

М.О. Шевчук

Дефектна підсистема і кристалохімічні моделі дефектоутворення у кристалах самарій сульфід (SmS)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для можливих моделей дефектної підсистеми нестехіометричного самарій сульфід. Розраховано залежності холлівської концентрації носіїв струму та концентрації домінуючих точкових дефектів кристалів SmS від вмісту надстехіометричного самарію.

Ключові слова: кристалоквазіхімія, точкові дефекти, самарій сульфід, антиструктурний дефект.

M.O. Shevchuk

Defect Subsystem and Crystal-Chemical Models of Defect Formation in Samarium Sulphide Crystals (SmS)

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

Crystal formulae for possible models of the defect subsystem of nonstoichiometric samarium sulphide are offered. Dependences of Hall concentration of current carriers and the concentration of the dominant point defects of SmS crystals on superstoichiometric samarium content are calculated.

Key words: crystal-quasichemistry, point defects, samarium sulphide, antisite defect.

Стаття поступила до редакції 11.03.2011; прийнята до друку 20.04.2011.

Вступ

На сьогодні увагу дослідників привертають сполуки на основі рідкісноземельних первнів (РЗП) у зв'язку із їхніми особливими фізико-хімічними властивостями, перспективою технічних використань у мікроелектроніці, радіотехніці, термоелектричних перетворювачах енергії, отриманні низьких температур [1].

Не дивлячись на широкий спектр робіт, присвячених дослідженню фізико-хімічних властивостей халькогенідів РЗП і, зокрема, Самарій моносульфід (SmS) [1-6], проблеми, що пов'язані з природою і зарядовим станом власних точкових дефектів, залишаються до кінця нерозв'язаними. Завданням даної роботи є з'ясування поведінки надлишкового самарію і його впливи на процеси дефектоутворення.

I. Фізико-хімічні властивості

Самарій моносульфід (SmS) – рідкісноземельний напівпровідник n-типу провідності, який

кристалізується у структуру типу NaCl зі сталою ґратки $a = 0,597$ нм [2]. Встановлено [4, 5], що SmS представляє собою односторонню фазу змінного складу протяжністю (50–54) ат. % Sm. Період кристалічної ґратки самарій сульфід змінюється незначно [2, 6]. Коефіцієнт Холла, електропровідність, термо-е.р.с. і теплопровідність кристалічної ґратки різко змінюються в залежності від складу в інтервалі (50,0-50,5) ат. % Sm і плавно в ділянці (50,5–54,0) ат. % Sm. При цьому в межах ділянки гомогенності сполуки зі збільшенням вмісту самарію холлівська концентрація носіїв струму (рис. 1 – крива 1) і питома електропровідність (рис. 1 – крива 2) зростають, а значення коефіцієнта термо-е.р.с. зменшується (рис. 1 – крива 3) [1, 5]. Крім того, в межах ділянки гомогенності властивості SmS змінюються від напівпровідникових до напівметалічних.

Для стехіометричного SmS, як правило, спостерігається включення фази Sm₃S₄ [3]. З цього витікає, що в об'ємі зразка SmS повинні знаходитися надлишкові йони самарію. Оскільки SmS має ділянку гомогенності на боці надлишку Sm, тому для визначення місця розміщення

надстехіометричного Самарію необхідно розглядати його властивості в межах ділянки гомогенності.

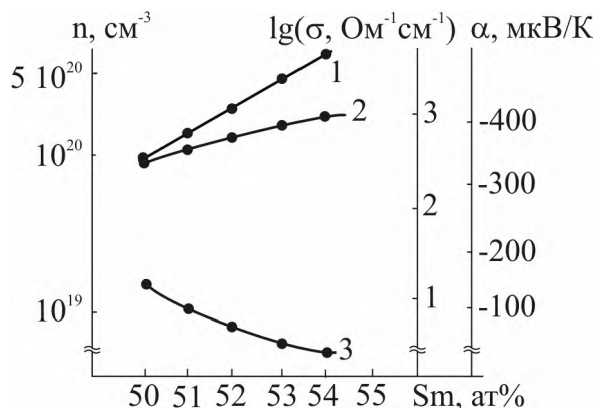


Рис. 1. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n – 1), питомої електропровідності (σ – 2) і термо-е.р.с. (α – 3) SmS від вмісту Самарію [1, 5].

