

## ДИФФУЗИЯ КОБАЛЬТА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ СУЛЬФИДЕ САМАРИЯ

© 2011 В. А. Дидик, В. В. Каминский, О. Ю. Курапова, Е. А. Скорятина,  
В. П. Усачева, Н. В. Шаренкова

*Учреждение Российской академии наук Физико-технический институт им. А. Ф. Иоффе РАН,  
Политехническая ул. 26, 194021 Санкт-Петербург, Россия*

Поступила в редакцию: 06.09.2010 г.

**Аннотация.** Исследована диффузия кобальта в полупроводниковом поликристаллическом сульфиде самария в интервале температур 900—1000 °С. Показано, что диффузионные профили Co в SmS описываются зависимостью, соответствующей двум компонентам диффузии — «быстрой» и «медленной». Определены коэффициенты диффузии и энергии активации, как для «быстрой», так и для «медленной» компоненты. Показано, что кобальт является самой быстродиффундирующей примесью в SmS по сравнению с ранее изученными нами примесями.

**Ключевые слова:** диффузия, метод радиоактивных изотопов, коэффициент диффузии, энергия активации диффузии.

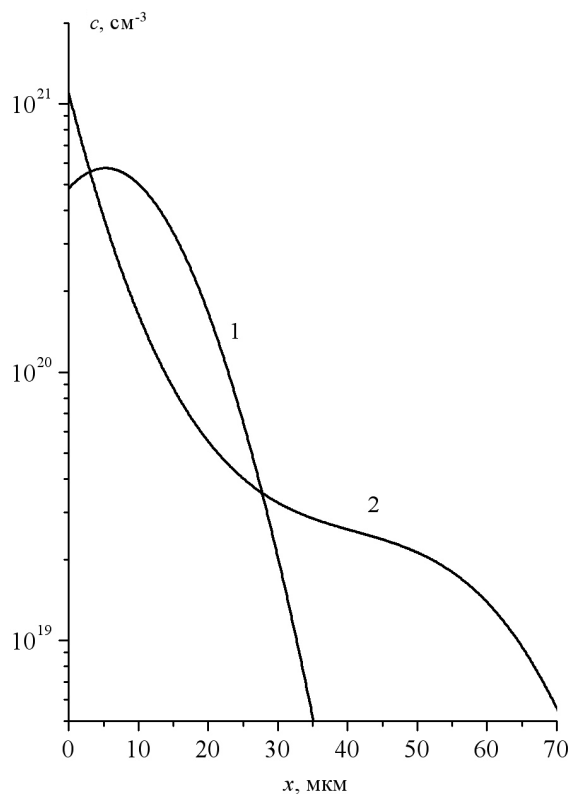
### ВВЕДЕНИЕ

Моносульфид самария (SmS) нашел применение при изготовлении тензорезисторов и тензорезисторных датчиков различных механических величин. Кроме того, в настоящее время идут интенсивные разработки полупроводниковых структур на основе SmS с целью применения их для изготовления термоэлектрических преобразователей, работающих с использованием термовольтаического эффекта. Термовольтаический эффект в моносульфиде самария заключается в том, что при нагревании образца в условиях отсутствия внешних градиентов температуры, на проводах, подсоединенных к противоположным граням образца, возникает электрическое поле. Для возникновения данного эффекта необходимо наличие в образце градиента концентрации примесных ионов. Это могут быть избыточные по отношению к стехиометрии ионы самария или ионы других элементов, при этом электрическое напряжение возникает в направлении градиента концентрации примеси. Как показано в [1], величина напряжения прямо пропорциональна величинам градиента концентрации примеси и коэффициента диффузии электронов (SmS — полупроводник *n*-типа проводимости). Изучение диффузии примесей в материалах на основе сульфида самария позволяет получить сведения о распределении примесей и о величине градиента их концентрации. Знание диффузионных

