

Д.М.Фреїк, І.В.Горічок, М.О.Шевчук

## ТЕРМОДИНАМІКА ВЛАСНИХ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ І ОБЛАСТЬ ГОМОГЕННОСТІ МОНОСУЛЬФІДУ САМАРІЮ

Проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів і вільних носіїв заряду у металічній та напівпровідниковій фазі монокристалічного моноссульфіду самарію, що знаходиться у рівновазі з парою металу. Визначено температурну залежність лінії солідусу з боку надлишку металу та встановлено переважаючий тип дефектів на межі області гомогенності сполуки.

*ВСТУП.* Моноссульфід самарію кристалізується з надлишком металу в межах  $\approx 50.0\text{--}54.0\%$  ат. Sm [1]. Домінуючими точковими дефектами кристалічної ґратки вважаються антиструктурні атоми самарію [2, 3], які створюють у забороненій зоні кристала донорні енергетичні рівні. Вакансії сульфуру є акцепторами, що компенсують донорну електричну дію антиструктурних дефектів [4, 5]. Проте кількісному розрахунку концентрації точкових дефектів у залежності від технологічних умов отримання кристалів присвячено мало робіт. Поза увагою залишаються також питання визначення меж області гомогенності сполуки [2–6].

Метою даної роботи є визначення типу та концентрації точкових дефектів у кристалах SmS, що знаходяться у рівновазі з парою металу на межі області гомогенності та розрахунок температурної залежності лінії солідусу з боку надлишку металу.

*ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА.* Концентрації нейтральних точкових дефектів у кристалі при його термодинамічній рівновазі з парою можна визначити з рівнянь рівності хімічних потенціалів компонентів у парі  $\mu_i^g$  та кристалі  $\mu_i^s$  [7]. За умови, що при надлишку самарію основними дефектами можуть бути вакансії сульфуру або антиструктурні атоми самарію, отримаємо:

$$-\mu_{V_S^o}^s = \mu_S^g, \quad \mu_{Sm_s^o}^s = \mu_{Sm}^g - \mu_S^g. \quad (1)$$

Для моноатомної пари самарію та сірки над SmS [8] хімічний потенціал визначатиметься за формулою [9]:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0, \quad (2)$$

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi mkT)^{3/2})), \quad (3)$$

$m$  — маса атома.

Тиск пари самарію  $P_{Sm}$  на межі області гомогенності SmS вважатимемо приблизно рівним тиску пари самарію над чистим Sm. Таке наближення хоч і не є точним, але задовільно виконується для багатьох напівпровідникових кристалів [10]. Розрахована на основі термодинамічних даних, представлених у роботі [11], та описаного методу у роботі [7] температурна залежність  $P_{Sm}$  задається рівнянням

$$\lg(P_{Sm, \text{атм}}) = -\frac{8705}{T} + 3.74, \quad (4)$$

що задовольняє двом експериментальним значенням тиску пари самарію при  $T = 1072\text{ K}$  ( $P = 4.18\text{ Па}$ ) і  $T = 1108\text{ K}$  ( $P = 7.7\text{ Па}$ ) [8, 11].

Хімічний потенціал дефекту може бути визначений шляхом диференціювання енергії Гіббса кристала по концентрації дефектів. Енергію Гіббса можна представити у вигляді:

$$G = G_0 + G_{el} + (E_{V_S^o} + F_{vib, V_S^o})[V_S^o] + (E_{Sm_s^o} + F_{vib, Sm_s^o})[Sm_s^o] - TS, \quad (5)$$

де  $G_0$  — енергія Гіббса, що не залежить від наявності дефектів;  $G_{el}$  — енергія Гіббса електронної підсистеми, що не залежить від концентрації нейтральних дефектів;  $E$  — енергія утворення точкового дефекту (вакансії чи антиструктурного атома);  $F_{vib}$  — вільна коливна енергія дефекту;  $[D]$  — концентрації дефекту  $D$ ;  $S$  — конфігураційна ентропія аніонної підґратки, що чисельно рівна:

$$S = k \cdot$$

$$\cdot \ln \frac{N!}{(N - [V_S^o] - [V_S^-] - [Sm_S^o] - [Sm_S^+])! \cdot [V_S^o]! \cdot [V_S^-]! \cdot [Sm_S^o]! \cdot [Sm_S^+]!}, \quad (6)$$

де  $N$  — концентрація вузлів у аніонній підґратці.

