

Исследование диффузии европия в SmS

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: didik@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 19 октября 2004 г.)

В интервале температур от 780 до 1100°C исследована диффузия европия в сульфиде самария. Получены данные о коэффициенте диффузии и энергиях активации европия в моно- и поликристаллических образцах SmS. Сделан вывод о преимущественном перемещении европия в монокристаллическом сульфиде самария по узлам кристаллической решетки ($D \simeq 10^{-12} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$). Показано, что в поликристаллах SmS диффузия носит сложный характер и имеет как медленную ($D \simeq 10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$), так и быструю ($D \simeq 10^{-8} - 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$) компоненту. Механизм диффузии европия в поликристаллах связан главным образом с миграцией европия по границам монокристаллических областей поликристалла, за характерные размеры которых приняты размеры областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения.

Работа выполнена при финансовой поддержке ЗАО „Диал Инжиниринг“ (Санкт-Петербург).

Интерес к изучению диффузии европия в сульфиде самария (SmS) возник в связи с исследованиями эффекта генерации ЭДС в этом полупроводниковом материале, поскольку температура начала генерации и величина генерируемой ЭДС зависят от концентрации примесей [1]. Наиболее естественной примесью в данном случае является европий, который в ряду лантаноидов соседствует с самарием и поэтому во многом имеет сходные свойства. Отличие состоит в том, что европий не изменяет своей валентности при нагревании (Eu^{2+}), в то время как самарий ее меняет ($\text{Sm}^{2+} \rightarrow \text{Sm}^{3+}$). С другой стороны, SmS и EuS кристаллизуются в структурном типе NaCl с необычайно близкими по величине постоянными решетки: 5.967 и 5.968 Å соответственно. При этом полупроводники с рассогласованием параметра решетки менее 0.01 Å считаются наиболее перспективными с точки зрения создания гетероструктур [2]. Если учесть существенную разницу зонных структур, и, в частности, глубины залегания 4f-уровней [3], сочетающуюся с совместимостью тепловых, электрических и кристаллохимических свойств, то становится очевидным интерес, который может представлять исследование гетероструктур на основе SmS и EuS. Особенно привлекательным изучение гетероструктур на основе SmS делает возможность создания в этом полупроводнике инверсной заселенности энергетических уровней при сравнительно слабых физических воздействиях (нагрев до $T \sim 400 \text{ K}$), как это имеет место в процессе генерации ЭДС. Согласно [4], в этом случае можно ожидать генерации оптического излучения с энергией кванта 0.03–0.06 eV. Изучение же процессов взаимодиффузии в гетероструктурах является весьма важной научной задачей.

Поликристаллы SmS были синтезированы из простых веществ (самария и серы), сбикетированы, после чего подвергались гомогенизирующему отжигу при различных температурах в запаянных молибденовых тиглях. Монокристаллы SmS были получены методом зонной плавки поликристаллов [5]. Образцы монокристалли-

ческого SmS представляли собой плоскопараллельные пластины, выколотые из слитка по плоскости спайности (100). Размер пластин составлял $8 \times 5 \times 3 \text{ mm}$. Плоскопараллельность образцов ($\pm 2 \mu\text{m}$) обеспечивалась сухим прецизионным шлифованием на абразивной бумаге и контролировалась с помощью вертикального оптиметра ИКВ-1 с ценой деления 1 μm .

Эксперименты проводились с использованием радиоактивного изотопа ^{152}Eu в интервале температур 780–1100°C. В процессе вакуумного отжига радиоактивный изотоп европия вводился как в моно-, так и в поликристаллические образцы SmS. Для получения концентрационного профиля использовался метод секционирования, т.е. последовательного снятия слоев. Гамма-активность снятых слоев определялась с помощью детектора БДЗА2-01 со сцинтилляционным кристаллом NaI (Tl) в сочетании с комплектом электронно-измерительной аппаратуры. В результате исследования были получены профили распределения радиоактивного изотопа ^{152}Eu в образцах SmS при различных температурах.

Профили европия, полученные после отжига монокристаллических образцов SmS при температурах 950, 1000 и 1050°C (время отжига 1–21 h), представляют собой монотонно спадающие кривые (рис. 1, а). Глубина профилей, как и следовало ожидать, увеличивается с ростом температуры. Концентрация европия составляет $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ у поверхности образца, а затем убывает до $10^{15} - 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ в глубине образца.