II. Моделі точкових дефектів

Автори [1, 7] стверджують, що двовалентний стан Самарію Sm^{2+} у кристалічній структурі SmS вдається трансформувати у трьохвалентний ($\text{Sm}^{2+} \leftrightarrow \text{Sm}^{3+} + e^-$), тобто він має змішану валентність. Про це, зокрема, свідчать залежності магнітної сприйнятливості Sm від температури [1]. Нагадаємо, що у вільному стані атом Самарію характеризується незаповненим 4f-рівнем і повністю заповненими 5d- і 6s-електронними станами Sm ($4f^6 5d^{10} 6s^2$). Враховуючи відносну енергетичну близькість 4f- і 5d-орбіталей та незначну енергію їх йонізації ($\sim 0,18$ eV), автори [8] прийшли до висновків про можливий перехід 4f-електронів у зону провідності кристалу та їх основну участь у транспортних явищах.

З іншого боку, з врахуванням того, що самарій знаходиться, як правило, у двовалентному стані, в роботах [1, 5, 6] зроблено кілька припущень щодо розміщення надстехіометричного Самарію у кристалічній ґратці сполуки:

- **модель (1):** надлишок Самарію вкорінюється у міжвузля кристалічної ґратки;
- **модель (2):** надлишкові атоми Самарію добудовують катйонну підґратку з утворенням вакансій у підґратці сульфору;
- **модель (3):** надлишкові атоми Самарію розміщуються в анійонній підґратці, частина вакансій залишається незаповненою.

На рис. 2 представлені значення експериментальної і розрахованої густини в залежності від складу у випадку трьох моделей кристалохемічної будови SmS [6]. Модель (1) не відповідає експериментальній залежності, при чому утворення міжвузлових атомів призводило б до суттєвого збільшення параметра ґратки, що не спостерігається [2, 6]. Модель (2) застосована лише для малих концентрацій надлишкового Самарію. Лише модель (3) задовольняє експериментальним даним на всьому діяпазоні концентрацій. При цьому частина вакансій залишається незаповненою (рис. 3). Таким чином, автори роботи [6] роблять висновок про те, що надстехіометричний Самарій займає як катйонні, так і анійонні позиції (утворення антиструктурного дефекту).

Враховуючи вище відзначене, а також необхідність погодження теоретичних даних із експериментом, нами запропоновано наступні кристалохемічні механізми дефектоутворення у кристалах SmS при надлишку Самарію:

- **Механізм А:** за умови надлишку Самарію у межах ділянки гомогенності деяка його частина ($1-m$) у розрахунку на один моль заміщає катйонні позиції у двозарядному стані Sm^{2+} ($4f^6 5d^{10} 6s^2$), які у кристалічній ґратці є електрично

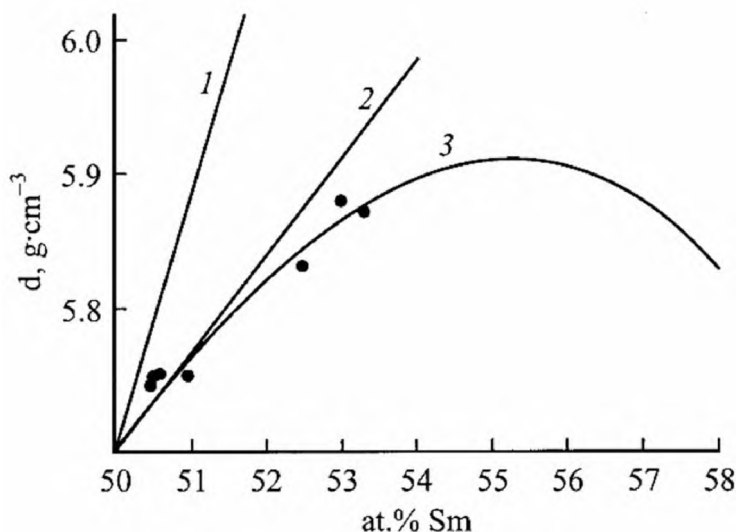


Рис. 2. Залежність густини кристалів SmS від складу. Точки – експеримент; криві – розрахунок для моделей: 1 – (1); 2 – (2); 3 – (3) [6].

