ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 12, № 4 (2011) С. 970-973

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 12, № 4 (2011) P. 970-973

УДК 621.315.592:535

ISSN 1729-4428

М.О. Шевчук

Термодинаміка точкових дефектів моносульфіду самарію

Фізико-хімічний інститут,
кафедра фізики і хімії твердого тіла
Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: freik@pu.if.ua

Визначено енергії утворення моновакансій та антиструктурних дефектів самарію і сірки у SmS. Шляхом мінімізації термодинамічного потенціалу кристалу, розраховано рівноважні значення концентрацій вакансій халькогену V_S та антиструктурних дефектів Sm_S. Встановлено, що в температурному інтервалі T = (300-1100) К домінуючими дефектами є антиструктурні атоми самарію.

Ключові слова: моносульфід самарію, точкові дефекти, електронні стани, електричні властивості.

Стаття поступила до редакції 23.06.2011; прийнята до друку 15.09.2011.

Вступ

Особливості електронної структури кристалів моносульфіду самарію зумовлюють ряд характерних тільки для цього матеріалу властивостей. Зокрема, це стосується великого тензорезистивного ефекту [1], ізоморфного фазового переходу I роду напвпровідник-метал при рекордно низькому для напівпровідників тиску [1], а також виникнення електричної напруги при рівномірному нагріві зразка в умовах відсутності зовнішніх градієнтів температури [1].

У основі всіх цих властивостей лежить поведінка 4f-рівнів іонів Sm^{2+}, які знаходяться близько до дна зони провідності (0,1-0,2 еВ) і суттєво впливають на концентрацію вільних електронів [1, 2]. Оскільки кристали SmS зазвичай кристалізуються зі значним відхиленням від стехіометрії на бік надлишку самарію [3], точкові дефекти, які при цьому утворюються, також можуть суттєво впливати на електричні властивості матеріалу.

За даними роботи [4], у кристалах з надлишком самарію у забороненій зоні утворюється рівень з енергією йонізації 0,045 еВ, тобто знаходиться між дном зони провідності і найвищим заповненим f-рівнем атома самарію [1]. Даний рівень, приписується антиструктурному атому самарію Sm_S [4]. Також відомо, що при надлишку металу у моносульфіді самарію можуть утворюватись і вакансії сірки [5], проте інформація, на основі якої можна зробити висновки про їх концентрацію, у літературі відсутня.

Метою роботи є розрахувати енергії утворення вакансій та антиструктурних дефектів у моносульфіді самарію та з використанням отриманих значень провести термодинамічний аналіз дефектної підсистеми нестехіометричних кристалів SmS у температурному діапазоні (300-1100) К.

I. Розрахунок концентраціі дефектів

Концентрації точкових дефектів у кристалі при температурі T можуть бути визначені шляхом мінімізації вільної енергії:

$$F = F_0 + \sum (E + F_{vib})[D] + \sum E_J N_J + \sum (E_J - \varepsilon_J) n_J + nE_C - pE_V - T(S_n + S_p + S_{k,c} + S_{k,a}) \quad (1)$$

де F_0 – вільна енергія, що не залежить від наявності дефектів, E – енергія утворення точкового дефекту (вакансії чи антиструктурного атома), F_{vib} – вільна коливна енергія дефекту, E_J – енергія утворення йона самарію N_J у J-му збудженому стані (J = 0, 1, 2 [1]), [D] – концентрації дефекту D, n та p – концентрації електронів та дірок, E_C, E_V – енергія дна зони провідності та стелі валентної зони, $S_{k,c}$, $S_{k,a}$ – конфігураційна ентропія катіонної та аніонної підграток, S_n, S_p – ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні.

Енергії однократно йонізованих донорних та акцепторних дефектів визначаються відповідно за формулами:

$$E_1 = E_0 - \varepsilon_1, \; E_1 = E_0 + \varepsilon_1, \quad (2)$$

де E_0 – енергія утворення нейтрального дефекту, ε_1 – енергія йонізації утвореного дефекту.

