Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника

Фізико-технічний факультет

Кафедра фізики і хімії твердого тіла

**ДИПЛОМНА РОБОТА**

на здобуття другого (магістерського) рівня вищої освіти

на тему:«Дефектна підсистема телуридів рідкісноземельних металів»

Виконав: студент ІІ курсу, групи ФА(м)-21

спеціальності 104 Фізика та астрономія

Рєчкін А. М.

Керівник: доктор фізико-математичних наук, професор Горічок І. В.

Рецензент: доктор фізико-математичних наук,

професор Бойчук В. М.

ЗМІСТ

[ВСТУП 5](#_Toc153861294)

[РОЗДІЛ I.](#_Toc153861295) [ДІАГРАМИ СТАНУ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ САМАРІЙ МОНОСУЛЬФІДУ 8](#_Toc153861296)

[1.1. Термодинамічні властивості системи Sm-S 10](#_Toc153861297)

[1.2. Зонна енергетична структура та електричні властивості Sm-S 12](#_Toc153861298)

[1.2.1. Хімічний зв'язок 14](#_Toc153861299)

[1.2.2. Зонна структура 16](#_Toc153861300)

[1.2.3. Електричні властивості. 19](#_Toc153861301)

[1.2.4. Точкові дефекти 22](#_Toc153861302)

[1.3. Методи отримання халькогенидів рзе та вирощування монокристалів 23](#_Toc153861303)

[РОЗДІЛ II ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ САМАРІЙ МОНОСУЛЬФІДУ 28](#_Toc153861304)

[2.1. Енергії утворення моновакансій у кристалах самарій та європій монохалькогенідів 28](#_Toc153861305)

[2.2. Критична концентрація носіїв і дефектів, що відповідають фазовому переходу метал-напівпровідник 34](#_Toc153861306)

[ВИСНОВКИ 43](#_Toc153861307)

[СПИСОК ДЖЕРЕЛ 45](#_Toc153861308)

**АНОТАЦІЯ**

Широкі можливості практичного використання телуридів рідкісноземельних елементів зумовлені наявністю цілого комплексу унікальних фізико-хімічних властивостей. У першу чергу це стосується великого тензорезистивного ефекту, ізоморфного фазового переходу I роду «напівпровідник-метал» при низькому тиску, а також виникнення електричної напруги при рівномірному нагріві зразків в умовах відсутності зовнішніх градієнтів температури. Проте, у літературі відсутні достовірні дані щодо дефектної підсистеми матеріалів, хоча відомо, що саме точкові дефекти визначають широкий комплекс властивостей напівпровідників.

У роботі розглянуто комплекс фізико-хімічних властивостей деяких халькогенідів РЗЕ. Зокрема відомості про діаграму стану, термодинамічні властивості, зонну енергетичну структуру та електричні властивості. У другому проведено розрахунок енергій утворення вакансій та антиструкутрних дефектів, на основі чого встановлено найбільш ймовірні типи домінуючих дефектів. Також проведено розрахунок критичної концентрації носіїв і відповідних дефектів, що відповідають фазовому переходу метал-напівпровідник.

Результати досліджень мають важливе значення для розуміння фізико-хімічних властивостей халькогенидів рідкоземельних металів та механізмів фазового переходу метал-напівпровідник у таких матеріалах.

*Ключові слова: халькогениди рідкісноземельних металів, електричні властивості, точкові дефекти, фазовий перехід метал-напівпровідник.*

# ВСТУП

**Актуальність.** Широкі можливості практичного використання самарій моносульфіду зумовлені наявністю цілого комплексу унікальних фізико-хімічних властивостей. У першу чергу це стосується великого тензорезистивного ефекту, ізоморфного фазового переходу I роду «напівпровідник-метал» при низькому тиску, а також виникнення електричної напруги при рівномірному нагріві зразка в умовах відсутності зовнішніх градієнтів температури [1-3]. SmS характеризується широкою односторонньою областю гомогенності яка сягає 54 ат.% Sm, кристалізується у структурі і, у залежності від величини відхилення від стехіометрії та температури, має напівпровідникові або металічні властивості [2]. Однак, не дивлячись на тривалі та багато чисельні дослідження самарій моносульфіду, що були розпочаті у 60-их роках ХХ ст. і продовжуються зараз, у літературі до цих пір відсутні достовірні дані, які стосуються як природи і енергетичних характеристик дефектної підсистеми, так і впливу умов синтезу сполуки та вирощування кристалів на домінуючий вид точкових дефектів і весь комплекс фізико-хімічних властивостей.

Розв’язання, хоча би частково, вище відзначених проблем може у значній мірі відкрити нові можливості практичного використання самарій моносульфіду та його аналогів.

**Мета дослідження** – на основі запропонованих кристалохімічних моделей та використання термодинамічного підходу визначити вид і зарядовий стан домінуючих точкових дефектів, їх комплексів у нестехіометричних кристалах самарій моносульфіду та чистих і легованих рідкісноземельними елементами (Sm, Eu) кристалах плюмбум телуриду, встановити хімічний склад і технологічні фактори для отримання напівпровідникового матеріалу із наперед заданими фізико-хімічними властивостями.

Для досягнення поставленої мети необхідно було вирішити такі **наукові задачі**:

– провести структурні дослідження кристалів та вимірювання їх електричних характеристик за заданих умов (температурних-баричних) рівноваги точкових дефектів;

– розробити кристалохімічну модель дефектної підсистеми самарій моносульфіду яка б враховувала особливості енергетичної структури кристалу та різні зарядові стани дефектів;

– розробити кристалохімічні моделі дефектної підсистеми бездомішкових і легованих самарієм, гадолінієм і тулієм кристалів плюмбум телуриду;

– розрахувати енергії утворення точкових дефектів у ;

– розрахувати температурні та баричні залежності концетрацій власних і домішкових точкових дефектів, їх комплексів у кристалах SmS;

– на основі аналізу отриманих експериментальних та розрахованих даних, визначити вплив умов отримання кристала на формування його дефектної структури та комплексу фізико-хімічних властивостей.

**Об’єкт дослідження** – процеси дефектоутворення та їх вплив на фізико-хімічні властивості бездомішкових і легованих кристалів.

**Предмет дослідження** – термодинаміка точкових дефектів у самарій моносульфіді.

# РОЗДІЛ I.

# ДІАГРАМИ СТАНУ І ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ САМАРІЙ МОНОСУЛЬФІДУ

Халькоген є утворенням більшої кількості фаз в області ат. халькогену і відсутність хімічних сполук в області, багатої РЗЕ. Робіт в яких досліджувались діаграми стану системи - є небагато, що спричинено експериментальними труднощами зумовленими високими температурами плавлення сульфідних фаз [4]. Особливо мало робіт присвячених дослідженню діаграм.

Область гомогенності знаходиться в межах ат. металу [1-2], що підтверджується рентгенографічними та мікроструктурними дослідженнями, а також вимірюванням електропровідності, концентрації вільних носіїв заряду та коефіцієнту термо-ЕРС (рис. 1.1).

У низці випадків діаграми стану одних і тих самих систем, побудовані різними авторами, відрізняються як по кількості фаз, так і по абсолютним значенням температур плавлення. Тому, вочевидь, такі діаграми ще потребують уточнень.

