

05

Исследование диффузии самария в сульфиде самария

© А.В. Голубков, В.В. Каминский

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург
E-mail: Vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 4 декабря 2007 г.

При температурах 1000 и 1100°С исследована диффузия самария в поликристаллах сульфида самария состава $\text{Sm}_{1.13}\text{S}$. Сделан вывод о преимущественном перемещении самария по границам монокристаллических областей поликристалла. Измерены коэффициенты диффузии $D \approx 10^{-2} - 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$. Оценены энергия активации процесса диффузии $\sim 4.6 \text{ eV}$ и величина предэкспоненциального множителя в температурной зависимости коэффициента диффузии $D_0 \approx 1.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^2/\text{s}$.

PACS: 66.30.-h, 68.35.Fx

Интерес к изучению диффузии самария в сульфиде самария (SmS) возник в связи с исследованием термовольтаического эффекта в этом полупроводниковом материале [1]. Поскольку температура возникновения электрического напряжения в образце и его величина зависят от концентрации избыточных ионов самария в образце и величины градиента распределения этих ионов по объему образца [2], в качестве первого объекта для таких исследований был выбран состав с избытком самария, находящийся, однако, внутри области гомогенности SmS . Фаза Sm_{1+x}S является односторонней, поскольку образцы с избытком атомов серы в решетке относительно стехиометрического состава всегда двухфазны. Область гомогенности фазы лежит в интервале составов с $0 \leq x \leq 0.17$ [3].

Диффузия проводилась на поликристаллах $\text{Sm}_{1.13}\text{S}$, синтезированных из простых веществ (самария и серы), сбрикетированных, после чего подвергшихся гомогенизирующему отжигу при температуре 1700°С в заваренном в вакууме молибденовом тигле [3].

Для определения коэффициентов диффузии D используется метод потери веса образца при испарении избыточного самария [4]. При этом

образец нагревается в вакууме в течение определенного времени t при определенной температуре T . Поскольку самарий может испаряться только с поверхности, то для осуществления всего процесса необходим подвод вещества из глубины образца, что и обеспечивает диффузия. Диффузия идет с гораздо меньшей скоростью по сравнению с испарением с поверхности, поэтому она и определяет весь процесс. Связь количества испаряющегося вещества q с коэффициентом диффузии при температуре испарения, согласно [5], выражается формулой

$$q = \frac{2}{\sqrt{\pi}} C_0 S \sqrt{Dt}. \quad (1)$$

где S — площадь, с которой происходит испарение; C_0 — количество избыточного самария, соответствующее величине x в исследуемом составе Sm_{1+x}S . Оно может быть рассчитано по формуле

$$C_0 = \frac{A_{\text{Sm}} x d}{A_{\text{Sm}} + A_{\text{SmS}}}. \quad (2)$$

Здесь A_{Sm} — атомный вес самария (150.35), A_{SmS} — молекулярный вес SmS (182.41), d — удельный вес материала состава Sm_{1+x}S .

Испарение материала состава $\text{Sm}_{1.13}\text{S}$ проводилось в цилиндрической танталовой ячейке (см. рисунок). Верхняя и нижняя крышки ячейки герметично заваривались. Диаметр отверстия, через которое происходило испарение самария, и соотношение других размеров были выбраны согласно рекомендациям [4]. Эксперименты проводились при двух температурах: $T_1 = 1273 \text{ K}$, $T_2 = 1373 \text{ K}$. Остальные условия опытов были одинаковы: $t = 1800 \text{ s}$, $S = 2.64 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2$, $d = 5.85 \text{ g/cm}^3$, $C_0 = 0.56 \text{ g/cm}^3$. Полученные в результате потери веса образцов оказались равными $q_1 = 0.002365 \text{ g}$ и $q_2 = 0.01088 \text{ g}$ при T_1 и T_2 соответственно. Из соотношения (1) были получены величины коэффициентов диффузии при данных температурах: $D_1 = 1.15 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ и $D_2 = 2.40 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Коэффициент диффузии подчиняется закону Аррениуса, который может быть выражен так:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E}{kT}\right), \quad (3)$$

где E — энергия активации процесса диффузии, k — постоянная Больцмана. Отсюда мы можем, опираясь на полученные данные, оценить

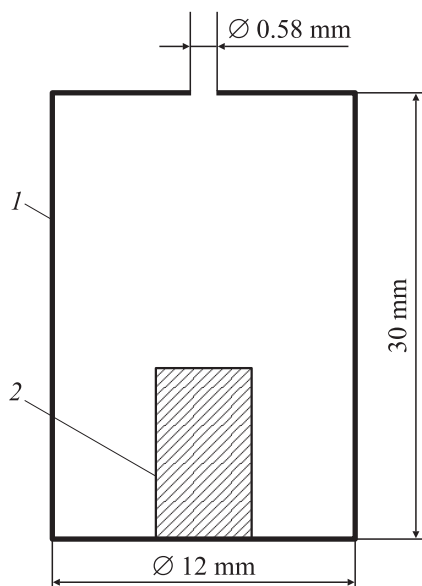


Схема эксперимента по испарению самария из Sm_{1+x}S : 1 — танталовая ячейка, 2 — образец Sm_{1+x}S .

величину E , поскольку

$$\ln \frac{D_1}{D_2} = \frac{E}{k} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right). \quad (4)$$

Полученная из (4) величина энергии активации процесса диффузии самария в $\text{Sm}_{1,13}\text{S}$ оказалась равной 4.6 eV. Из соотношения (3) была получена величина $D_0 = 1.8 \cdot 10^{15} \text{ cm}^2/\text{s}$.

Полученные данные можно сравнить с данными по диффузии европия в SmS для того же температурного интервала [6]. Они были получены с использованием радиоактивного изотопа ^{152}Eu . Было показано, что в поликристаллах SmS диффузия Eu носит сложный характер и имеет медленную ($D \approx 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) и быструю компоненту ($D \approx 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$). Последняя является определяющей в процессе диффузии и связана с миграцией европия по границам монокристаллических областей поликристалла, за характерные размеры которых приняты размеры

областей когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения. По-видимому, в нашем случае мы также имеем дело с преимущественной миграцией по границам ОКР. Существенно больший коэффициент диффузии ($D_1 \approx 10^{-3} - 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$) может быть связан с разницей в размерах ионов самария и европия. Ионы Eu^{2+} и Sm^{2+} имеют почти одинаковые ионные радиусы 1.14 Å. Однако в [2] показано, что в составах Sm_{1+x}S при $x > 0.02$ избыточные ионы самария находятся не в двух-, а в трехвалентном состоянии. Ион Sm^{3+} существенно меньше двухвалентного и имеет радиус 0.96 Å.

Авторы выражают благодарность А.А. Молодых за помощь в работе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 07-08-00289, а также ООО „Эс эм Эс-тензо“.

Список литературы

- [1] Каминский В.В., Соловьев С.М. // ФТТ. 2001. Т. 43. В. 3. С. 423–426.
- [2] Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. В. 8. С. 1501–1505.
- [3] Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П. и др. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Л.: Наука, 1973. 304 с.
- [4] Holtzberg F., Frisch M.A. // Rev. Chim. Miner. 1973. V. 10. P. 355–362.
- [5] Бокштейн Б.С. Атомы блуждают по кристаллу. М.: Наука, 1984. 208 с.
- [6] Голубков А.В., Дидик В.А., Каминский В.В., Скорятина Е.А., Усачева В.П., Шаренкова Н.В. // ФТТ. 2005. Т. 47. В. 7. С. 1992–1994.