Здійснюючи диференціювання та використовуючи формулу Стірлінґа для спрощення виразів з факторіалом, а також припускаючи, що концентрація дефектів значно менша  $N$ , для нейтральних дефектів отримаємо:

$$\mu_{V_{Sm}}^s = E_{V_S^o} + F_{vib, V_S^o} - kT \ln\left(\frac{N}{[V_S^o]}\right); \quad (7)$$

$$\mu_{Sm_S^o}^s = E_{Sm_S^o} + F_{vib, Sm_S^o} - kT \ln\left(\frac{N}{[Sm_S^o]}\right). \quad (8)$$

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні вакансії [12]:

$$F_{vib} = - \left\{ 3kT \ln\left(\frac{T\theta}{T}\right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \quad (9)$$

а при утворенні антиструктурного дефекту:

$$F_{vib} = x \cdot 3kT \ln\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right), \quad (10)$$

$x$  — кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з  $\omega_0$  на  $\omega$ .

Зміну частот коливань атомів біля антиструктурного дефекту  $SmS$  визначали із виразу [13]:

$$\left(\frac{\omega}{\omega_0}\right) = \frac{T_{Sm}\theta_{SmS}}{T_{SmS}\theta_{Sm}}, \quad (11)$$

тут  $T_{Sm}$ ,  $T_{SmS}$  — температури плавлення,  $\theta_{Sm}$ ,  $\theta_{SmS}$  — температури Дебая для кристалів самарію та моноссульфіду самарію. Для вакансії сульфору величина  $\omega/\omega_0$  вважалась варіаційним параметром.

Використовуючи формули (1), (2), (7), (8), отримуємо вирази для знаходження концентрацій нейтральних точкових дефектів:

$$[V_S^o] = N_J \cdot \frac{P_{Sm}}{K} \cdot \exp\left(-\frac{\mu_{S,0}^g}{kT}\right) \cdot \exp\left(-E_{V_S^o} + \left(-\frac{E_{V_S^o} + E_{vib, V_S^o}}{kT}\right)\right); \quad (12)$$

$$[Sm_S^o] = N_J \cdot \frac{(P_{Sm})^2}{K} \cdot \exp\left(\frac{\mu_{Sm,0}^g - \mu_{S,0}^g}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E_{Sm_S^o} + F_{vib, Sm_S^o}}{kT}\right). \quad (13)$$

При виведенні рівнянь (12), (13) тиск пари

сірки виразили через тиск пари самарію, використовуючи константу рівноваги реакції  $SmS(s) \leftrightarrow Sm(g) + S(g)$ ,  $K = P_{Sm}P_S$ . Температурна залежність константи розрахована на основі термодинамічних даних, представлених у роботі [11] та методу, описаного у роботі [14], задається рівнянням:

$$\lg(K_p(T), \text{атм}^2) = -\frac{47703}{T} + 14.096 - 0.159 \ln T. \quad (14)$$

Для визначення концентрацій іонізованих дефектів використано співвідношення

$$\frac{[D^0]}{[D^z]} = \exp\left(\frac{Z}{|Z|} \frac{\epsilon_1 - \mu}{kT}\right), \quad (15)$$

де  $Z$  — заряд дефекту;  $\epsilon_1$  — енергія іонізації дефекту.

Тоді для однократно іонізованих дефектів:

$$[V_S^-] = [V_S^0] \exp\left(-\frac{\epsilon_1 - \mu}{kT}\right),$$

$$[Sm_S^+] = [Sm_S^0] \exp\left(-\frac{\epsilon_1 - \mu}{kT}\right). \quad (16)$$

Хімічний потенціал електронів визначали з рівняння електронейтральності:

$$[Sm_S^+] - [V_S^-] + \sum n_j = n_s + n_d - p, \quad (17)$$

де  $n_j$  — концентрація іонів  $Sm$  з іонізованим  $f$ -електроном, що перебував у  $J$ -му стані;  $n_s$ ,  $n_d$  — концентрація електронів у  $s$ - та  $d$ -зоні провідності;  $p$  — концентрація дірок у валентній зоні.

Концентрації  $n_j$  визначаються за формулою:

$$n_j = \frac{N_J}{1 + (2J+1)\exp\left(\frac{-\epsilon_J + \mu}{kT}\right)}, \quad (18)$$

$N_J$  — концентрація іонів самарію у  $J$ -му стані, яка, при використанні статистики Больцмана, розраховується згідно з [3]:

$$N_J = N_f \frac{(2J+1) \exp(-\epsilon_J/kT)}{\sum (2J+1) \exp(-\epsilon_J/kT)}, \quad (19)$$

де  $\epsilon_J$  — енергія іонізації  $f$ -електрона іона самарію у  $J$ -му стані.