В звичайних діаграмах склад-температура плавлення часто не розглядається газова фаза. Це є виправданим в тих випадках, коли тиск пари достатньо малий (або, принаймні, суттєво менше 1 атм) навіть у точці плавління [6].

Розрахунок по цьому рівняню демонструє, що тискк пари моносульфіду лантану малий. Тому для цієї сполуки, а також для інших монохалькогенидів , схоже, виправдано побудування діаграм без зазначення тиску пари. Однак, в цілій низці робіт повідомляється про більшу схильність халькогенидів , та інших до термічної дисоціації. Кількісних даних про тиск пари для цих сполук, в свою чергу, немає. Разом з тим відомо, що для отримання речовин суворо та чітко визначеного порядку, якщо вони піддаються термічній дисоціації та мають деяку область гомогеності (випадок біваріантних рівноваг), необхідно фіксувати не тільки температуру, але й тиск [7], а значить, необхідні дані про -діаграми. Нажаль, такі дані для халькогенидів рідкоземельних елементів повністю відсутні.

Дослідженю кристалічної структури сполук рідкоземельних елементів з сіркою, селеном та телуром присвячено більша кількість робіт. Знання кристалічної структури необхідно для розуміння фізичних властивостей розглянутих сполук. Але в той самий час вивчення кристалічної структури халькогенидів РЗЕ представляє і незалежний інтерес.

Монохалькогеніди всіх РЗЕ кристалізуються в структурі типу [1]. Збільшення атомного номеру РЗЕ в монохалькегенідах зі структурою виду призводдить до монотоного зниження періоду гратки внаслідок лантанойдного стиснення катіону обумовленого неповним екрануванням ядра 4f-електронами. При цьому халькогеніди самарію, європія та ітербія знаходять максимуми періоду гратки тому, що ці елементи знаходяться в сполуках у вигляді двухвалентних іонів. Решта РЗЕ демонструють трьохвалентні стани. Періоди граток монохалькогенідів самарію, європію та ітербію приблизно на 5% більші за періоди граток відповідних сполук решти РЗЕ. Варто відмітити, що починаючи з тербію максимальну щільність мають селеніди (рис. 1.1).

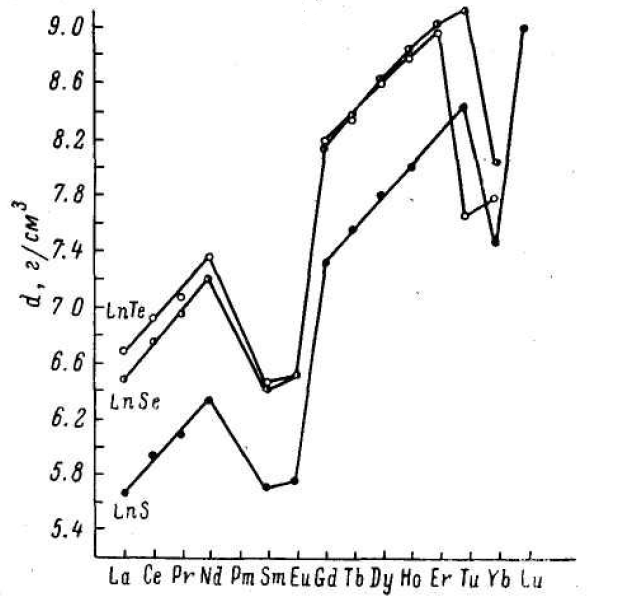


Рис. 1.1. Залежність щільності від порядкового номеру РЗЕ.

# 1.1. Термодинамічні властивості системи Sm-S

Характерною ознакою систем рідкісноземельний елемент – халькоген є утворення великої кількості фаз в області ат. халькогену і відсутність хімічних сполук у області збагаченій металом. Робіт в яких досліджувались діаграми стану системи є небагато, що спричинено експериментальними труднощами зумовленими високими температурами плавлення сульфідних фаз. Особливо мало робіт присвячених дослідженню діаграм.

Область гомогенності моносульфіду самарію пролягає приблизно від до ат. . [1-2], що підтверджується рентгенографічними та мікроструктурними дослідженнями, а також вимірюванням електропровідності, концентрації вільних носіїв заряду та коефіцієнту термо-ЕРС (рис. 1.2). При концентрації надстехіометричного самарію в межах ат. кристали характеризуються напівпровідниковим типом провідності, а при вмісті ат. – металічним. Характерним для самарій моносульфіду є те, що навіть при вирощуванні монокристалів із стехіометричної шихти у зразках практично завжди присутня домішка фази у кількості , що складно виявити рентгенографічно [2]. Тому вищевказані межі області існування гомогенної сполуки , згідно [2], визначені з точністю ат. .

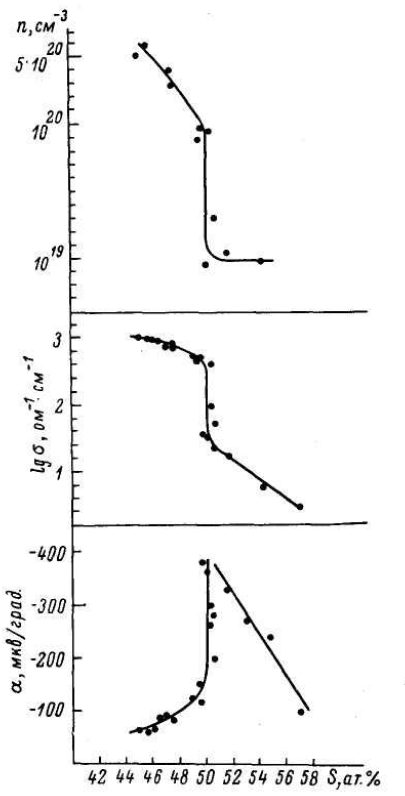


Рис. 1.2. Залежність концентрації носіїв струму, питомої електропровідності і коефіцієнту термо-ЕРС , від складу фази SmS [1].

Самарій моносульфід кристалізується у структурі типу NaCl з параметром гратки (рис. 1.3). Температура плавлення SmS, за даними [3], становить К. В процесі ізоморфного фазового переходу напівпровідник – метал, який відбувається під впливом всестороннього стиску та протікає без зміни симетрії кристалічної гратки, величина а може суттєво змінюватись [1]. Фазовий перехід у металічний стан відбувається при надзвичайно низькому як для напівпровідників тиску – МПа при К [4]. При цьому колір зразків змінюється з чорного на золотистий. Фазовий перехід напівпровідник – метал можна також спостерігати у приповерхневій області зразка при його поліруванні, проте фізичний механізм цього переходу також зводиться до всестороннього стискування. Ще одним методом отримання металічної модифікації самарій моносульфіду є утворення твердих розчинів на основі з халькогенідами тривалентних рідкісноземельних елементів, що призводить до створення великого внутріграткового тиску у таких системах. Такий ефект у літературі називають хімічним колапсом.

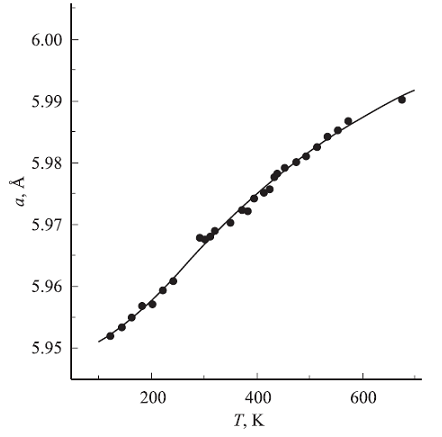


Рис. 1.3. Залежність сталої гратки монокристалічного SmS від температури [5].