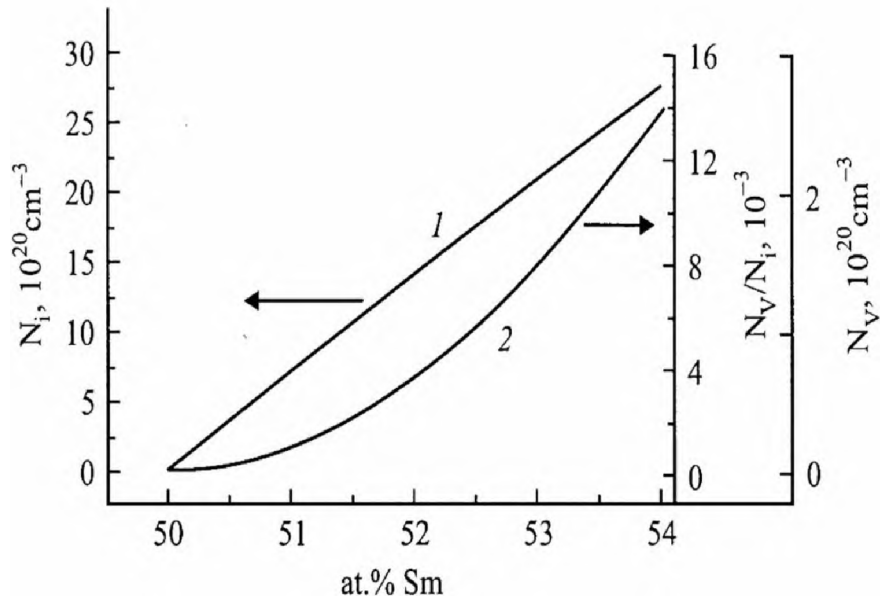
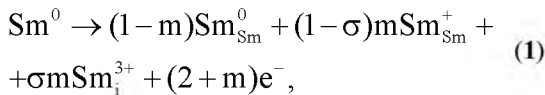


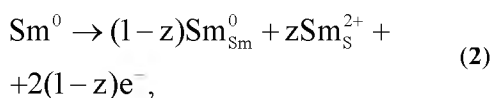
Рис. 3. Залежність концентрацій надлишкового Самарію (крива 1) і вакансій Сульфуру (крива 2) в SmS від ступеня відхилення від стехіометрії [6].

нейтральними Sm_{Sm}^0 . Інша m частина Самарію є електрично активною у трикратно йонізованому стані $Sm^{3+}(4f^3 5d^{10} 6s^2)$, при цьому одні із них $(1-\sigma)m$ займають катйонні місця і є однократно йонізованими донорами Sm_{Sm}^{1+} , решта σm частина – тризарядні йони Sm_1^{3+} – знаходяться в міжвузлях у тетраедричному оточенні йонів Сульфуру. Це є досить ймовірним, так як йонний радіус Sm^{3+} (0,147 нм) є меншим за йонний радіус Sm^{2+} (0,165 нм) та атомний радіус Самарію (0,180 нм) [9]. Таким чином, Самарій у кристалічній ґратці SmS може розміщуватися у трьох наступних позиціях:



де m – величина диспропорціонування зарядового стану надлишкового Самарію;
 σ – частка міжвузлового Самарію.

• **Механізм В:** утворення антиструктурного дефекту та катйонних і аніонних вакансій. Частина надлишкового Самарію $(1-z)$ займає катйонні позиції, які є електрично нейтральними Sm_{Sm}^0 , а решта z – аніонні позиції, у результаті чого утворюються антиструктурні дефекти, які знаходяться у двозарядному стані Sm_S^{2+} . Таке диспропорціонування можна описати за допомогою наступної схеми:



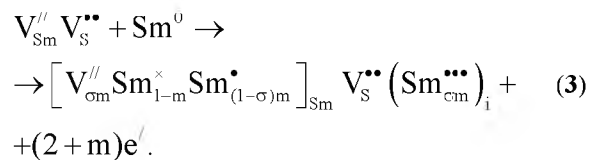
де z – частка надстехіометричного Самарію, який займає антиструктурні позиції Sm_S .