Концентрація електронів у  $s$ - та  $d$ -зоні провідності і концентрація дірок у валентній зоні можуть бути визначені із співвідношень:

$$n_s = \left(\frac{2\pi m_s^* kT}{h^2}\right)^{3/2} a e^{-\frac{\mu}{kT}};$$

$$n_d = \left( \frac{2\pi m_d^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{\frac{\mu - \Delta E_C}{kT}} ;$$

$$p = \left( \frac{2\pi m_h^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{-\frac{E_g + \mu}{kT}} , \quad (20)$$

де коефіцієнти  $a$  та  $b$  — поправки, що враховують ступінь виродження носіїв і вираховуються чисельно при апроксимації інтеграла Фермі;  $\mu$  — хімічний потенціал електронів;  $m_s^*$ ,  $m_d^*$  — ефективні маси електронів у  $s$  та  $d$ -зонах відповідно;  $\Delta E_C$  — відстань між  $s$  та  $d$ -зонами;  $E_g$  — ширина забороненої зони ( $\approx 2.3$  еВ [4]).

Для врахування залежності ефективної маси від концентрації електронів у  $d$ -зоні провідності визначену у роботі [15] залежність  $m(n)$  апроксимовано функцією

$$\frac{m_d^*}{m_0} = \alpha n_d^\beta = 0.2459 \cdot 10^{-4} \cdot n_d^{1/3} . \quad (21)$$

Використовуючи вираз (21), можна отримати рівняння:

$$n_d = N_{c,d} a e^{\frac{\mu - \Delta E_C}{kT}} , \quad (22)$$

де 
$$N_{c,d} = a N_{c,d(0)}^2 \alpha^3 e^{\frac{\mu - \Delta E_C}{kT}} ,$$

$$N_{c,d(0)} = \left( \frac{2\pi m_0 kT}{h^2} \right)^{3/2} .$$

Систему рівнянь (16), (17) для розрахунку концентрацій точкових дефектів і вільних носіїв заряду при заданих температурі та тиску пари компонентів розв'язували чисельно у середовищі MAPLE 9.5. Енергії утворення дефектів взяті з роботи [16] ( $V_{Sm} = 11.59$  еВ,  $Sm_S = 6.24$  еВ).

Антиструктурний дефект, згідно з літературними даними, вважали дрібним донором з енергією іонізації  $E_c = -0.045$  еВ [3], а вакансію сульфур — дрібним акцептором з енергією іонізації  $E_v = +(\approx 0.1)$  еВ [4].

При виборі енергій іонізації  $f$ -електронів використано результати роботи [2], згідно з якими в енергетичній структурі моносольфіду самарію необхідно враховувати основний  $f$ -рівень електронів ( $E_c = -0.23$  еВ), перший збуджений ( $E_c = -0.19$  еВ) та другий збуджений, який кристалічним полем розщеплюється на п'ять окремих рівнів:  $E_c = -0.1164, -0.1125, -0.1030, -0.099, -0.090$  еВ.

**ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТИВ.** Результати проведених розрахунків концентрації електронів, іонів самарію  $N_J$  і точкових дефектів у кристалах SmS у залежності від температури при максимальному тиску пари самарію представлено на рис. 1. Зростання концентрації електронів із підвищенням температури відбуває-

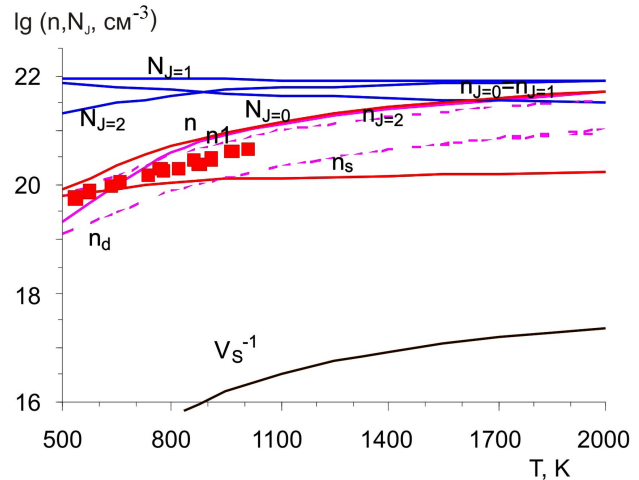


Рис. 1. Залежності концентрації електронів ( $n$  — повна концентрація;  $n_s$ ,  $n_d$  — концентрація електронів у  $s$ - та  $d$ -зонах відповідно) атомів самарію  $N_J$ , іонізованих атомів самарію ( $n_J$ ) та однократно іонізованих вакансій сульфур  $[V_S^-]$  у SmS при максимальному тиску пари самарію. Суцільні і штрихові лінії — розрахунок; — експеримент [6].