На основі мас-спектрометричних досліджень і термодинамічних розрахунків встановлено [3], що пара над твердим самарій моносульфідом складається з атомів самарію, сульфуру та невеликої кількості молекул моносульфіду. При відношенні інтенсивності іонних потоків відношення тисків в температурному інтервалі К [3].

На основі визначення складу пари і аналізу твердої фази встановлено [3], що самарій моносульфід випаровується конгруентно за реакцією сублімації

і атомізації

причому остання реакція є переважаючою. Ентальпія сублімації становить ккал/моль, а ентальпія атомізації – ккал/моль [3]. Енергія дисоціації газоподібного самарій моносульфіду визначена з даних по мас-спектрометричних дослідженнях випаровування ккал/моль [3].

Ентальпія утворення твердого самарій моносульфіду, визначена з ентальпії атомізації, становить ккал/моль. Ентальпія утворення газоподібного самарій моносульфіду, розрахована з енергії дисоціації, становить Δ ккал/моль [3].

# 1.2. Зонна енергетична структура та електричні властивості SmS

Для пояснення багатьох ефектів, характерних для самарій моносульфіду, необхідно змінити звичну точку зору, сформовану в процесі дослідження стандартних напівпровідників типу , , , та ін. У склад входить рідкісноземельний іон самарію, який має незаповнену внутрішню 4f-оболонку (табл.1.1). -рівні знаходяться глибоко в атомі і заекрановані від зовнішніх збурень -електронами. При утворенні сполуки f-оболонки не перекриваються одна з одною (радіус -оболонки , що становить міжатомної відстані), а утворюють локалізовані рівні з   
концентрацією [8]. По енергії ці рівні потрапляють у заборонену зону напівпровідника і виступають в якості домішкових донорних рівнів. Цей факт є унікальним, оскільки у стандартних напівпровідниках ніколи не вдається отримати таку велику концентрацію локальних домішкових станів. Розміщення -рівнів у забороненій зоні самарій моносульфіду відіграє визначальну роль в кінетичних явищах, оптичних і навіть структурних властивостях.

Таблиця 1.1

Електронні конфігурації деяких рідкісноземельних атомів [1]

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Елемент | Твердий стан | | | Газоподібний стан | | |
| 4f | 5d | 6s | 4f | 5d | 6s |
| La |  | 1 | 2 |  | 1 | 2 |
| Sm | 5 | 1 | 2 | 6 |  | 2 |
| Eu | 7 |  | 2 | 7 |  | 2 |
| Gd | 7 | 1 | 2 | 7 | 1 | 2 |
| Tm | 12 | 1 | 2 | 13 |  | 2 |

У таблиці 1.2 представлено основні параметри кристалів напівпровідникової та металічної модифікації.

Таблиця 1.2

Електрофізичні параметри кристалів [8]

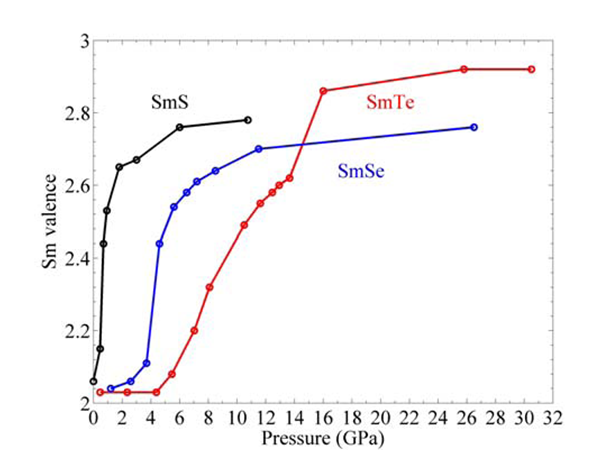
|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Параметр | Напівпровідникова фаза | Металічна фаза |
| Тип структури | NaCl | NaCl |
| Стала гратки а, А | 5,97 | 5,7 |
| Типова провідність, σ300, Ом-1см-1 | 20-30 (стехіомет-ричний склад) | 104 |
| Концентрація електронів n300, см-3 | 1019 (стехіомет-ричний склад) | 1022 |
| Колір | Чорний | Золотисто-жовтий |
| Ширина забороненої зони Eg, еВ | 2,3 | – |
| Відстань між 4f-рівнями і дном зони провідності ΔEg, еВ | 0,23-0,25 |  |
| Рухливість носіїв μ300, см2/(В с) | 20-25 | 1 |

## 1.2.1. Хімічний зв'язок

Для пояснення типу хімічного зв’язку у найчастіше використовують йонну модель [1, 9]. Вважається, що два 6s2 електрони атома самарію переходять на атом халькогену для заповнення його 3р-орбіталей. Внесок -електронів у хімічний зв'язок можна не враховувати, оскільки -функції сильно локалізовані в околі ядер. В [1] представлено також результати розрахунку найбільшого перекривання -орбіталей з поправкою на кутовий розподіл. Для величини інтеграла перекривання сусідніх -орбіталей іонів самарію у SmS отримано значення , що вказує на дуже слабке перекривання. При врахуванні релятивістських ефектів в обчисленні енергії звязку роль -електронів дещо зростає проте все ж залишяється незначною (до в загальну енергію звязку) [10].

На користь йонної моделі хімічного зв’язку свідчить той факт, що сума йонних радіусів та близька до міжатомної відстані у кристалах , а відношення йонних радіусів самарію та сульфуру лежить в межах , що визначає структуру типу як найбільш імовірну для даної сполуки [1]. Проте, йони самарію мають незаповнені -орбіталі, які є акцепторами електронів. Внаслідок цього виникає велике ефективне поле цих йонів, яке сприяє поляризації йонів сульфуру, що повинно призвести до перерозподілу електронної густини з утворенням ковалентного зв’язку [1]. Також зауважимо, що октаедрична координація зв’язків з координаційним числом 6 можлива також для конфігурації .

Рис. 1.4. Залежність валентності самарій монохалькогенідів від прикладеного до зразка тиску [11].



Перехід у металічну фазу супроводжується зміною валентності. Згідно з загальноприйнятою моделлю фазового переходу [4] основну роль в ньому відіграє екранування кулонівського потенціалу іонів самарію електронами провідності. При накопиченні критичної концентрації електронів у зоні провідності один з -електронів вже не може утримуватись на йоні і стає металом [4]. Проте, як свідчать результати багатьох експериментальних і теоретичних робіт, наприклад [11], валентність самарію у металічній фазі не є цілочисельною (рис. 1.4).

## **1.2.2. Зонна структура**

Валентна зона самарій моносульфіду повністю сформована на основі орбіталей халькогену. Дно валентної зони утворене переважно -станами сульфуру, а біля її вершини визначальними є -стани атомів сульфуру (рис.1.5) [12, 13, 14].

f-стани самарію розміщуються по енергії вище вершини валентних електронів. Енергетична відстань між цими станами і дном зони провідності становить еВ [12]. Існування взаємодії f-смуги самарію з валентною зоною р-станів сульфуру проявляється у вигляді деякої добавки р-станів сульфуру до -станів (рис. 1.6). За рахунок цієї взаємодії відбувається делокалізація f-смуги по енергії і втрата її чисто атомного характеру [12].