III. Кристалоквазіхімічна аналіза дефектної підсистеми

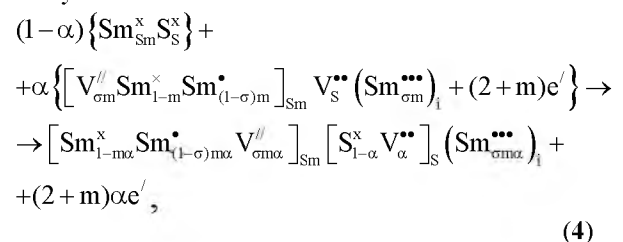
В основі кристалоквазіхімічної аналізи лежить суперпозиція відповідного легуючого кластера і кристалохімічної формули сполуки [10]. Кристалоквазіхімічний кластер формується на основі антиструктури, яка для SmS має вигляд $V_{Sm}^{//} V_S^{**}$. Тут $V_{Sm}^{//}$, V_S^{**} – вакансії Sm і S відповідно, „//”, „**” – негативний та позитивний заряди відповідно.

Використовуючи метод кристалоквазіхімії та припущення щодо моделей дефектоутворення, методом кристалоквазіхімії опишемо дефектну підсистему n -SmS:

• **Механізм А.** Кристалоквазіхімічний кластер n -SmS (надлишок Самарію у межах ділянки гомогенності) з урахуванням утворення міжвузлового Самарію та диспропорціонування зарядового стану надлишкового компонента буде представлений як:



Тоді кристалоквазіхімічна формула буде наступною:



де α – відхилення від стехіометричного складу в основній матриці на боці Самарію;

e' – електрон;

„x” – нейтральний заряд.

Запропонований механізм дефектоутворення, а також кристалоквазіхімічна формула (4) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполучі (α).

Рівняння електронейтральності для випадку (4) матиме вигляд:

$$n + q_{V_{Sm}''} [V_{Sm}'''] = p + q_{V_S''} [V_S'''] + q_{Sm_{Sm}^{\bullet}} [Sm_{Sm}^{\bullet}] + q_{Sm_i^{\bullet}} [Sm_i^{\bullet}], \quad (5)$$

де $n = A\alpha(2 + m)$;

$$[V_{Sm}'''] = A\sigma m\alpha;$$

$$[V_S'''] = A\alpha;$$

$$[Sm_{Sm}^{\bullet}] = A(1 - \sigma)m\alpha;$$

$$[Sm_i^{\bullet}] = A\sigma m\alpha;$$

$$q_{Sm_{Sm}^{\bullet}} = 1;$$

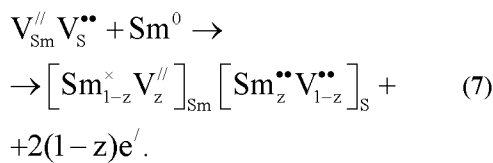
$$q_{V_{Sm}''} = q_{V_S''} = 2;$$

$$q_{Sm_i^{\bullet}} = 3.$$

Тоді холлівська концентрація $n_H = |n - p|$, згідно (4), буде дорівнювати:

$$n_H = A\alpha(2 + m). \quad (6)$$

• **Механізм В.** Кристалоквазіхімічний кластер n-SmS з урахуванням утворення антиструктурного дефекту та катйонних і аніонних вакансій буде представлений так:



Кристалоквазіхімічна формула має вигляд:

$$(1 - \alpha) \{ Sm_{Sm}^x S_S^x \} + \alpha \left\{ [Sm_{1-z}^x V_z''']_{Sm} [Sm_z'' V_{1-z}''']_S + 2(1-z)e' \right\} \rightarrow [Sm_{1-z\alpha}^x V_{z\alpha}''']_{Sm} [Sm_{z\alpha}'' S_{1-\alpha}'' V_{(1-z)\alpha}''']_S + 2\alpha(1-z)e', \quad (8)$$

а рівняння електронейтральності, згідно (8), матиме вигляд:

$$n + q_{V_{Sm}''} [V_{Sm}'''] = q_{Sm_S''} [Sm_S'''] + q_{V_S''} [V_S'''], \quad (9)$$

де $n = 2A\alpha(1 - z)$;

$$[V_{Sm}'''] = Az\alpha;$$

$$[V_S'''] = A(1 - z)\alpha;$$

$$[Sm_S'''] = Az\alpha;$$

$$q_{V_{Sm}''} = q_{V_S''} = q_{Sm_S''} = 2.$$

Тоді холлівська концентрація, згідно (8), буде дорівнювати:

$$n_H = 2A\alpha(1 - z). \quad (10)$$

IV. Результати та обговорення

Деякі з результатів розрахунку концентрації точкових дефектів (N), вільних носіїв (n, p) та холлівської концентрації (n_H) для різних моделей дефектів нестехіометричного Самарій сульфиду приведено на рис. 4–9.

