

05

Диффузия никеля в сульфиде самария

© В.А. Дидик, В.В. Каминский, Е.А. Скорятина, В.П. Усачева,
Н.В. Шаренкова, А.В. Голубков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, С.-Петербург
E-mail: Didik@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 26 января 2006 г.

Впервые исследована диффузия никеля в моносulfиде самария. Методом секционирования с использованием радиоактивного изотопа ^{63}Ni определены коэффициенты диффузии при $T = 1050^\circ\text{C}$ в моно- и поликристаллических образцах, равные $\sim 1.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ для монокристалла, $5.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ для быстрой и $1.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ для медленной составляющей диффузии в поликристалле SmS. Диффузия в тонких поликристаллических пленках SmS исследовалась исходя из данных рентгенографического анализа. При $T = 400^\circ\text{C}$ коэффициент диффузии составил $\sim 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{s}$.

PACS: 66.30.-h, 68.35.Fx

Актуальность данного исследования связана с разработкой полупроводниковых структур на основе моносulfида самария (SmS), применяемых в качестве рабочего элемента в преобразователях тепловой энергии в электрическую [1]. Принцип действия этих преобразователей основан на обнаруженном в 2000 г. эффекте генерации электродвижущей силы в SmS при нагреве образца в условиях отсутствия внешних градиентов температуры [2]. Из никеля изготавливаются коммутрующие элементы данных структур и поэтому изучение его диффузии в SmS важно как для совершенствования технологии изготовления, так и для выявления факторов, ограничивающих эксплуатационные возможности термоэлементов (температурная и временная стабильность). Ранее

диффузия никеля в SmS не исследовалась. В настоящей работе она была исследована в монокристаллах и поликристаллах при температурах отжига 1050°C, а также на поликристаллических пленках при 400°C.

Поликристаллы SmS были синтезированы из простых веществ (самария и серы), сбрикетированы, после чего подвергались гомогенизирующему отжигу при различных температурах в запаянных молибденовых тиглях. Монокристаллы SmS были получены методом зонной плавки поликристаллов [3]. Образцы монокристаллического SmS представляли собой плоскопараллельные пластины, выколотые из слитка по плоскости спайности (100). Размеры пластин $7 \times 4 \times 2$ mm. Плоскопараллельность образцов ($\pm 2 \mu\text{m}$) обеспечивалась сухим прецизионным шлифованием на абразивных шкурках и контролировалась с помощью вертикального оптиметра ИКВ-1 с ценой деления $1 \mu\text{m}$.

В настоящей работе приведены результаты двух методов исследования диффузии никеля в SmS — традиционного с использованием меченых атомов и метода, основанного на рентгеновском анализе изменения состава образца в процессе его отжига.

Исследования на моно- и поликристаллах проводились с использованием радиоактивного изотопа ^{63}Ni , нанесенного на поверхность образцов из спиртового раствора азотнокислого никеля. В процессе вакуумного отжига радиоактивный изотоп вводился в образцы SmS при температуре отжига 1050°C в течение двух часов. Для определения концентрационного профиля использовался метод секционирования, состоящий в измерении остаточной бета-радиоактивности образцов после снятия тонких слоев, последовательно удаляемых с образца. Радиоактивные измерения осуществлялись на установке малого фона УМФ-1500 с использованием газоразрядного счетчика СБТ-13.