Образцы поликристаллического SmS отжигались при температурах 780–1100°C в течение 2–10 h. Диффузионные профили европия в поликристаллическом SmS (рис. 1, б) носят сложный характер: концентрация европия у поверхности имеет такие же значения, как и в монокристаллах $10^{19} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, затем плавно убывает до значений $10^{16} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, далее профиль выполаживается на глубине более 500 μm . Исследования показали, что в поликристаллических образцах европий диффундирует значительно быстрее, чем в монокристаллических.

Для описания диффузионных процессов в образцах SmS мы использовали решение уравнения Фика. Концентрационные кривые монокристаллического SmS удовлетворительно описывались erfc -функцией. При исследованных температурах европий диффун-

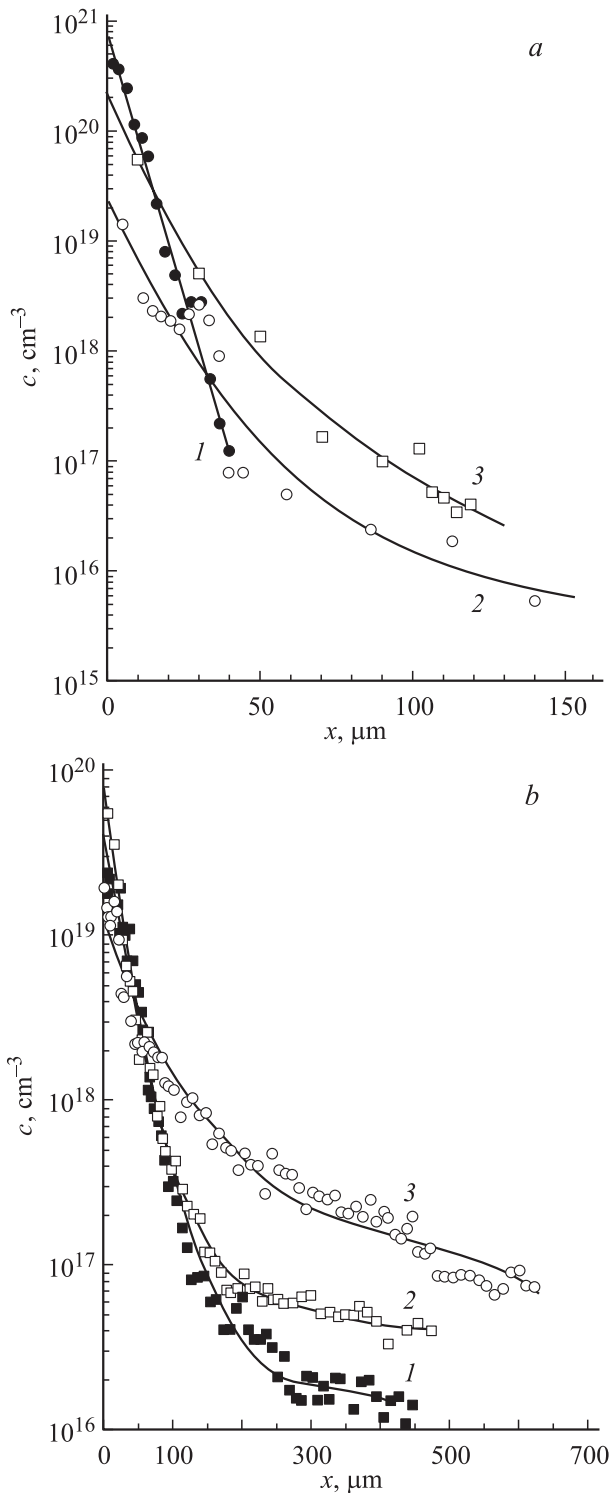


Рис. 1. Профили распределения европия в сульфиде самария. *a* — монокристаллический SmS, T , °C и t , h: 1 — 950 и 21, 2 — 1000 и 10, 3 — 1050 и 1; *b* — поликристаллический SmS, T , °C и t , min: 1 — 780 и 540, 2 — 950 и 280, 3 — 1100 и 140.