З рис. 4 видно, що за умови реалізації моделі А має місце зростання концентрації як основних точкових дефектів: йонізованих атомів Самарію Sm_{Sm}^{1+} , Sm_i^{3+} та вакансій у катйонній V_{Sm}^{2-} і аніонній V_S^{2+} підгратках (рис. 4 – криві 2, 3, 4), так і холлівської концентрації n_H (рис. 4 – крива 1) зі збільшенням надстехіометричного Самарію. Зауважимо, що зростання величини йонізованих атомів Sm^{3+} (m) у кристалічній структурі SmS веде, що є природньо, до зростання концентрації електронів (рис. 5), проте таке зростання незначне. Це добре ілюструє просторова діаграма $n_H - \alpha - m$ (рис. 6).

У випадку реалізації механізму В при зростанні частки надстехіометричного Самарію (α) концентрації домінуючих точкових дефектів Sm_S^{2+} , V_{Sm}^{2-} , V_S^{2+} зростають на всьому діапазоні концентрацій Sm (рис. 7). При цьому концентрації катйонних вакансій V_{Sm}^{2-} (рис. 7 – крива 1) та антиструктурного дефекту Sm_S^{2+} (рис. 7 – крива 2) є вищі за концентрацію аніонних вакансій V_S^{2+} (рис. 7 – крива 4). При збільшенні вмісту надстехіометричного Самарію (α) холлівська концентрація носіїв струму зростає, що добре корелює з експериментом (рис. 8). Як видно з рис. 8, величина розрахованої холлівської концентрації залежить від частки надстехіометричного Самарію, який займає антиструктурне положення (аніонні вакансії) Sm_S . Значення n_H тим більше, чим менша частка Sm_S . Таку залежність добре ілюструє просторова діаграма $n_H - \alpha - z$ (рис. 9). Шляхом порівняння експериментальних даних [1, 5] і розрахунку (рис. 8) встановлено, що частка антиструктурних дефектів Sm_S становить: $z \approx 0,75$.

Особливим при цьому є те, що для випадку реалізації моделі В величина холлівської концентрації на порядок менша (рис. 7), ніж при

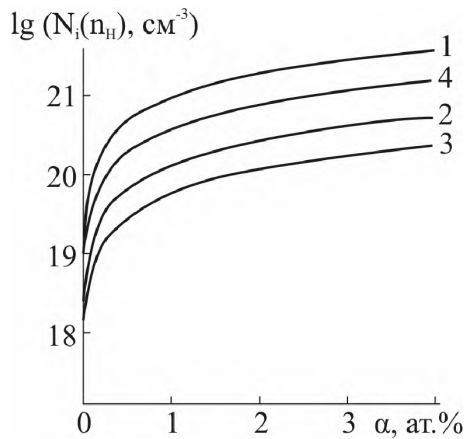


Рис. 4. Залежності холлівської концентрації ($n_H - 1$) та концентрації точкових дефектів (2 - $[Sm_{Sm}^{1-}]$, 3 - $[V_{Sm}^{2-}]$, $[Sm_i^{3+}]$, 4 - $[V_S^{2+}]$) для SmS від вмісту надстехіометричного Sm для моделі А.

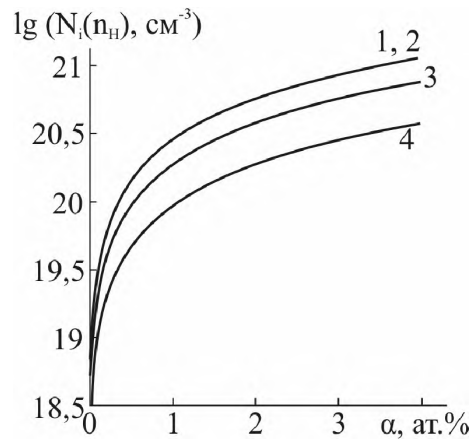


Рис. 7. Залежності холлівської концентрації ($n_H - 3$) та концентрації точкових дефектів (1 - $[V_{Sm}^{2-}]$, 2 - $[Sm_S^{2+}]$, 4 - $[V_S^{2+}]$) для SmS від вмісту надстехіометричного Sm при $z = 0,75$. Модель В.