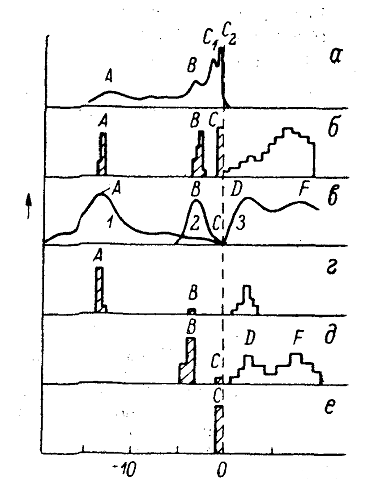


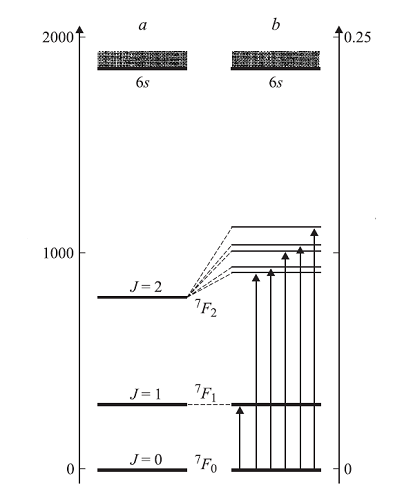
Рис.1.5. Результати зонних досліджень SmS [12]. а – рентгенелектронний спектр (А – максимум зумовлений -станами сульфуру, В – максимум зумовлений -станами сульфуру, , – максимуми зумовлені f-станами самарію); б – повна густина станів; в – рентгенівські спектри сульфуру ( максимуми густини вільних р-станів сульфуру); г – густина s-станів сульфуру; д – густина -станів сульфуру; е – густина -станів самарію. Нуль енергетичної шкали відповідає енергії Фермі.

Від. од.

еВ

Згідно [15], при інтерпретації властивостей SmS, необхідно враховувати також збуджені стани f-електронів. Схема таких рівнів, отримана при дослідженні інфрачервоних спектрів відбивання [15], приведена на рис. 1.6.

У металічній фазі моносульфіду самарію f-смуга зливається з зоною провідності [13-14, 16]. Варто зазначити, що згідно розрахунку [14] аналогічне злиття має місце і для напівпровідникової фази.



Хвильове число,

Енергія, еВ

Рис. 1.6. Зонна структура напівпровідникового поблизу дна зони провідності: а – енергетичні рівні -электронів представлені аналогічно рівням вільного йона ; b – енергетичні рівні і електричні дипольні переходи представлені згідно [15].

У конструюванні зони провідності SmS приймають участь - і -орбіталі самарію, енергії яких є близькими (табл. 1.3). Для інтерпретації експериментальних даних по кінетичних явищах важливе значення має які саме стани, - чи -, утворюють дно зони провідності. Зонні розрахунки [13-14] показують, що нижче по енергії є -стани. Проте, згідно з даними по рентгенівській спектроскопії [12] більш вірогідним є - або -характер дна зони провідності. Порівнюючи рентгенелектронні спектри , у якому дно зони провідності утворене d-станами, та , у [12] робиться висновок про те, що ефективна маса носіїв на дні зони провідності самарій моносульфіду є меншою аніж у моносульфіді гадолінію, а це може свідчити про відмінні механізми формування дна зони провідності.

**Таблиця 1.3**

Енергії орбіталей деяких рідкісноземельних атомів (у еВ) [1]

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Орбіталь | Електронна конфігурація | La | Sm | Eu | Gd | Tm |
| 4f | 4f5d06s2  4f5d16s2 | - | 13,0 | 13,5 | 21,4 | 15,8 |
| 5d | 4f5d16s2 | 6,15 | - | - | 5,9 | - |
| 6s | 4f5d16s2  4f5d06s2 | 4,86 | 5,15  4,72 | 4,82 | 5,25 | 5,08 |

Детальний аналіз структури зони провідності проведено у роботі [17]. На основі дослідження електронної складової теплопровідності, числа Лоренса, сталої Холла, магнітної сприйнятливості і електропровідності авторами встановлено, що d-зона розміщена при К на еВ вище s-зони і при зростанні температури наближується до неї зі швидкістю еВ/К [17]. Ефективні маси електронів у зонах дорівнюють для -зони та для -зони. -рівні при цьому розміщені на еВ нижче -зони провідності.

## 1.2.3. Електричні властивості

Дослідження електричних властивостей самарій моносульфіду ускладнене відсутністю методів отримання кристалів строго визначеного хімічного складу та труднощами дослідження гальвано- і термомагнітних ефектів, пов’язаними з великими значеннями ефективної маси електронів і малим часом релаксації носіїв струму.

Основні електричні параметри кристалів SmS різного хімічного складу представлено у таблиці 1.4.

**Таблиця 1.4**

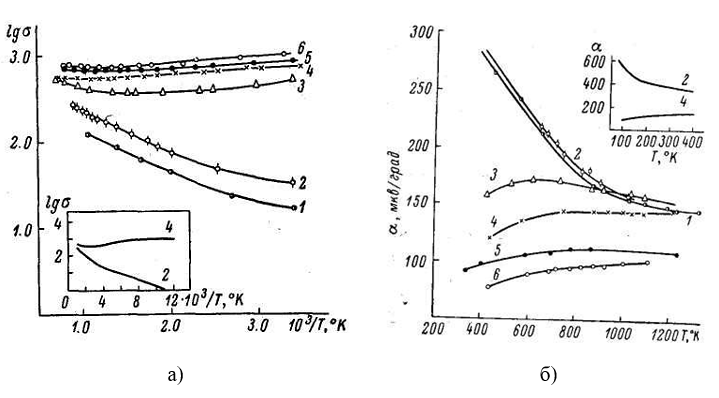
Основні електричні параметри кристалів SmS різного хімічного складу

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Склад | , Омсм | , мкВ/К |  | , | , еВ |
|  |  |  |  |  | 0,24 |
|  |  |  |  |  | 0 |
|  |  |  |  |  | 0 |
|  |  |  |  |  | 0 |
|  |  |  |  |  | 0 |

На рисунку 1.7. наведено залежності електропровідності, термо-ЕРС і концентрації електронів від складу зразків при кімнатній температурі. Вигляд цих залежностей вказує на односторонню область гомогенності зміщену в бік надлишку самарію. Це пояснює неможливість отримання цієї сполуки з провідністю -типу шляхом зміни хімічного складу.

Електропровідність в околі стехіометричного складу . Зі збільшенням концентрації надлишкового по відношенню до стехіометрії самарію електропровідність зростає до значення на межі області існування фази. Про напівметалічний характер провідності в цій області складів свідчать температурні залежності (рис. 1.7 а). Диференціальна термо-ЕРС максимальна поблизу стехіометричного складу (рис. 1.7 б).

Рис. 1.7. Залежність електропровідності та коефіцієнту термо-ЕРС зразків різного хімічного складу від температури [1]. 1 – ; 2 – ; 3 – ; 4 – ; 5 – ; 6 – .