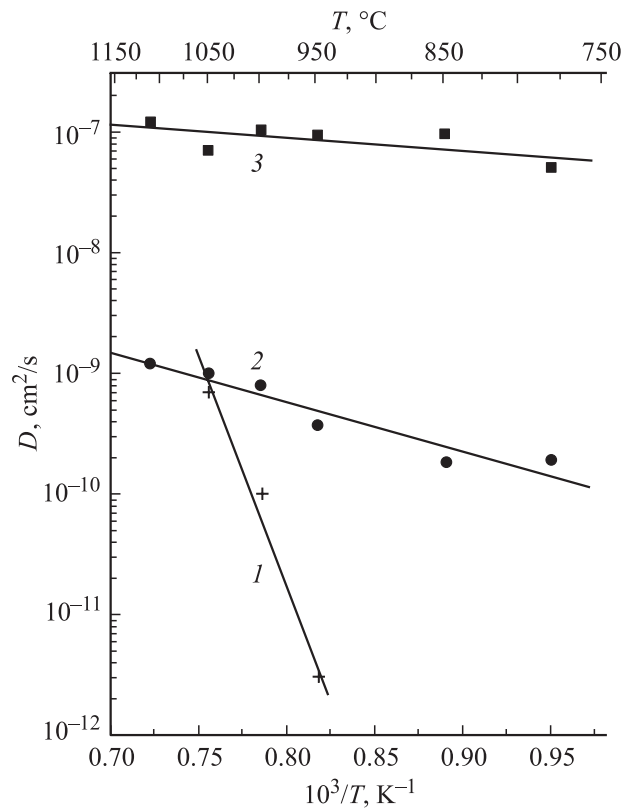


Рис. 2. Зависимость коэффициента диффузии европия в сульфиде самария от температуры. 1 — монокристаллический SmS, 2, 3 — поликристаллический SmS, медленная и быстрая компоненты диффузии соответственно.

дирует в монокристаллический SmS с коэффициентом диффузии $D = 10^{-12} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Энергия активации при этом составляет 7.4 eV. Температурная зависимость D (рис. 2) описывается соотношением $D = 6 \cdot 10^{19} \exp(-7.4/kT)$ [6].

Концентрационные кривые европия в поликристаллическом SmS не описываются одной erfc -функцией. Для описания процесса диффузии в этих образцах мы представили концентрационную кривую в виде двух зависимостей (erfc -функций), соответствующих быстрой и медленной компонентам диффузии. Коэффициенты диффузии для медленной компоненты в исследованном интервале температур имеют значения $D \sim 10^{-10} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$. Энергия активации составляет при этом 0.83 eV, а температурная зависимость D (рис. 2) описывается соотношением $D = 1.4 \cdot 10^{-6} \exp(-0.83/kT)$. По нашему мнению, медленная компонента диффузии описывает преимущественно диффузию примеси внутри зерен кристаллитов.

Коэффициенты диффузии для быстрой компоненты составляют $D \simeq 4 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{s}$. При этом наблюдается весьма слабая зависимость коэффициента диффузии от температуры.

Быстрой компоненте диффузии, скорее всего, соответствует миграция примеси лишь по путям ускоренной диффузии в поликристаллах — по границам зерен и порам.