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні вакансії [6]:

$$F_{vib} = -\left\{3kT\ln\left(\frac{T_\theta}{T}\right) - kT\right\} + x \cdot 3kT\ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \quad (3)$$

а при утворенні антиструктурного дефекту:

$$F_{vib} = x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right). \quad (4)$$

x – кількість атомів що змінили частоту своїх коливань з ω_0 на ω.

Зміна частот коливань атомів в околі антиструктурного дефекту SmS визначалась за формулою [7]:

$$\frac{\omega}{\omega_0} = \frac{T_{Sm}\theta_{SmS}}{T_{SmS}\theta_{Sm}}. \quad (5)$$

Тут T_{Sm}, T_{SmS} – температури плавлення, θ_{Sm}, θ_{SmS} – температури Дебая для кристалів самарію та моносульфіду самарію.

Як випливає з аналізу [8], при утворенні вакансії частота коливань навколишніх атомів змінюється (збільшується чи зменшується) приблизно у два рази. Причому, збільшення частоти ($\omega/\omega_0 > 1$) призводить до збільшення енергії утворення дефекту і, відповідно, до зменшення концентрації вакансій, а зменшення ($\omega/\omega_0 < 1$) – до зменшення енергії утворення дефекту та до збільшення концентрації вакансій. Для оцінки максимальної концентрації вакансій при розрахунку величина ω/ω_0 приймалась рівною 0,25.

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S = k\ln(W), \quad (6)$$

де W – термодинамічна ймовірність.

Для катіонної та аніонної підграток:

$$W_c = \frac{(\sum N_J + \sum n_J)!}{\prod N_J! \cdot \prod n_J!}, \; W_a = \frac{N!}{(N - \sum[D])! \cdot \prod[D]!}, \quad (7)$$

де N – концентрація вузлів у катіонній пігратці, N_J – концентрація йонів самарію у J-му стані, яка, при використанні статистики Больцмана, визначається за формулою:

$$N_J = N_f \frac{(2J+1)\exp(-\varepsilon_J / kT)}{\sum(2J+1)\exp(-\varepsilon_J / kT)}, \quad (8)$$

де ε_J – енергія йонізації f-електрона йона самарію у J-му стані.

Для електронів та дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_c - n)!n!}, \; W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)!p!}, \quad (9)$$

де

$$n = N_c e^{\frac{\mu}{kT}}, \; p = N_V e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}} \quad (10)$$

N_C, N_V – густина станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно, E_g – ширина забороненої зони, μ – хімічний потенціал електронів, який визначали з рівняння електронейтральності:

$$\sum Z[D] + \sum n_J = N_C e^{\frac{\mu}{kT}} - N_V e^{-\frac{E_g + \mu}{kT}}, \quad (11)$$

де n_J – концентрація йонізованих йонів, що перебувають у J-му стані.

Оскільки ширина забороненої зони SmS становить ≈ 2,3 еВ [9], то при досліджуваних температурах концентрація вільних дірок буде незначною і в рівнянні електронейтральності нею можна знехтувати.

Додатково враховувались умови:

$$\left[Sm_S^0\right] + \left[Sm_S^+\right] + \left[V_S^0\right] + \left[V_S^+\right] = X_{Sm}, \quad (12)$$

де X_{Sm} – концентрація надстехіометричних атомів самарію, та [4]:

$$n_J = \frac{N_J}{1 + (2J+1)\exp\left(\frac{-\varepsilon_J + \mu}{kT}\right)}, \quad (13)$$

Енерія утворення вакансій у напівпровіднику розраховувались за формулою [10]:

$$E_V = E_0 - E_Z + E_K + \Delta E_1 + \Delta E_2. \quad (14)$$

Величину E_0 вважали рівною енергії атомізації моносульфіду самарію (E_{at} =9,45 еВ [11]).