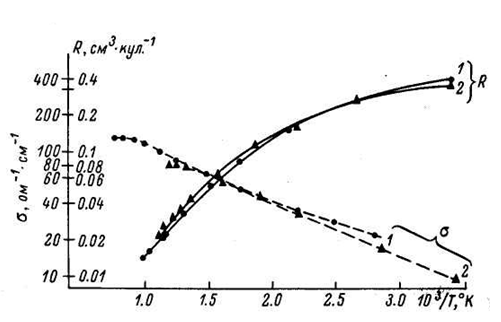


Концентрація носіїв заряду у зростає від величини для стехіометричного складу до по мірі збільшення вмісту надлишкового самарію [1].

Характерною особливістю залежностей в області складів близьких до стехіометричного є наявність двох енергій активації провідності: в області температур К і при більш високих температурах [1,18] (рис.1.8). Зміна величини при зміні складу зразків дозволяє припустити, що енергія активації зв’язана з йонізацією донорних рівнів надлишкових атомів самарію [1,18]. По мірі збільшення надлишкового Sm величина прямує до нуля. Енергія активації провідності в області високих температур визначає енергію йонізації електронів з -рівнів.

Утворені дірки при йонізації електронів з -рівнів участі у провідності не приймають. Оскільки ширина -смуги становить еВ [18] то вже при К величина і про існування провідної зони мови бути не може.

Рис. 1.8. Залежність сталої Холла і електропровідності від температури для кристалів поблизу стехіометричного складу (1, 2 – два зразки з близьким хімічним складом) [18].



У роботі [19] досліджувались електричні властивості плівок . На основі отриманих результатів авторами зроблено висновок, що електропровідність при температурах від до К здійснюється за наступними механізмами:

1) зонна провідність носіями, активованими з домішкових рівнів з енергіями еВ;

2) стрибкова провідність носіями, збудженими в локалізовані стани поблизу дна зони провідності, з енергією активації еВ;

3) тунелювання локалізованих -електронів між сусідніми i .

При цьому якщо при К і при постійному струмі домінує перший механізм, то з пониженням температури зростає внесок спочатку другого, а потім і третього механізмів електроперенесення. Температурні межі домінування конкретного механізму залежать від технологічних умов отримання плівки.

## 1.2.4. Точкові дефекти

Зважаючи на характер області гомогенності самарій моносульфіду можна припустити, що основні точкові дефекти будуть пов’язані з наявністю у кристалі надлишкових атомів металу. У [1, 20-21] висловлюється припущення, що надлишкові атоми самарію розміщуються в міжвузлях і є донорними центрами, які додають по одному електрону в зону провідності. Величина концентрації носіїв заряду, визначена з ефекту Холла і отримана на основі визначення хімічного складу з використанням припущення, що кожен надлишковий атом дає один носій в зону провідності, добре узгоджуються між собою [1].

У більш нових роботах [4, 22-23] наводяться докази того, що надлишкові атоми самарію розміщуються у вузлах аніонної підгратки, утворюючи антиструктурні дефекти , які також є однократними донорами. У [24] проведено дослідження щодо встановлення місця розташування надлишкових атомів металу і на основі отриманих результатів зроблено висновок, що антиструктурні дефекти розташовані на межах областей когерентного розсіювання.

Автори [15, 22] запропонували моделі дефектних підсистем, згідно з якими введення надлишкового металу призводить до утворення як антиструктурних атомів так і вакансій аніонної підгратки, а кількісні співвідношення між ними визначаються технологічними умовами приготування кристалів.

Донорні дефекти у забороненій зоні кристалу утворюють локальні рівні розміщені при К на еВ нижче дна зони провідності [25]. Вказана енергія може змінюватись в залежності від температури і хімічного складу зразка [22-25]. Саме цей рівень у більшості робіт приписується антиструктурному дефекту [22-25], а іноді – міжвузловому [22-23]. У [26] показано що коли концентрація донорних рівнів з енергією еВ становить можна вже говорити про домішкову зону.

При низьких температурах у роботах [26-29] було виявлено більш мілкі донорні рівні з енергією йонізації еВ (чи навіть еВ), природа яких не встановлена. У [29] зроблено припущення, що ці рівні можуть бути зумовлені або неконтрольованими домішками або іонами самарію у стані . У якості неконтрольованих домішок можуть виступати малі концентрації різних рідкісноземельних елементів концентрація яких у шихті Sm, згідно з паспортними даними, може становити до мас. [29].

У [26, 29] для пояснення отриманих експериментальних даних про електричні властивості у модель дефектної підсистеми введено також акцепторні центри, проте їх природа не досліджується, а енергія йонізації достовірно не встановлена. За припущенням [26, 27] ці рівні є мілкими і розміщуються на еВ вище стелі валентної зони. Можна припустити, що таким акцептором може бути вакансія сульфуру.

Цікавим також є факт присутності у зоні провідності при будь яких температурах (від гелієвих і вище) електронів з концентрацією [28-31]. На думку авторів [29] ці електрони перейшли в зону провідності в результаті йонізації дефектів зумовлених надлишком самарію і сума даної концентрації електронів та концентрації центрів з енергією йонізації еВ (тобто антиструктурних дефектів) повинна залишатись сталою для різних зразків.

# 1.3. Методи отримання халькогенидів РЗЕ та вирощування монокристалів

Методи отримання халькогенидів РЗЕ можна розділити на два основних різновида:

1. Використання різноманітних реакцій обміну;
2. Синтез хімічних сполук.
3. *Отримання халькогенидів РЗЕ обмінними реакціями*

Полуторні сульфіди та селеніди можуть бути отримані взаємодією окислів, безводних сульфатів і хлоридів із сірководнем або ж селеноводнем [1]. Для повного завершення реакції, якщо в якості вихідного продукту використовують окисел, вимагається висока температура [31]. Взаємодія та із безводневими хлоридами або сульфатами протікає при більш низькій температурі: для отримання сульфідів необхідна температура приблизно , а для селенидів [31]. В процесі отримання сульфідів та селенидів цим способом буває тяжко уникнути забруднення кінцевого продукту оксидосполуками та сполуками невизначеного складу. При сульфіруванні окислів або солей РЗЕ сірководнем вдається отримати сульфіди з вмістом основної речовини [32-34]. За спостережденнями Л. Я. Марковського, застосування сіровуглеводу дозволяє отримати полуторні сульфіди, склад яких відповідає стехиометрії [35].

В роботі [36] зроблена спроба отримати телуриди РЗЕ з хлоридів про пропусканні над ними парів телуру в потоці водню. Через те, що методи синтезу, які використовуються для отримання полуторних сульфідів та селенидів, зтикаються із особливими труднощами при синтезі телуридів, для їх отримання особливо широко використовують синтез із простих речовин.

Сполуки складів та отримують відновленням полуторних халькогенидів різноманітними активними відновлювачами.

1. *Синтез з простих речовин*

Найчастіше синтез з простих компонентів проводять у кварцових ампулах. Проте кварц руйнується розплавленими рідкісноземельними металами. Крім того при високій температурі він стає газопроникним і температура нагріву не може бути піднята вище 1370-1470 К, що є недостатньо для формування SmS.