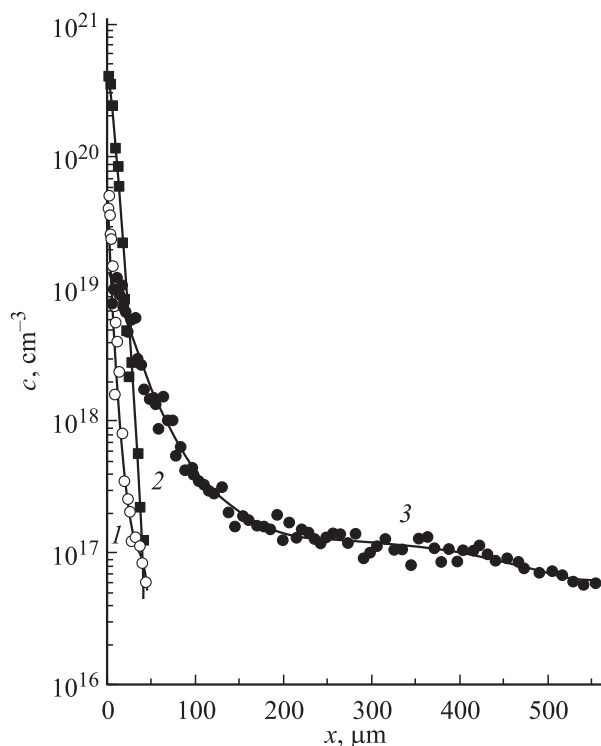


Рис. 3. Зависимость распределения европия в сульфиде самария от размеров области когерентного рассеяния. 1 — монокристаллический SmS, 2, 3 — поликристаллический SmS. Область когерентного рассеяния, Å: 2 — 1100, 3 — 650.

Для поликристаллов характерно наличие межзеренных границ, пор,¹ а также различных других дефектов, например дислокаций, которые могут присутствовать внутри зерен (кристаллитов). При всем этом многообразии необходимо иметь критерий, который характеризовал бы степень дефектности поликристалла. В качестве такого критерия нами был выбран размер области когерентного рассеяния (ОКР) рентгеновского излучения. Эта величина определяет средний размер бездефектных монокристаллических областей [7]. Величины ОКР составляют 10^2 – 10^3 Å, что на один-два порядка меньше размеров пор и кристаллитов в поликристалле. Соответственно суммарная площадь всех поверхностей ОКР на порядки превосходит площадь поверхностей кристаллитов и пор. Таким образом, если рассматривать быструю диффузию, можно предположить, что основной вклад в нее вносит диффузия по поверхностям ОКР, а ее скорость должна зависеть главным образом от величин ОКР.

Справедливость этого предположения была проверена экспериментально. Исходные поликристаллические образцы SmS перед исследованием диффузии были подвергнуты температурному отжигу в различных режи-

¹ Наличие пор в поликристаллических образцах SmS подтверждается радиографическими исследованиями распределения европия по площади образца. Радиограммы показывают наличие большой доли примеси в виде скоплений в порах. Количество и площадь таких скоплений убывали с глубиной.

мах (образец № 1 при 1700°C, образец № 2 при 1200°C). Значения ОКР, измеренные по стандартной рентгеновской методике [7], составляли 1100 Å для образца № 1 и 650 Å для образца № 2. В обоих образцах диффузия европия осуществлялась при температуре 950°C в течение 280 min. Полученные концентрационные профили представлены на рис. 3. В образце № 1 удается наблюдать лишь медленную диффузию с $D = 5.6 \cdot 10^{-12}$ cm²/s. В то же время для образца № 2 наблюдается как медленная ($D = 5.5 \cdot 10^{-10}$ cm²/s), так и быстрая ($D = 4 \cdot 10^{-8}$ cm²/s) диффузия. Как видно, меньшей величине ОКР соответствует большая скорость диффузии.

Полученная корреляция между величинами ОКР и D позволяет сделать предположение о преобладании миграции по поверхностям ОКР при диффузии европия в поликристаллическом SmS. Малая скорость диффузии и большая энергия активации европия в монокристаллических образцах SmS позволяют сделать вывод о преимущественном перемещении европия по узлам кристаллической решетки в случае монокристаллических образцов.

Список литературы

- [1] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. ФТТ **44**, 8, 1501 (2002).
- [2] Г. Кремер. УФН **172**, 9, 1087 (2002).
- [3] В.П. Жузе. ЖВХО им. Д.И. Менделеева **XXVI**, 6, 695 (1981).
- [4] В.В. Каминский, Н.В. Шаренкова, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьев. ФТТ **47**, 2, 217 (2005).
- [5] А.В. Голубков, Е.И. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.Н. Сергеева, И.А. Смирнов. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. Наука, Л. (1973). 304 с.
- [6] В.А. Дидик, Е.А. Скорятина, В.П. Усачева, А.В. Голубков, В.В. Каминский. Письма в ЖТФ **30**, 18, 9 (2004).
- [7] С.С. Горелик, Л.Н. Расторгуев, Ю.А. Скаков. Рентгенографический и электронно-оптический анализ. Металлургия, М. (1970). 368 с.