Концентрационные профили распределения никеля, полученные после отжига монокристаллических образцов SmS, представляют собой монотонно спадающие кривые и достигают глубины $40 \mu\text{m}$ (рис. 1). Концентрация никеля составляет $7 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ у поверхности образца и спадает до 10^{18} cm^{-3} в глубине образца. Проведенные с использованием уравнения Фика расчеты коэффициента диффузии показали, что никель диффундирует в монокристаллический SmS при исследованной температуре с коэффициентом диффузии $\sim 1.8 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Диффузионные профили никеля в поликристаллическом SmS носят сложный характер: концентрация никеля у поверхности имеет такие же значения, как и в монокристаллах, далее резко спадает до значений

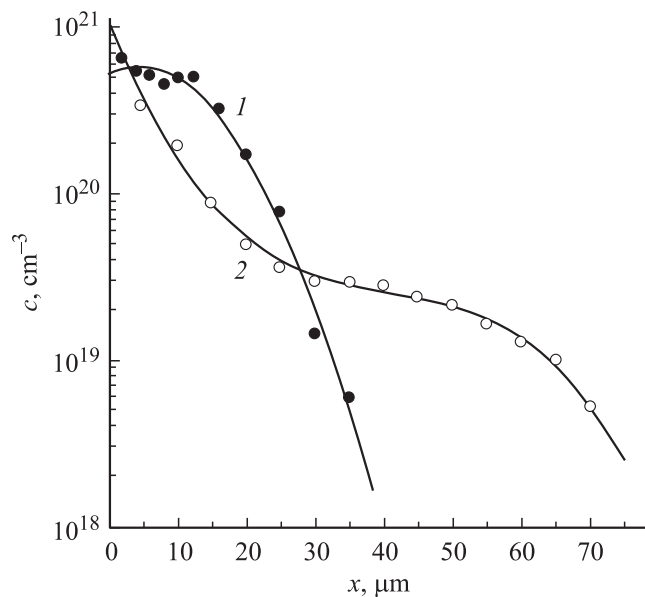


Рис. 1. Концентрационные профили распределения Ni в SmS после вакуумного отжига при $T = 1050^\circ\text{C}$ в течение 2 h: 1 — монокристалл; 2 — поликристалл.

$3 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ на глубине $\sim 30 \mu\text{m}$, а затем плавно изменяется до глубины более $80 \mu\text{m}$ (рис. 1).

Было обнаружено, что в поликристаллических образцах SmS никель, как и европий [4], диффундирует значительно быстрее, чем в монокристаллических образцах. Для поликристаллического SmS концентрационные кривые никеля не описываются решением уравнения Фика — erfс-функцией. Для описания процесса диффузии в таких образцах мы представили концентрационную кривую в виде двух зависимостей, соответствующих быстрой и медленной компонентам диффузии. Медленная компонента, скорее всего, соответствует объемной диффузии никеля, значение коэффициента диффузии D при этом составляет $\sim 1.2 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$, что близко к значениям, полученным для монокристаллического SmS. Быстрой компоненте соответствует диффузия по путям ускоренной миграции — по границам областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения [4]. Значение D при этом составляет $\sim 5.3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$.

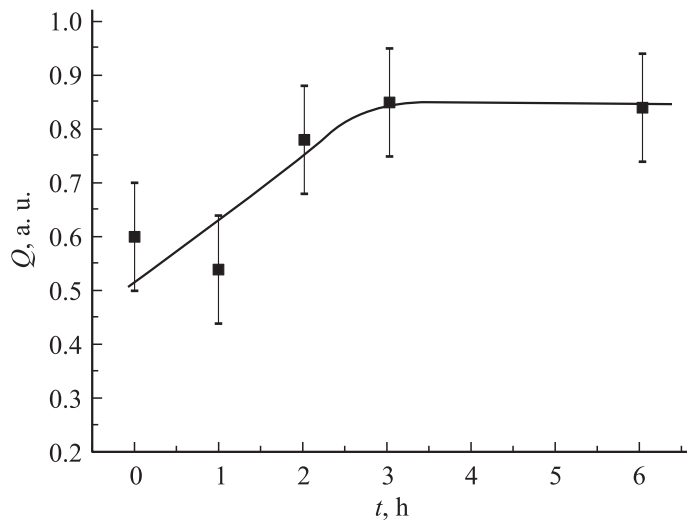


Рис. 2. Зависимость относительного количества фазы NiSm в пленке SmS от времени отжига при $T = 400^\circ\text{C}$.