E_Z – енергія утворення нових зв'язків між атомами, які оточують вакансію:

$$E_Z = x \cdot \delta_1, \quad (15)$$

де x – кількість нових звязків Sm-Sm (для V_S) чи S-S (для V_{Sm}), δ_1 – енергія одного зв'язку, яка приймається рівною енергії плавлення чистих елементів Sm (0.089 еВ [11]) чи S (0.015 еВ [12]).

E_K у (1) визначає енергію кулонівської взаємодії атомів навколо вакансії:

$$E_K = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0} \cdot \frac{z^*_{A,B} \cdot z^*_{A,B}}{\varepsilon \cdot r}. \quad (16)$$

Тут z* – ефективні заряди атомів [13], ε_0 – електрична стала, ε – статична діелектрична проникність (ε = 18 [4]), r – відстань між атомами одного сорту.

Четвертий та п'ятий доданки у (1) відповідальні за зміну енергії зв'язку між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії (ΔE_1) та між атомами з першої і другої координаційними сферами (ΔE_2). Проте, як було показано у [14], їх внесок у (1) не є суттєвим і ним можна знехтувати.

Розрахунок енергії утворення антиструктурних дефектів виконано з використанням формули:

$$E_{Sm_S(S_{Sm})} = E_0 - x_1 \frac{E_{at,\,Sm(S)}}{x_2}. \quad (17)$$

Тут E_0 , як і у (14), вважається рівною енергії атомізації моносульфіду самарію, x_1 – кількість звязків між найближчими сусідами у SmS, $E_{at,\,Sm\,(S)}$ – енергія атомізації чистих компонентів Sm чи S, x_2 – кількість звязків між найближчими сусідами у структурах, які утворюють чисті компоненти. Таким чином, енергія утворення антиструктурного дефекту приймається рівною різниці між енергією одного звязку моносульфіду самарію та енергією одного звязку окремого компоненту (самарію чи сірки) помножених на координаційне число SmS.

Розраховані за формулами (14) та (17) енергії утворення дефектів становлять: V_{Sm} = 11.59 еВ, V_S = 10.69 еВ, Sm_S = 6,24 еВ, S_{Sm} = 9,31 еВ.

Згідно з літературними даними, вважали що антиструктурний дефект є мілким донором з енергією йонізації E_c-0,045 еВ [4], а вакансія сірки – мілким акцептором з енергією йонізації E_v + (≈0.1) еВ [9].

При виборі енергій йонізаці f-електронів використано результати роботи [1], згідно якої у енергетичній структурі моносульфіду самарію необхідно враховувати основний f-рівень електронів (E_c-0,23 еВ), перший збуджений (E_c-0,19 еВ), та другий збудже-

ний, який кристалічним полем розщеплюється на п'ять окремих рівнів (E_c-0,1164 еВ, E_c-0,1125 еВ, E_c-0,1030 еВ, E_c-0,099 еВ, E_c-0,090 еВ).

Енергії утворення збуджених йонів відраховувались від енергії основного стану f-електронів – E_c-0,23 еВ.

Концентрація надстехіометричних атомів самарію, згідно [15], приймалась рівною $2\cdot10^{20}$ см$^{-3}$.

Зважаючи на те, що область гомогенності моносульфіду самарію лежить на боці надлишку металу, то розрахунок проводився для моделі в якій враховано лише вакансії сірки V_S та антиструктурні атоми самарію Sm_S.

Процедура розрахунку концентрацій дефектів реалізована чисельно у середовищі MAPLE-8. При цьому використано методи випадкових збурень для пошуку мінімуму функції (1) та метод штрафних функцій для врахування додаткової умови (12).

II. Результати розрахунків та їх обговорення

Вже з аналізу розрахованих значень енергій утворення дефектів можна припустити, що концентрація вакансій повинна бути значно меншою, аніж концентрація антиструктурних дефектів, оскільки енергії утворення цих дефектів відрізняються приблизно вдвічі. Прагнучи оцінити максимальну концентрацію вакансій, зміна частоти коливань атомів ω/ω_0 в їх околі була прийнята рівною 0,25. Не зважаючи на це, згідно результату розрахунку представленому на рисунку, концентрація V_S є більш ніж на п'ять порядків нижчою, аніж концентрація Sm_S. Розрахунок зміни частоти коливань атомів в околі антиструктурного дефекту за формулою (5) дає значення $\omega/\omega_0 = 1.13$. Тобто Sm_S практично не змінює частоти коливань навколишніх атомів.