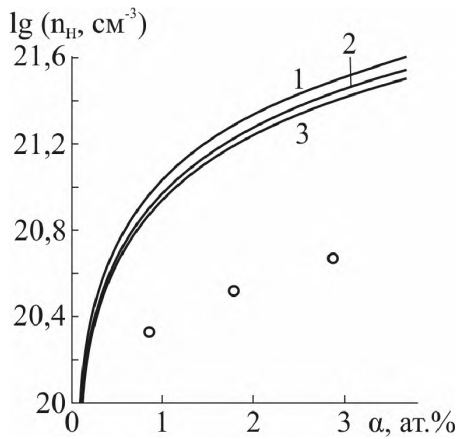


Рис. 5. Залежність холлівської концентрації (n_H) SmS від величини надстехіометричного Sm для різних значень диспропорціювання його зарядового стану (m): 1 - 0,9; 2 - 0,5; 3 - 0,3. Модель А. Точки - експеримент [1, 5].

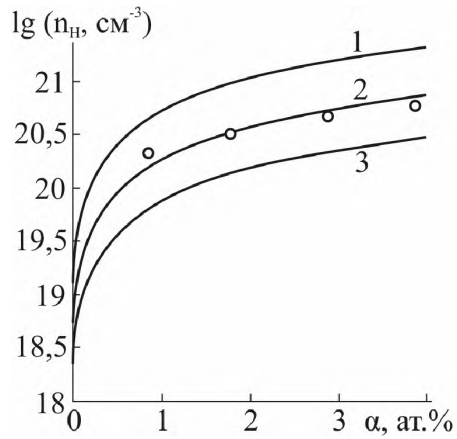


Рис. 8. Залежність холлівської концентрації (n_H) у кристалах SmS від вмісту надстехіометричного Sm для різних значень частки антиструктурного Самарію Sm_S (z): 1 - 0,3; 2 - 0,75; 3 - 0,9. Модель В. Точки - експеримент [1, 5].

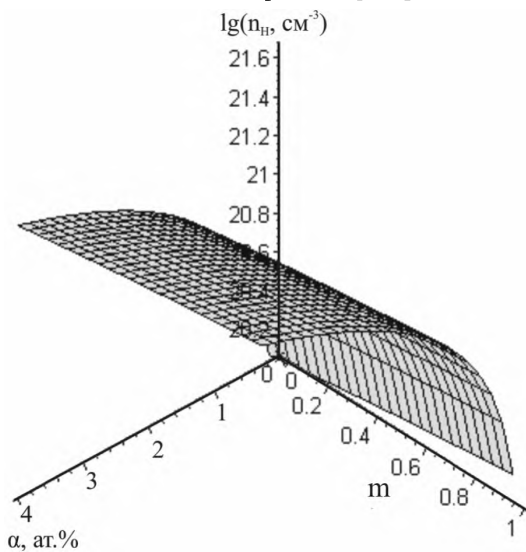


Рис. 6. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації (n_H) SmS від величини початкового відхилення від стехіометрії на боці Sm (α) та величини диспропорціювання його зарядового стану (m). Модель А.

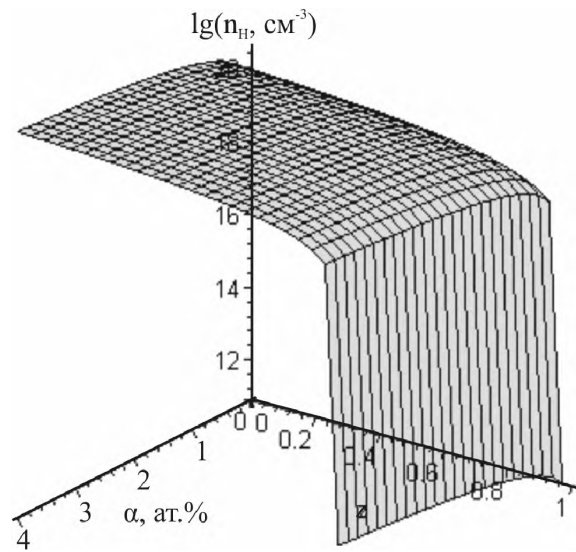


Рис. 9. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації (n_H) у кристалах SmS від величини початкового відхилення від стехіометрії на боці Sm (α) та частки антиструктурного Самарію Sm_S (z). Модель В.