Для измерения коэффициента диффузии Ni в тонких поликристаллических пленках SmS не подходит метод, примененный для моно- и поликристаллов, поскольку толщина пленок $< 1\ \mu\text{m}$ и последовательное снятие слоев невозможно (толщина слоя $> 1\ \mu\text{m}$). Невозможно и использование данных по измерению D на моно- и поликристаллах для тонких пленок SmS, поскольку, как показано в [4], величина D определяется величиной ОКР образца, которая для монокристаллов $\sim 2000\ \text{\AA}$, для поликристаллов $\sim 600 \div 1200\ \text{\AA}$, а для тонких поликристаллических пленок SmS менее $400\ \text{\AA}$. Учитывая важность знания коэффициентов диффузии именно для пленок, являющихся основой полупроводниковых структур, при определении D была применена специальная методика.

На стеклянную подложку был напылен слой Ni, а поверх него слой SmS. Полученная структура подвергалась термическому отжигу при $T = 400^\circ\text{C}$ в вакууме $10^6\ \text{mmHg}$, который прерывался через определенные промежутки времени (1–3 h) и со структуры снималась рентгенограмма с соблюдением одинаковых условий съемки. Исследования диффузии никеля из пленки Ni в пленку SmS проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2 (Cu- K_α -излучение). Толщины

пленок Ni и SmS 0.2 и 0.4 μm соответственно таковы, что X-лучи проникают на всю глубину образца.

На рентгенограмме исходного образца ($t = 0\text{ h}$) видно, что при напылении пленки SmS на пленку Ni образовалось соединение NiSm. Кроме того, имеются отражения чистого Ni (по-видимому, от пленки Ni) и SmS с параметрами решетки 5.84 и 5.94 \AA . Критерием оценки прохождения процесса диффузии Ni в пленку SmS нами было выбрано увеличение содержания фазы NiSm в ходе отжига. Содержание NiSm может быть охарактеризовано из рентгенограмм отношением интегральной интенсивности фазы NiSm к сумме интегральных интенсивностей Ni и NiSm, т. е. величиной $Q = I_{\text{NiSm}} / (I_{\text{Ni}} + I_{\text{NiSm}})$. На рис. 2 представлена зависимость Q от времени отжига t . Из рисунка видно, что при $t \sim 3\text{ h}$ зависимость $Q(t)$ выходит на насыщение. Это можно объяснить следующим образом. Как показано выше, диффузия Ni в поликристаллическом SmS имеет медленную и быструю составляющую, идущую по границам ОКР. При столь низких температурах, как 400 $^\circ\text{C}$, мы можем наблюдать лишь быструю диффузию. С другой стороны, согласно [5], в SmS дефектные ионы самария (не менее 10^2 cm^{-3}) локализуются по границам ОКР. Именно эти ионы самария должны в первую очередь соединиться с Ni, образуя NiSm. В таком случае выход на насыщение кривой $Q(t)$ означает, что все дефектные ионы самария соединились с Ni, т. е. никель продиффундировал через всю толщину (d) пленки SmS. Воспользовавшись соотношением $D = d^2/2t$ при $d \sim 0.4\ \mu\text{m}$, $t = 3\text{ h}$ получаем величину $D \sim 10^{-13}\text{ cm}^2/\text{s}$.

Работа выполнена при финансовой поддержке ООО „Технопроект“ (Санкт-Петербург).

Список литературы

- [1] Каминский В.В., Голубков А.В., Казанин М.М. и др. Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора. Заявка на изобретение № 2005120519/28 от 22.06.2005.
- [2] Каминский В.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 423–426.
- [3] Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П. и др. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. 304 с.
- [4] Голубков А.В., Дидик В.А., Каминский В.В. и др. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1192–1194.
- [5] Голубков А.В., Дидик В.А., Каминский В.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. В. 1. С. 28–31.