Тому найпоширенішим способом синтезу SmS є методом описаний у [1]. Синтез проводиться у три етапи, а всі технологічні операції – дроблення, зважування, брикетування та ін. – проводять у середовищі інертного газу.

Метод синтезу з простих речовин найбільш широко застосовується для отримання телуридів [37-40]. Зазвичай синтез проводять в ампулах із кварцевого скла. Однак кварц руйнується розплавленими рідкоземелльними металами. Окрім того, при високій температурі він стає газопроникним. Температура нагріву не може бути піднята вища за . Ця температура явно недостатня для отримання добре сформованої речовини. Взагалі варто відмітити, що всіма вищепереліченими способами кінцеві речовини отримують у вигляді порошку.

На першому етапі рідкоземельний метал та халькоген нагрівають при температурі не вищій . Метал у вигляді дрібної стружки погружають у ампулу з термостійкого скла. Перевага термостійкого скла перед кварцем полягає у відсутноссті взаємодії РЗМ з ним, а також в істотно меншій газопроникності. Для запобігання бурної реакції між розплавленим халькогеном та РЗМ їх ізолюють в ампулі від безпосереднього контакту. Ампулу заповнюють воднем, запаюють та повільно нагрівають. Нагрів припиняють, коли утворюється однорідний по зовнішньому вигляду тонкий порошок. Отримана речовина по даним рентгенографічного фазового аналізу являється сумішшю фаз, котрі, однак, що дуже важливо, не містять вільний метал та халькоген.

Другий етап полягає в проведені гомогенізуючого відпалу при температурі . Речовина, отримана на першому етапі синтезу, брикетують. Для запобігання дифузії повітря (через кварц) відпал зразків проводять в подвійних ампулах з кварцу, заповнених аргоном. Після гомогенізуючого відпалу зразки отримуються недостатньо щільними (порядку 10%). З таких зразків важко виготовити шліфи для мікроскопічного аналізу.

Третій етап – високотемператрний відпал () і плавлення. Для відпалу та плавлення монохалькогенидів і сполук складу використовуються попередньо відпалені у вакуумі тантлові тиглі. Тільки після високотемпературного відпалу зразки халькогенидів стають щільними, добре сформованими та отримують властивий їм окрас.

Важливим етапом в препаративній роботі є отримання кристалів, необхідних для дослідження багатьох фізичних явищ (кінетичних, оптичних, магнітних).

Халькогеніди РЗЕ складів та можуть бути вирощені у вигляді крупних монокристалів методом направленої кристалізації з розплаву в тиглях.

Для плавлення халькогенидів РЗЕ потрібна висока температура в поєднанні із інертною атмосферою або високим вакуумом. Власне, пічь з індукційним нагрівачем складається з кварцевої ампули та нагрівача, виготовленого з танталу чи молібдену (рис. 1.9). Ззовні ампули встановлюється індуктор, котрий може бути введений і всередину ампули або спеціальної кварцевої камери. Тигель занурюється в ампулу таким чином, щоб його стінки не торкались стінок ампули. Зменшення радіальних теплових втрат досягається застосуванням екранів. Після високотемпературного відпалу ампулу з речовиною в танталовому тиглі повільно опускають через зону високочастотного індуктора. В іншому варіанті ампулу закріплюють нерузомо, а індуктор, приєднаний до генератора гнучкими шинами, переміщують знизу догори вздовж ампули. При великих швидкостях росту (витягування) утворюються щільні крупнокристалічні злитки. Під час повторної переплавки включення сторонньої фази накопичуються в верхній частині зразка. Після видалення цієї частини злитку однофазна речовина використовується для вирощування монокристалів.

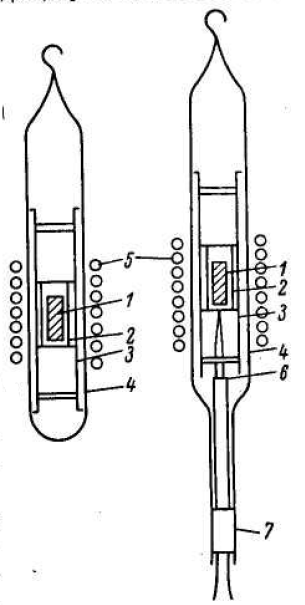


Рис. 1.9. Пристрій для плавлення та витягування монокристалів халькогенидів РЗЕ. 1 – зразок, 2 – танталовий тигель, 3 – нагрівач, 4 – кварцева ампула, 5 – індуктор, 6 – термопара, 7 – пробка.

Коливання температури в умовах індукційного нагріву можуть бути знижені за рахунок стабілізації режиму роботи високочастотного генератора. Для контролю температури використовують оптичну пірометрію та фольфрам-ренійові термопари, котрі вводять всередину ампуд. Для того щоб запобігти зростаючий кристал від швидкого охолодження при його виході з зони індуктору і тим самим ліківдувати можливість утворнення напруг, застосовують індуктори спеціальної форми. Для забезпечення процесу спонтанного зародження зародка беруть тиглі, котрі звужуються донизу. Ріст кристалів йде успішно за швидкістю витягування в або менше. Таким чином можна отримати крупні монокристали монохалькогенидів . Монокристалічні злитки можуть досягати розміру мм в діаметрі та довжиною мм. З таких злитків легко виколюються монокристали у формі правильного паралелепіпеду. Монокристали монохалькогенидів можуть бути отримані сублімацією в вакуумі. При цьому відбувається ріст правильно обрамлених кристалів.

Наведений у розділі огляд робіт свідчить про відсутність однозначної інформації щодо впливу дефектної підсистеми на електрині властивості самарій моносульфіду. Усі проведені у літературі розрахунки концентрацій точкових дефектів є напівкількісними, а запропоновані моделі дозволяють інтерпретувати експериментальні дані лише для обмеженої області технологічних параметрів отримання кристалів. Також, практично відсутня інформація про енергії утворення власних точкових дефектів у SmS, на основі якої можна було б провести кількісні розрахунки концентрацій точкових дефектів у перелічених матеріалах.

# РОЗДІЛ II ФІЗИКО-ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТА ТОЧКОВІ ДЕФЕКТИ САМАРІЙ МОНОСУЛЬФІДУ

Визначено енергії утворення дефектів у самарій та європій халькогенідах і досліджено дефектну підсистему кристалів . Шляхом мінімізації термодинамічного потенціалу кристалу, як функції концентрації дефектів, розраховано рівноважні значення концентрацій вакансій халькогену та антиструктурних атомів самарію у напівпровідниковій і металічній фазі . На основі запропонованої моделі дефектної підсистеми пояснено концентраційну залежність густини самарій моносульфіду.

# 2.1. Енергії утворення моновакансій у кристалах самарій та європій монохалькогенідів

Для встановлення домінуючого типу та концентрації точкових дефектів, необхідно визначити енергії їх утворення. Для цього можна використати напівемпіричний метод запропонований у [41], який у роботах [42-43] вдало був застосований для обчислення енергій утворення вакансій у напівпровідникових кристалах груп , та .

Енергії утворення вакансій, згідно [44], розраховуються за формулою:

– енергія атомізації сполуки  [42].

– енергія утворення нових зв’язків [41]:

де – кількість нових зв’язків (для ) чи (для ), – енергія одного зв’язку, яка приймається рівною енергії плавлення чистих елементів чи , відповідно.