реалізації моделі А (рис. 4), та задовольняє експериментальним даним [1, 5]. Отже, можна зробити висновок про те, що на практиці має місце реалізація моделі В: утворення антиструктурного дефекту та двозарядних катйонних і анійонних вакансій у підґратці Самарій сульфїду.

Висновки

1. Проаналізовано залежності фізико-хімічних властивостей нестехіометричного Самарій сульфїду в межах ділянки гомогенності.

2. Запропоновано кристалоквазіхімічні моделі дефектної підсистеми нестехіометричних кристалів SmS, які враховують наявність міжвузлового Самарію Sm_1^{3+} та диспропорціонування зарядового стану надлишкового компоненту Sm_{Sm}^0, Sm_{Sm}^{1+} чи утворення двозарядних вакансій у катйонній і анійонній підґратках (V_{Sm}^{2-}, V_S^{2+}) та антиструктурного дефекту (Sm_S^{2+}).

3. Представлено результати розрахунків залежностей холлівської концентрації носіїв струму та точкових дефектів для SmS від величини відхилення від стехіометрії у базовій сполуці.

4. Встановлено, що домінуючим механізмом є утворення двозарядних вакансій у катйонній і анійонній підґратках та антиструктурного дефекту. Визначено частку надстехіометричного Самарію, який займає антиструктурні позиції Sm_S ($z \approx 0,75$).

Робота виконана за науковим проектом № 0107U006768 Міністерства освіти і науки, молоді та спорту України та ДФФД Державного агентства з питань науки, інновацій та інформації України (№ 0110U007675).

Автор висловлює вдячність професору Фреїку Д.М. за постановку завдання дослідження та Туровській Л.В. за допомогу при проведенні кристалохімічних розрахунків.

Література

1. Голубков А.В., Гончарова Е.В., Жузе В.П., Логинов Г.М., Сергеева В.М., Смирнов И.А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. – Ленинград: Наука, 1973. – 304 с.
2. Каминский В.В. Исследование температурной зависимости параметра кристаллической решетки SmS / В.В. Каминский, Н.В. Шаренкова, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьев // Физика твердого тела. – 2005. – Т. 47, № 2. – С. 217–219.
3. Голубков А.В. О существовании областей гомогенности монохалькогенидов редкоземельных элементов / А.В. Голубков, В.М. Сергеева // ЖВХО им. Д.И. Менделеева. – 1981. – Т. 26, № 6. – С. 45–53.
4. Сергеева В.М. Исследование области гомогенности SmS / В.М. Сергеева, Е.В. Гончарова, Н.Ф. Карпенко, М.А. Дёмина, И.А. Смирнов, А.Н. Андрушин, Ю.К. Мисюрев // Неорганические материалы. – 1972. – Т. 10, № 8. – С. 2114–2117.
5. Zhuze V.P. Physical properties of SmS in its homogeneity range / V.P. Zhuze, E.V. Goncharova, N.F. Kartenko, T.I. Komarova, L.S. Parfeneva, V.M. Sergeeva, I.A. Smirnov // Phys. Stat. Sol. (a). – 1973. – V. 18, № 1. – P. 63–69.
6. Каминский В.В. Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в SmS / В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44, № 8. – С. 1501–1505.
7. Жузе В.П. / В.П. Жузе, О.А. Галинова, В.М. Сергеева, Н.М. Рудник // Физика твердого тела – 1971. – Т. 13, № 5. – С. 811–815.
8. Блохин С.М. О некоторых результатах изучения рентгеновских L-спектров редкоземельных элементов в соединениях / С.М. Блохин, Э.Е. Вайнштейн // Физика металлов и металловедение. – 1965. – Т. 19, № 3. – С. 371–374.
9. Семилетов С.А. Тетраэдрические и октаэдрические ковалентные радиусы // Кристаллография. – 1976. – Т. 21, № 4. – С. 752–758.
10. Лисняк С.С. Кристаллоквазіхімічная модель досліджень в хімії твердого тела // Неорганические материалы. – 1992. – Т. 32, № 2. – С. 1913–1917.

Шевчук М.О. – науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

Рецензент

Сіренко Г.О. – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри неорганічної та фізичної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.