привести к распаду части исходных вакансионных комплексов с высвобождением высокоподвижных одиночных вакансий. Образовавшиеся вакансии мигрируют к стокам, основным из которых является поверхность кристалла. Диффузия вакансий мышьяка к поверхности эквивалентна „залечиванию“ их в объеме кристалла атомами мышьяка,

диффундирующими навстречу своим вакансиям с поверхности. Уход атомов мышьяка в глубь кристалла приводит к обогащению приповерхностного слоя вторым компонентом твердого раствора — сурьмы. При этом в образце устанавливается равновесная концентрация вакансий, соответствующая температуре наблюдения. Далее следует диффузия атомов сурьмы из областей ее повышенной концентрации в глубь кристалла и установление распределения компонентов, более равномерного по сравнению с исходным.

Происходящие в результате воздействия ИМП ослабление и разрыв связей в вакансионных комплексах с последующей потерей диффузионной устойчивости кристалла естественным образом объясняют временное понижение температуры плавления кристалла, наблюдавшееся во время протекания диффузионных потоков компонентов, составляющих твердый раствор.

## Список литературы

- [1] М. Хансен, К. Андерко. Структуры двойных сплавов. Мир, М. (1962).
- [2] Я.А. Угай, Е.Г. Гончаров, Г.В. Семенова, В.Б. Лазарев. Фазовые равновесия между фосфором, мышьяком, сурьмой и висмутом. Наука, М. (1989).
- [3] Г.И. Дистлер, В.М. Каневский, В.В. Москвин. ДАН СССР **268**, 3, 591 (1983).
- [4] Yu. I. Golovin, R.V. Morgunov. Chem. Rev. **23**, 23 (1998).
- [5] М.Н. Левин, Б.А. Зон. ЖЭТФ **111**, 4, 1373 (1997).
- [6] Я.Б. Зельдович, А.Л. Бучаченко, Е.Л. Франкевич. УФН **155**, 1, 3 (1988).
- [7] U.E. Steiner, T. Ulrich. Chem. Rev. **89**, 51 (1989).
- [8] М.И. Молоцкий. ФТТ **33**, 10, 3112 (1991).
- [9] M.N. Levin, V.M. Maslovsky. Solid State Commun. **90**, 12, 813 (1994).
- [10] С.В. Булярский, В.И. Фистуль. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. Наука, М. (1997).