

Б. И. БОЛТАКС

О ДИФфуЗИИ СУРЬМЫ И ОЛОВА В ПОЛУПРОВОДНИКОВОМ СОЕДИНЕНИИ SbZn

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 9 X 1954)

Изучение процессов самодиффузии и гетеродиффузии в твердых телах имеет важное значение для решения многих прикладных задач современной техники, а также представляет значительный интерес для теории твердого тела.

В металлах и сплавах диффузионные явления изучаются уже сравнительно давно, и здесь накоплен значительный экспериментальный материал; имеется ряд данных и по диффузии в ионных кристаллах ⁽¹⁾. Что же касается изучения процессов диффузии в полупроводниках, то оно находится лишь в самом зачаточном состоянии. До настоящего времени были определены коэффициенты диффузии лишь для нескольких полупроводников, главным образом коэффициенты диффузии отдельных элементов в германии ⁽²⁻⁶⁾.

Между тем большая часть прикладных задач, решаемых современной физикой полупроводников, также связана с диффузионными процессами — процессами образования и перемещения различного рода дефектов в кристаллической решетке твердого тела (дислоцированные атомы, чужеродные примеси и т. п.). Изучение этих явлений дает также ряд важных данных, необходимых для дальнейшего развития теории физических свойств полупроводников.

В настоящем сообщении приводятся данные исследования температурной зависимости коэффициентов диффузии сурьмы и олова в полупроводниковом соединении SbZn , которое применяется для изготовления маломощных термоэлектрогенераторов ⁽⁸⁾.

Измерения коэффициентов диффузии производились по обычно принятой методике последовательного снятия слоев с использованием радиоактивных изотопов в качестве индикаторов. Нами были использованы радиоактивные изотопы Sb^{124} и Sn^{113} .

Подготовка образцов к диффузионному прогреву сводилась к следующему.

Поверхность образца, на которую наносился слой диффундирующего вещества, сперва тщательно шлифовалась на тонкой (микронной) наждачной бумаге, а затем протравливалась слабым раствором азотной кислоты, промывалась горячей проточной водой и просушивалась. Плоскостность поверхности проверялась при помощи оптически шлифованной стеклянной пластины (по прилипанию). Слой диффундирующего вещества наносился испарением в вакууме, толщина его составляла 3—5 μ .

Для диффузионного прогрева образцы помещались в отпаянные и откачанные стеклянные или кварцевые ампулы. Прогрев производился при заданной температуре в течение 40—60 час. Постоянство температуры поддерживалось при помощи терморегуляторов с точностью до $\pm 1-2\%$.

После диффузионного прогрева последовательным снятием слоев и их радиоактивным анализом определялось распределение концентрации продиффундировавшего элемента по глубине образца.

Снятие слоев производилось на небольших полосках тонкой (микронной) наждачной бумаги, на которых снятый слой оставался в виде узкой дорожки. Во избежание потерь вещества эти наждачные полоски

заклеивались затем сверху тонкой папиросной бумагой или калькой. Толщина каждого из снятых слоев составляла $\sim 10 \mu$ и определялась по весу на микроаналитических весах с чувствительностью 0,02 мг. Параллельность снятых слоев также проверялась при помощи оптически шлифованной пластины.

Радиоактивный анализ производился по интенсивности γ -излучения. При измерениях строго соблюдалось условие постоянства геометрических факторов, и счет импульсов каждый раз производился с таким

расчетом, чтобы стандартное отклонение не превышало 1—1,5%.

Граничные и начальные условия, имеющие место в наших опытах, соответствовали решению уравнения диффузии в виде:

$$C = \frac{Q}{V\pi Dt} e^{-x^2/4Dt}. \quad (1)$$

Поэтому определение коэффициентов диффузии при каждой заданной температуре опыта сводилось, как это обычно делается, к построению графиков зависимости $\lg C$ от x^2 и вычислению D из значений тангенсов угла наклона.

Полученные в результате радиоактивного анализа данные, как правило, хорошо укладывались на прямую линию в координатах $\lg C - x^2$, что также является подтверждением применимости в данном случае формулы (1).

Измерения коэффициентов диффузии производились для различных температур в интервале $\sim 590-750^\circ\text{K}$. Полученные данные для коэффициентов диффузии сурьмы и олова в SbZn при различных температурах представлены в виде графиков на рис. 1 в координатах $\lg D - 10^3/T$.

Как видно из этих графиков, зависимости коэффициентов диффузии от температуры как в случае диффузии сурьмы, так и в случае диффузии олова могут быть выражены аналитически в виде суммы двух экспоненциальных членов:

$$D = D_{01}e^{-E_1/kT} + D_{02}e^{-E_2/kT}. \quad (2)$$

При этом переход из одной температурной области в другую происходит достаточно резко и при одном и том же значении температуры $\sim 400^\circ\text{C}$ как в случае диффузии сурьмы, так и в случае диффузии олова.

Предэкспоненциальные множители D_{01} , D_{02} и энергии активации E_1 , E_2 , вычисленные из этих графиков, имеют следующие значения. В случае диффузии сурьмы: $D_{01} = 30 \text{ см}^2/\text{сек}$; $E_1 = 1,8 \text{ эв}$; $D_{02} = 4 \cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{сек}$; $E_2 = 0,2 \text{ эв}$. В случае диффузии олова: $D_{01} = 2,3 \text{ см}^2/\text{сек}$; $E_1 = 1,56 \text{ эв}$; $D_{02} = 3,2 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{сек}$; $E_2 = 0,357 \text{ эв}$.

Резкий излом на графиках зависимости коэффициентов диффузии от температуры свидетельствует о наличии двух различных механизмов диффузии в SbZn при температурах ниже и выше $\sim 400^\circ\text{C}$.

Измерения коэффициентов диффузии в наших опытах производились на монокристаллических слитках SbZn , но возможно, что и в данном случае ниже 400°C в основном имеет место слабо зависящая от температуры структурно-чувствительная диффузия, и лишь выше 400°C основную роль начинает играть диффузия через кристаллы. Однако не исключена возможность, что резкое изменение скорости диффузии при $\sim 400^\circ\text{C}$ связано с полиморфными превращениями, которые соединение SbZn испытывает в этой области температур. На возможное наличие полиморфных превращений в этом соединении указывают полученные некоторыми авторами диаграммы состояния системы $\text{Sb} - \text{Zn}$ (⁷).

В работе принимали участие Т. Н. Дунаева и М. В. Попова.

Лаборатория полупроводников
Академии наук СССР

Поступило
14 VII 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. Jost, *Diffusion in Solids, Liquids, Gases*, N. Y., 1952. ² W. C. Dunlap, D. E. Brown, *Phys. Rev.*, 86, 3, 417 (1952). ³ C. S. Fuller, *ibid.*, 86, 1, 136 (1952). ⁴ K. B. McAfee, M. Shockley, M. Sparks, *ibid.*, 86, 1, 137 (1952). ⁵ C. S. Fuller, J. A. Ditzenberger, *ibid.*, 92, 3, 846 (1953). ⁶ C. S. Fuller, J. D. Struthers, J. A. Ditzenberger, K. B. Wolfstien, *ibid.*, 93, 6, 1182 (1954). ⁷ М. Хансен, *Структуры бинарных сплавов*, 2, 1941. ⁸ M. Taines, *J. Appl. Phys.*, 18, 1116 (1947).