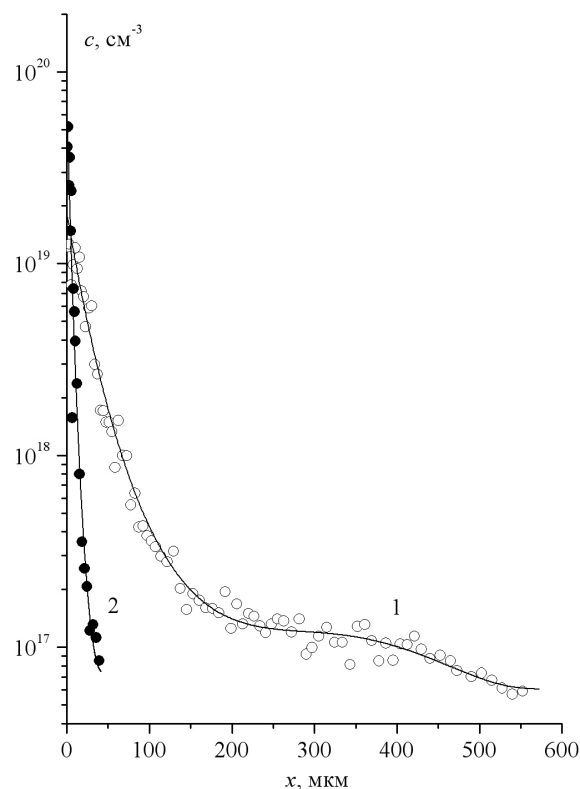
параметров Co в SmS важно также и потому, что кобальт используется для изготовления омических контактов к SmS. Так, при создании слоистых структур сэндвичевого типа [2] температуры отжига при различных операциях должны быть таковы, чтобы диффундирующий кобальт не проходил насквозь слои SmS, шунтируя их.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В наших предыдущих исследованиях было показано, что диффузия примесей в поликристаллических образцах SmS происходит значительно быстрее и в больших концентрациях, чем в монокристаллических [3] (рис. 1). При этом, если в монокристаллических образцах концентрационные профили описывались зависимостью, соответствующей одному коэффициенту диффузии ( $D$ ), то в поликристаллическом SmS профили описывались зависимостью, соответствующей двум компонентам диффузии, «быстрой» ( $D_b$ ), и «медленной» ( $D_m$ ) (рис. 1). «Медленная» компонента соответствовала, на наш взгляд, преимущественной диффузии примеси в объеме зерен поликристаллов, а «быстрая» компонента — диффузии примеси по межзеренным границам и порам. Нами была обнаружена связь диффузии с размерами областей когерентного рассеяния рентгеновского излучения (ОКР) в поликристаллических образцах — коэффициент диффузии примесей (европия,



**Рис. 1.** Концентрационные профили распределения  $\text{Ni}^{63}$  в  $\text{SmS}$  после отжига при  $T = 1050^\circ\text{C}$  в течение 2 час: 1 — монокристалл (ОКР = 2500 Å); 2 — поликристалл (ОКР = 750 Å)



**Рис. 2.** Концентрационные профили распределения  $\text{Eu}^{152}$  в  $\text{SmS}$  после отжига при  $T = 950^\circ\text{C}$  в течение 4 ч. 40 мин.: 1 — 650 Å; 2 — 1100 Å

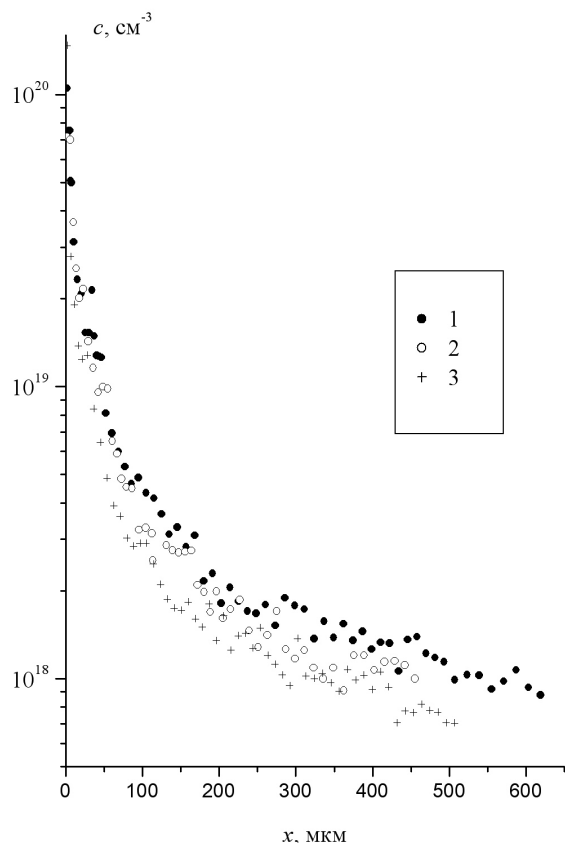
никеля) увеличивается в  $\text{SmS}$  по мере уменьшения ОКР (рис. 2). Полученные результаты позволили предположить, что диффузия «быстрой» компоненты примеси осуществляется по границам ОКР  $\text{SmS}$ . Размер ОКР является средним размером областей материала, в которых он ведет себя, как идеальный кристалл, то есть ОКР характеризует структурное совершенство кристалла. Величина ОКР контролируется по угловой полуширине дифракционных линий, полученных гониодифрактометрическим методом в условиях одновременного вращения образца и счетчика на рентгеновском дифрактометре ДРОН-2.