у (2.1) визначає енергію кулонівської взаємодії атомів навколо вакансії:

Тут ефективні заряди атомів, електрична стала, діелектрична проникність, відстань між атомами одного сорту. Ефективні заряди визначаються за даними про йонність [45]:

де – показник заломлення, – йонність [46]:

Тут – різниця електронегативностей атомів металу та халькогену, – валентність, – координаційне число.

В табл. 2.1. представлені параметри кристалів самарій та європій халькогенідів, що були застосовані в процесі обчислення енергій утворення дефектів. Зважаючи на відсутність літературних даних, щодо показника заломлення *n* у халькогенідах, ці величини були взяті рівними показникам заломлення у відповідних європій халькогенідах. Також для всіх трьох сполук самарію статична діелектрична проникність бралась рівною . Це не повинно суттєво вплинути на результат розрахунку, оскільки, як це видно на прикладі європій халькогенідів, діелектрична проникність мало змінюється у ряду .

Оскільки значення енергій атомізації досліджуваних кристалів є великими, то й енергії утворення вакансій металу та халькогену у них є досить значними у порівнянні з іншими напівпровідниковими кристалами [31-33].

Eнергії утворення вакансій зростають при переході від самарій та європій телуридів до сульфідів. Така залежність закономірна і пояснюється посиленням енергій звязку у цьому ряду. Також важливо зазначити, що при меншій енергії атомізації халькогенідів європію енергії утворення вакансій у цих кристалах є більшими, аніж у відповідних сполуках самарію. Це пояснюється тим, що у кулонівський доданок , більшим аніж у , що зумовлено більшими ефективними зарядами атомів та меншою діелектричною проникністю.

**Таблиця 2.1**

Параметри кристалів та енергії утворення

моновакансій

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
|  |  |  |  |  |
| Стала гратки | [47] | [47] | [47] | [47] |
|  |  |  |  |  |
|  |  |  |  |  |
| Енергія атомізації сполуки , eB | [3] | [3] | [3] | [3] |
| Ентальпія плaвлення РЗМ , eB | [3] | [3] | [3] | [3] |
| Ентальпія плавлення халькогену , eB | [48] | [48] | [48] | [48] |
| Статична діелектрична проникність | [4] | [4] | [4] | [1] |
| Показник заломлення | [1] | [1] | [1] | [1] |
| Електронегативність | [49] | [49] | [49] | [49] |
| Електронегативність | [50] | [50] | [50] | [50] |
| Ефективний заряд  , e |  |  |  |  |
| , , eB |  |  |  |  |
| , , eB |  |  |  |  |

Енерії утворення антиструктурних дефектів можна розрахувати з використанням формули:

Тут , як і у (2.1), вважається рівною енергії атомізації самарій моносульфіду, – кількість звязків між найближчими сусідами у , – енергія атомізації чистих чи , – кількість звязків між найближчими сусідами у структурах, які утворюють чисті компоненти.

Таким чином, енергія утворення антиструктурного дефекту приймається рівною різниці між енергією одного звязку самарій моносульфіду та енергією одного звязку окремого компоненту (самарію чи сульфуру) помножених на координаційне число .

Розрахунок енергій утворення вакансій з врахуванням релаксації гратки в її околі було проведено лише для самарій моносульфіду. В результаті обчислень було встановлено, що як і у напівпровідникових кристалах груп , та . деформації в околі вакансій не перевищують і врахування цього ефекту суттєво не впливає на результат розрахунку енергій утворення.

Розраховані за формулою (2.6) енергії утворення антиструктурних дефектів становлять: еВ,  еВ.

Матеріал завжди утворюється з надлишком самарію.

# 2.2. Критична концентрація носіїв і дефектів, що відповідають фазовому переходу метал-напівпровідник

Результати отримано в наближенні , тобто частота коливань атомів в околі вакансії не змінюється. Зрозуміло, що таке припущення є малоймовірне, але тут важливим є інший результат. При температурах  К концентрація електронів становить , що перевищує критичну концентрацію , при якій відбувається ізоморфний фазовий перехід напівпровідник-метал. Такий перехід є наслідком екранування вільними електронами електричного поля домішкових центрів, в результаті чого всі дефекти і -електрони атомів самарію стають повністю йонізованими [1].

Значення може бути приблизно оцінене із співвідношення [1]:

де – борівський радіус, який чисельно рівний

Тут  – діелектрична проникність ( [4]),  – ефективна маса електрона. При критична концентрація становить .

Концентрація електронів можна розрахувати з наступної формули [44]:

Концентрації точкових дефектів у кристалі при температурі можуть бути визначені шляхом мінімізації вільної енергії [51-60]:

Зважаючи на те, що область гомогенності самарій моносульфіду лежить на боці надлишку металу, то логічно розглянути модель в якій враховано лише вакансії сульфуру – акцепторні дефекти, та антиструктурні атоми самарію – донорні дефекти [4, 26].

Як випливає з аналізу [61], при утворенні вакансії частота коливань навколишніх атомів змінюється (збільшується чи зменшується) приблизно у два рази. Причому, збільшення частоти () призводить до збільшення енергії утворення дефекту і, відповідно, до зменшення концентрації вакансій, а зменшення (,) – до зменшення енергії утворення дефекту та до збільшення концентрації вакансій. Для оцінки максимальної концентрації вакансій при розрахунку величина приймалась рівною .

Розподіл загальної концентрації між станами з різними значеннями ( [4]), можна отримати, припускаючи, що при даній температурі йони розподіляються відповідно до статистики Больцмана [62]:

де – енергія йонізації -електрона йона самарію у -му збудженому стані, –загальна концентрація.

Оскільки ширина забороненої зони  еВ [26], то при досліджуваних температурах концентрація вільних дірок буде незначною і в рівнянні електронейтральності її можна не враховувати.

Хімічний потенціал можна визначити з наступної формули [53, 63-69].

де – концентрація електронів, – хімічний потенціал електронів.

Згідно з літературними даними, при розрахунку концентрацій точкових дефектів вважали що антиструктурний дефект є мілким донором з енергією йонізації еВ [4].

При виборі енергій йонізаці -електронів використано результати роботи [15], згідно якої у енергетичній структурі самарій моносульфіду необхідно враховувати основний -рівень електронів ( еВ), перший збуджений ( еВ), та другий збуджений, який кристалічним полем розщеплюється на п’ять окремих рівнів (еВ, еВ, еВ, еВ, еВ).

Розрахунки для

Розрахунки для

**Таблиця 2.1**

Результати розрахунків кількості іонізованих дефектів

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
|  |  |  |
| Борівський радіус , нм |  |  |
| Критична концентрація електронів , |  |  |
| Концентрація  електронів , |  |  |
| Хімічний потенціал, |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
|  |  |  |
| Кількість іонізованих дефектів |  |  |

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.

Варто звернути увагу на те, що в області температур теоретична залежність майже на порядок відрізняються від експериментальних даних. 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. Варто зауважити, що концентрація вакансій може змінюватись в залежності від вмісту надлишкових атомів самарію.

# ВИСНОВКИ

1. На основі термохімічних даних розраховано енергії утворення моновакансій металу і халькогену а також антиструкутрних дефектів у кристалах . Показано, що енергії утворення анти структурних дефектів для більшості матеріалів є меншими за енергії утворення вакансій, що свідчить про вищу ймовірність утворення перших.