ться за рахунок іонізації  $f$ -електронів атомів самарію. Концентрація електронів у  $d$ -зоні провідності для температур  $T > 900$  К є значно вищою, ніж у  $s$ -зоні. Концентрація ж дефектів при цьому є незначною і практично не впливає на концентрацію вільних електронів (рис. 1). Переважаючим типом дефектів є однократно іонізовані вакансії сульфур, а концентрація антиструктурних — на два порядки нижчою. Варто зазначити, що хоча енергії утворення вакансій сульфур є значно вищими, ніж антиструктурних дефектів, переважання концентрації перших над другими зумовлено ефектом самокомпенсації. Тобто енергетичні рівні вакансій сульфур є пастками для електронів, кожен з яких, опускаючись із зони провідності на рівень  $E_v = +0.1$  еВ, приводить до збільшення за модулем енергії кристалу на величину  $\approx 2.3$  еВ.

Зауважимо, що результати, представлені на рис. 1, отримано в наближенні  $\omega/\omega_0 = 1$ , тобто

частота коливань атомів біля вакансії не змінюється. Зрозуміло, що таке припущення є малоймовірне, і тут важливим є інший результат. За температур  $T > 1000$  К концентрація електронів  $n \approx 10^{21} \text{ см}^{-3}$ , що перевищує критичну концентрацію  $n_c$ , при якій відбувається ізоморфний фазовий перехід напівпровідник—метал. Такий перехід є наслідком екранування вільними електронами електричного поля домішкових центрів, у результаті чого всі дефекти і  $f$ -електрони атомів самарію стають повністю іонізованими [17].

Значення  $n_c$  може бути приблизно оцінене із співвідношення [17]:

$$n_c^{1/3} a_B = 0.25, \quad (23)$$

де  $a_B$  — борівський радіус, який чисельно рівний:

$$a_B = \frac{\epsilon_\infty h^2}{m^* e^2}, \quad (24)$$

тут  $\epsilon_\infty$  — діелектрична проникність ( $\epsilon_\infty = 18$  [3]);  $m^*$  — ефективна маса електрона. При  $m^* = m_0$  критична концентрація становить  $\approx 10^{20} \text{ см}^{-3}$ .

У металічній фазі концентрації точкових дефектів неможливо розрахувати за представленою вище схемою через відсутність нейтральних вакансій та антиструктурних дефектів. У цьому випадку необхідно розв'язати систему двох рівнянь:

$$-\mu_{V_S^-} = \mu_S^g; \quad \mu_{Sm_S^+} = \mu_{Sm}^g - \mu_S^g, \quad (25)$$

де хімічний потенціал газу задається рівнянням (2), а хімічний потенціал дефекту визначається шляхом диференціювання виразу (5), в якому

$$G_{el} = (n_s + n_d)\mu. \quad (26)$$

Хімічний потенціал електронів визначали з рівняння електронейтральності:

$$Z_{V_S^-} [V_S^-] + Z_{Sm_S^+} [Sm_S^+] + N = n_s + n_d, \quad (27)$$

при цьому вважали, що концентрація дірок значно менша за концентрацію електронів та точкових дефектів.

Розрахована за такою моделлю концентрація вакансій сульфурі при фіксованій температурі на порядок більша у порівнянні з моделлю, яка не враховує повної іонізації дефектів та  $f$ -електронів. Це зумовлено зростанням ефекту самокомпенсації у металічній фазі, оскільки концентрація електронів при переході напівпровідник—метал зростає до величини  $> 10^{22} \text{ см}^{-3}$ .

Близьке до експериментального значення ширини області гомогенності SmS ( $\approx 54$  % ат. [1]) отримано при використанні для вакансії сульфурі числового значення зміни частоти коливань  $\omega/\omega_0 \approx 0.7$ . Дана величина є цілком прийнятною для такого типу дефектів [18].

Розрахована лінія солідусу моносольфіду самарію з боку надлишку металу носить ретроградний характер, а її температурна залежність передбачає максимум розчинності самарію при температурах  $T \approx 1700$  К (рис. 2). Тобто саме за такої температури можна отримувати кристали, максимально насичені металом.