В настоящей работе исследована диффузия кобальта в полупроводниковом поликристаллическом  $\text{SmS}$ .

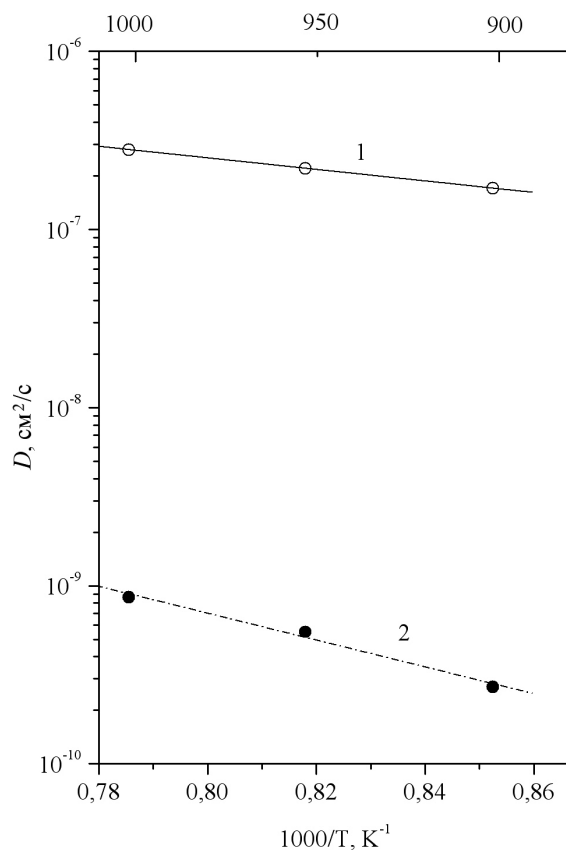
Поликристаллические образцы  $\text{SmS}$  были синтезированы из простых веществ (самария и серы), сбрикетированы, после чего подвергались гомогенизирующему отжигу при различных температурах в запаянных молибденовых тиглях. Образцы имели постоянную решетки 5.97 Å, а область когерентного рассеяния в таких образцах составляла

600—700 Å. Плоскопараллельность образцов достигалась прецизионным шлифованием. Радиоактивный изотоп  $\text{Co}^{60}$  наносился на одну из поверхностей образца из спиртового раствора соли, содержащей изотоп  $\text{Co}^{60}$ . Образец помещался в танталовый контейнер для предотвращения реакции с кварцем. Диффузионный отжиг проводили в вакууме при температурах 900—1000 °C. После отжига образцы извлекались из ампул, зачищались, подвергались радиографированию, позволяющему оценить равномерность распределения примеси по площади образца. Для определения концентрационного профиля использовался метод секционирования, состоящий в измерении гамма-активности снятых тонких слоев, последовательно удаляемых с образца. Радиоактивные измерения осуществлялись с помощью детектора БДЗА2-01 со сцинтиляционным кристаллом  $\text{NaJ}(\text{Tl})$  в сочетании с комплектом электронно-измерительной аппаратуры.