Як це видно з рисунку, концентрація носіїв у матеріалі в області температур (300-500) К визначається йонізованими антиструктурними дефектами Sm_S^+. Причому їх концентрація є майже на порядок величини меншою за концентрацію нейтральних дефектів Sm_S^0. При T > 500 К концентрація вільних носіїв заряду у зоні провідності, окрім антиструктурних дефектів, визначається і електронами йонізованими з f-рівнів атомів самарію.

Варто звернути увагу на те, що в області температур T = (500-1000) К розраховані значення n майже на порядок відрізняються від експериментальних значень. На нашу думку, це пов'язано з тим, що у розглянутій моделі не враховано, наявність другої зони провідності. Проте, навіть за умов її врахування, співвідношення між концентраціями антиструктурних дефектів та вакансіями халькогену, навряд чи суттєво зміниться. Також зауважимо, що концентрація вакансій може змінюватись в залежності від вмісту надлишкових атомів самарію. У даній роботі величину X_{Sm} приймали рівною $2\cdot10^{20}$ см$^{-3}$, оскільки саме така кількість надлишкових атомів металу утворюється при синтезі SmS із шихти стехіометричного складу [3].

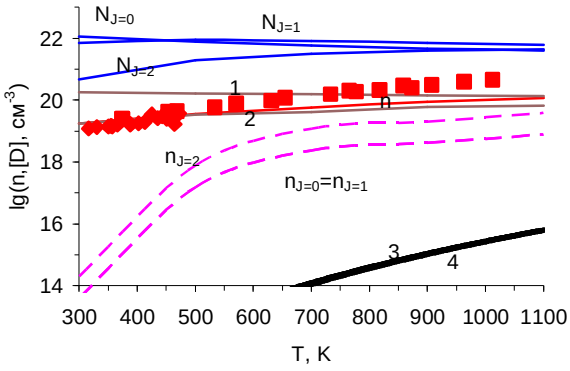

Рисунок. Температурні залежності концентрації електронів (n), йонізованих атомів самарію з різними значеннями J (n_J), концентрації атомів самарію N_J, що перебувають у стані з різним значенням J та точкових дефектів (1 – Sm_S^0, 2 – Sm_S^+, 3 – V_S^0, 4 – V_S^-) для кристалів SmS. Експеримент: ♦– [15], ■ – [16].

Висновки

1. Розраховано енергії утворення антиструктурних дефектів та вакансій металу і халькогену у моно сульфіді самарію. Відповідні значення становлять: V_{Sm} = 11.59 еВ, V_S = 10.69 еВ, Sm_S = 6,24 еВ, S_{Sm} = 9,31 еВ.
2. Використовуючи метод, що базується на мінімізації термодинамічного потенціалу кристала, як функції концентрації дефектів, розраховано температурні залежності концентрацій вакансій сірки, антиструктурних атомів самарію та вільних електронів. При цьому, використано модель енергетичної структури кристалів моносульфіду самарію, у якій крім основного стану f-електронів атомів самарію враховано перший збуджений стан та другий збуджений, який кристалічним полем розщеплюється на пять окремих рівнів.
3. Встановлено, що у температурному інтервалі T = (300–1100) К при концентрації надлишкового самарію $2\cdot10^{20}$ см$^{-3}$ домінуючими точковими дефектами є антиструктурні атоми самарію, концентрація яких значно (>5 порядків) перевищує концентрацію вакансій сірки.

Робота виконується в рамках наукового проекту Державного агентства з питань науки, інновацій та інформатизації України (державний реєстраційний номер 0111U005501).