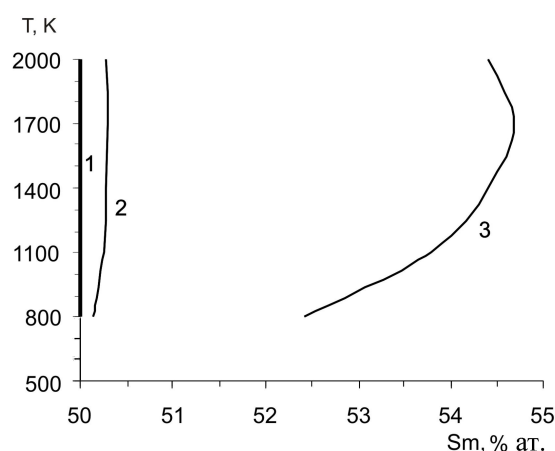


Рис. 2. Температурна залежність лінії солідусу моносольфіду самарію з боку надлишку металу за умови зміни частоти коливань атомів біля вакансії сульфурі  $\omega/\omega_0$ : 1 — 1.0; 2 — 0.8; 3 — 0.7.

**ВИСНОВКИ.** Представлено теоретичні основи розрахунків концентрації точкових дефектів у нестехіометричному SmS. Переважаючим типом власних точкових дефектів у кристалах моносольфіду самарію, максимально насичених металом в інтервалі температур  $T = (1000—2000)$  К, є однократно іонізовані вакансії сульфурі  $V_S^-$ . При надлишку металу лінія солідусу моносольфіду самарію носить ретроградний характер, а максимальна ширина області гомогенності знаходиться при температурі  $T \approx 1700$  К.

**РЕЗЮМЕ.** Проведен расчет концентраций точечных дефектов и свободных носителей заряда в металлической и полупроводниковой фазе монокристаллического моносольфида самария, находящегося в равновесии с паром металла. Определена температурная

зависимость линии солидуса со стороны избытка металла и установлен преобладающий тип дефектов на границе области гомогенности соединения.

**SUMMARY.** The calculation of the concentration of point defects and free charge carriers in metallic and semiconductor single-crystal phase samarium monosulfide, which is in equilibrium with a pair of metal. The temperature dependence of the solidus line of the excess metal and found predominant type of defects on the edge of the homogeneity compounds.

#### ЛІТЕРАТУРА

1. *Сергеева В.М., Гончарова Е.В., Картенко Н.Ф. и др.* // Неорган. материалы. -1972. -**13**, № 12. -С. 2114–2119.
2. *Улашкевич Ю.В., Каминский В.В., Голубков А.В.* // Физика и техника полупроводников. -2009. -**43**, № 3. -С. 324–328.
3. *Каминский В.В., Васильев Л.Н.* // Физика тв. тела. -2008. -**50**, № 4. -С. 685–688.
4. *Голубков А.В., Гончаров Е.В., Капустин В.А. и др.* // Там же. -1980. -**22**, № 12. -С. 3561–3567.
5. *Васильев Л.Н., Каминский В.В.* // Там же. -1994. -**36**, № 4. -С. 1172–1175.
6. *Каминский В.В., Голубков А.В., Васильев Л.Н.* // Там же. -2002. -**44**, № 8. -С. 1501–1505.

7. *Медведев С.А.* Физика и химия соединений  $A^{II}B^{VI}$ . -М.: Мир, 1970.
8. *Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Виксман Г.Ш.* Термодинамика соединений лантаноидов: справочник. -Киев: Наук. думка, 1979.
9. *Румер Ю.Б.* Термодинамика, статистическая физики и кинетика. -М.: Наука, 1972.
10. *Зломанов В.П., Новоселова А.В.* Р-Т-х-диаграммы состояния системы металл—халькоген. -М.: Наука, 1987.
11. *Кнунянц И.Л.* Химическая энциклопедия. В пяти томах. -М.: Совет. энциклопедия, 1988.
12. *Prokory V.V., Fochuk P.M., Gorichok I.V., Vergak E.V.* // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. -2009. -**12**, № 13. -P. 412–416.
13. *Светухин В.В., Булярский С.В., Санчицин Д.В.* // Письма в Журн. теорет. физики. -2004. -**30**, № 6. -С. 9–15.
14. *Захаров И.В., Никитаев А.Т., Простов В.Н., Пурмаль А.П.* Химическая термодинамика (задачи, примеры, задания). Учебное пособие / Под ред. В.Н.Простова. -М.: МФТИ, 2000.
15. *Фрейх Д.М., Горічок І.В., Шевчук М.О.* // Фізика і хімія тв. тіла. -2012. -**13**, № 1. -С. 27–29.
16. *Шевчук М.О.* // Там же. -2011. -**12**, № 4. -С. 970–973.
17. *Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П. и др.* Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. -Ленинград: Наука, 1973.
18. *Креггер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. -М.: Мир, 1969.

Прикарпатський національний університет  
ім. Василя Стефаника

Надійшла 23.04.2012