Концентрационные профили распределения кобальта получены после отжига при температурах 900, 950 и 1000 °C при одном и том же времени 2 часа. Было обнаружено, что профили кобальта во



**Рис. 3.** Концентрационные профили распределения  $\text{Co}^{60}$  в SmS после отжига в течение 2 часов: 1 — 1000 °C, 2 — 950 °C; 3 — 900 °C



**Рис. 4.** Зависимость коэффициента диффузии  $\text{Co}^{60}$  в SmS: 1 — «быстрая» диффузия; 2 — «медленная» диффузия

всех исследованных образцах описывались зависимостью, соответствующей двум компонентам диффузии — «быстрой» ( $D_6$ ), и «медленной» ( $D_m$ ) (рис. 3). Изучив диффузионные профили, мы провели расчет температурной зависимости коэффициента диффузии кобальта в интервале температур 900—1000 °C и определили энергию активации процесса диффузии. Диффузию кобальта в поликристаллическом SmS, также как и для всех ранее изученных нами примесей, можно описать двумя *erfc* функциями, соответствующими объемной и приповерхностной диффузии. Были определены коэффициенты диффузии, а также энергии активации, как для объемной, так и для приповерхностной диффузии кобальта (1.26 и 1.49 эВ, соответственно). Температурная зависимость коэффициентов диффузии кобальта (рис. 4) описывается выражениями:

$$D_m = 6.27 \cdot 10^{-4} \exp(-1.49/kT)$$

для приповерхностной диффузии

и

$$D_6 = 2.64 \cdot 10^{-2} \exp(-1.26/kT)$$

для объемной диффузии.

Как и в случае ранее исследованных нами примесей (Eu, Ni), для поликристаллического SmS мы полагаем, что «медленная» компонента диффузии соответствует диффузии примесей внутри зерен поликристаллов, а «быстрая» — соответствует диффузии примеси по межзеренным границам и порам или по границам ОКР. Как показали проведенные исследования, кобальт является самой быстродиффундирующей примесью в SmS по сравнению со всеми ранее изученными нами примесями [4].

*Работа выполнена при поддержке ООО «ЭсэмЭс-тензо».*

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н. // ФТТ. 2002. Т. 44. Вып. 8. С. 1501.
2. Каминский В.В., Голубков А.В., Казанин М.М. и др. Патент на изобретение №2303834. Термоэлектрический генератор (варианты) и способ изготовления термоэлектрического генератора. Приоритет изобретения 22 июня 2005.

## ДИФФУЗИЯ КОБАЛЬТА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ СУЛЬФИДЕ САМАРИЯ

3. Голубков А.В., Дидик В.А., Каминский В.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2005. Т. 7. Вып. 1. С. 28.

4. Голубков А.В., Дидик В.А., Каминский В.В. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2008. Т. 10. Вып. 4. С.228.

---

*Дидик Владимир Александрович* — научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 5159284, e-mail: didik@mail.ioffe.ru

*Didik Vladimir A.* — scientific employee, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 5159284, e-mail: didik@mail.ioffe.ru

*Каминский Владимир Васильевич* — заведующий лабораторией, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 5159261, e-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

*Kaminskiĭ Vladimir V.* — managing laboratory, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 5159261, e-mail: Vladimir.Kaminski@mail.ioffe.ru

*Куратова Ольга Юрьевна* — аспирантка, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

*Kuratova Olga Yu.* — the post graduate student, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences

*Скорятина Елена Андреевна* — старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 2927151, e-mail: Skoryatina@mail.ioffe.ru

*Skoryatina Elena A.* — senior scientific employee, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 2927151, e-mail: Skoryatina@mail.ioffe.ru

*Усачева Валентина Петровна* — старший научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 2927151, e-mail: Val.Usacheva@mail.ioffe.ru

*Usacheva Valentina P.* — senior scientific employee, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 2927151, e-mail: Val.Usacheva@mail.ioffe.ru

*Шаренкова Наталья Викторовна* — научный сотрудник, Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН; тел.: (812) 5159292

*Sharenkova Natalia V.* — scientific employee, Ioffe Physical-Technical Institute of the Russian Academy of Sciences; tel.: (812) 5159292