Автор висловлює вдячність проф. Фреїку Д.М., к.х.н. Горічку І.В. за постановку задачі дослідження та обговорення отриманих результатів.

Шевчук М.О. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

[1] Ю.В. Улашкевич, В.В. Каминский, А.В. Голубков. Особенности инфракрасных спектров отражения полупроводникового Sm S в области гомогенности // *ФТП*, Т. 43, № 3. С. 324-328 (2009).
[2] Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, М.В. Шевчук. Електронні стани та електричні властивості моносульфіду самарію // *ФХТТ*. Т. 12, № 3 с.661-663 (2011).
[3] Сергеева В.М., Е.В. Гончарова, Н.Ф. Картенко, М.А. Демина, И.А. Смирнов, А.И. Андрюшин, Ю.К. Мисюрев. Исследование области гомогенности SmS // *НМ*. Т.13, №12. С.2114-2119 (1972).
[4] В. В. Каминский, Л.Н. Васильев. Концентрационная модель фазовых переходов полупроводник−металл в SmS. // ФТТ. Т.50, №4 (2008).
[5] В. В. Каминский, Н.В. Шаренкова, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьев. Исследование температурной зависимости параметра кристаллической решетки SmS.// *ФТТ*. Т.47, № 2. С. 217-219 (2005).
[6] В.В. Прокопів, П.М. Фочук, І.В. Горічок, Є.В. Вержак. Опис процесів дефектоутворення у бездомішкових кристалах кадмій телуриду методом термодинамічних потенціалів // *ФХТТ*. Т. 8. № 2. С. 380-387 (2007).
[7] В.В.Светухин, С.В.Булярский, Д.В.Санчищин. Термодинамика взаимодействия примесных атомов с системой квантовых точек // *Письма в ЖТФ*. Т.30, № 6. С. 9-15 (2004).
[8] Ф. Крегер. *Химия несовершенных кристаллов*, М.: Мир, (1972).
[9] А.В.Голубков, Е.В.Гончаров, В.А.Капустин, М.В.Романова, И.А.Смирнов. Уточнение модели электропереноса в полупроводниковой фазе SmS // *ФТТ*. Т.22, №12. С.3561-3567 (1980).
[10] В.Д, Вернер Д.К. Ничуговский. Энергия образования вакансий атомов металлов в арсениде галлия и в антимониде индия // *ФТТ*, Т.15, С. 2012–2013 (1973).
[11] С.П. Гордненко, Б. В. Феночка, Г. Ш. Виксман. *Термодинамика соединения лантаноидов: Справочник*. К: Наук. думка, 376 с. (1979).
[12] И.Л. Кнунянц *Химическая энциклопедия. В пяти томах*. М. Советская энциклопедия, (1988).
[13] С.С. Бацанов. *Структурная химия. Факты и зависимости*. М: Диалог-МГУ, 292 с. (2000).
[14] В.В. Прокопів, І.В. Горічок Л.Д. Юрчишин. Енергії утворення моновакансій у кристалах A^3B^5 та A^4B^6 // *ФХТТ*. Т. 11, № 4 С.849-852 (2010).
[15] В. В. Каминский, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьев. Механизм возникновения электродвижущей силы при нагревании монокристаллов SmS // *ФТТ*. Т. 43, № 6. С.997-999 (2001).
[16] А.В.Голубков, Е.В.Гончаров, В.П.Жузе, И.Г. Манойл. О механизме явлений переноса в сульфиде самария //*ФТТ*. Т9. С. 2430-2436. (1965).

M.O. Shevchuk

Thermodynamics of Points Defects of Samarium Monosulfide

Physic-chemical Institute
Department of Physics and Chemistry of Solid State
at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e- mail: freik@pu.if.ua

Definitely energies of formation of the samarium and sulphur monovacancies and antistructural defects in the SmS. By minimization of thermodynamics potential to the crystal, as functions of concentration of defects, the concentrations equilibrium of vacancies are calculated. It is set that in the temperature interval of T = 300-1100 K antistructural atoms are dominant defects in the SmS.