2. Розраховано критичні концентрації вільних носіїв заряду при яких відбувається фазовий перехід напівпровідник-метал. На прикладі моно сульфіду самарію, вважаючи, що домінуючим дефектом є однократно позитивно йонізований антиструкутрний атом металу (донорний дефект), проведено розрахунок концентрації даних дефектів при якій забезпечується утворення критичної концентрації носіїв. На основі отриманих даних можна проводити розрахунок шихти, для отримання матеріалу з наперед заданими металічними чи напівпровідниковими властивостями.

# СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Голубков А. В. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов / А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. – Ленинград: Наука, 1973. – 304 с.
2. Сергеева В.М.. Исследование области гомогенности SmS / В.М. Сергеева, Е.В. Гончарова, Н.Ф. Картенко [и др.] // Неорганические материалы. – 1972. – Т.13, №12. – С.2114-2119.
3. Гордиенко С.П.. Термодинамика соединения лантаноидов: Справочник / С.П. Гордиенко, Б. В. Феночка, Г. Ш. Виксман. – К: Наук. думка, 1979. – 376 с.
4. Каминский В.В.. Концентрационная модель фазовых переходов полупроводник–металл в SmS / В. В. Каминский, Л.Н. Васильев // Физика твёрдого тела. – 2008. –Т. 50, № 4. – С. 685-688.
5. Каминский В.В.. Исследование температурной зависимости параметра кристаллической решетки SmS / В. В. Каминский, Н.В. Шаренкова, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьев // Физика твёрдого тела. – 2005. – Т.47, № 2. – С. 217-219.
6. Крегер Ф. Химия несовершенных кристалов / Каминский Ф. – пер. с англ. «Мир» М.: Наука, 1972. – 64 с.
7. Ормонт Б. Ф. Введение в физическую химию и кристаллохимию полкпроводников / Каминский Ф. – «Высшая школа» М.: Наука, 1968. – 251 с.
8. Смирнов И.А.. Фазовый переход полупроводник – металл в редкоземельных полупроводниках (монохалькогениды самария) / И.А. Смирнов, В.С. Оскотский // Успехи физических наук. – 1978. – Т. 124, В. 2. – С.241-278.
9. Дагис Р.С.. Одноэлектронные состояния редкоземельных элементов в неметаллических редкоземельных монохалькогенидах / Р.С. Дагис, Ф.Г. Анисимов // Физика твёрдого тела. – 1984. – Т.26, В.3. – С.899-901.
10. Рыжыков М.В.. Возможности кластерного метода дискретного варьирования для изучения электронной структуры монохалькогенидов РЗЭ / М.В. Рыжыков, В.А. Губанов // Журнал структурной химии. – 1987. – Т.28, № 1. – С. 31-38.
11. Jarrige I.. Pressure-induced Mixed-valence Behavior in SmX (X=S, Se, Te) in the Light of Resonant X-ray Emission Spectroscopy / I. Jarrige, H. Yamaoka, J.-P. Rueff [a. oth.] // Phys. Rev. B. – 2005. V. 72. – Р. 075-122.
12. Солдатов А.В.. Особенности зонной структуры двухвалентных моносульфидов РЗЭ / А.В. Солдатов, Г.И. Альперович, А.Н. Гусатинский // Физика твёрдого тела. – 1985. – Т.27, № 4. – С.1237-1239.
13. Фарберович О.В.. Зонная структура и фазовый переход полупроводник – метал в соединении SmS / О.В. Фарберович // Физика твёрдого тела. – 1979. – Т.21, № 11. – С. 3434-3440.
14. Масюкова Н.И.. Теоретическое исследование электронной структуры и электрофизических свойств моносульфида самария / Н.И. Масюкова, О.В. Фарберович // Физика твёрдого тела. – 1993. – Т.35, № 1. – С.138-144.
15. Улашкевич Ю.В.. Особенности инфракрасных спектров отражения полупроводникового Sm S в области гомогенности / Ю.В. Улашкевич, В.В. Каминский, А.В. Голубков // Физика и техника полупроводников, Т. 43, № 3. С. 324-328 (2009).
16. Оскотский В.С.. Интерпретация спектра поглощения металлической пленки SmS / В.С. Оскотский // Физика твёрдого тела. – 1977. – Т.19, № 6. – С.1825-1826.
17. Шадричев Е.В.. Явления переноса и зона проводимости полупроводниковой фазы SmS. / Е.В. Шадричев, Л.С. Парфеньева, В.И. Тамарченко [и др.] // Физика твердого тела. – 1976. – Т.18, №8. С. 2380-2385.
18. Голубков А.В.. О механизме явлений переноса в сульфиде самария / А.В.Голубков, Е.В.Гончаров, В.П.Жузе, И.Г. Манойл // Физика твёрдого тела. – 1965. – Т 9. – С. 2430-2436.
19. Васильев Л.Н.. Электропроводность тонких пленок SmS / Л.Н. Васильев, В.В. Каминский, Ю.М. Курапов [и др.] // Физика твёрдого тела. – 1996. – Т. 38, № 3.
20. Каминский B.B.. Возникновение электродвижущей силы при изменении валентности ионов самария в процессе фазового перехода в монокристаллах SmS / В.В. Каминский, С.М.Соловьев // Физика твёрдого тела. – 2002. – Т.43, №3. – С. 423-426.
21. Каминский B.B.. Механизм возникновения электродвижущей силы при нагревании монокристаллов SmS / В. В. Каминский, Л.Н. Васильев, М.В. Романова, С.М. Соловьев // Физика твёрдого тела. – 2001. – Т. 43, № 6. – С.997-999.
22. Каминский B.B.. Дефектные ионы самария и эффект генерации електродвижущей силы в SmS / В.В. Каминский, А.В.Голубков, Л.Н. Васильев // Физика твёрдого тела. – 2002. – Т.44, №8. – С.1501-1505.
23. Каминский В.В.. Тепловые эффекты, возникающие в монокристаллах сульфида самария под действием равномерного нагрева / В.В. Каминский, С.М.Соловьев // Письма в Журнал технической физики. – 2005. – Т.31, №14. – С. 45-49.
24. Васильев Л.Н.. О структуре дефектов в SmS / Л.Н. Васильев, В. В. Каминский, М.В. Романова [и др.] // Физика твёрдого тела. – 2006. – Т.48, № 10. – С. 1777-1778.
25. Каминский В.В.. Термовольтаический эффект в поликристаллическом SmS / В. В. Каминский, В.А. Дидик, М.М. Казанин [и др.] // Письма в Журнал технической физики. – 2009. – Т.35, № 21. – С. 16-22.
26. Голубков А.В.. Уточнение модели электропереноса в полупроводниковой фазе SmS / А.В. Голубков, Е.В. Гончаров, В.А. Капустин [и др.] // Физика твёрдого тела. – 1980. – Т.22, № 12. – С. 3561-3567.
27. Голубков А.В.. Термоєлектрические свойства SmSx (х=0,8-1,5) / А.В. Голубков, М.М. Казанин, В.В. Каминский [и др.] // Неорганические материалы. – Т.39, В.12. – С.1448-1454.
28. Каминский В. В.. Пьезосопротивление моносульфида самария при криогенніх температурах / В. В. Каминский, Н.Н Степанов, Л.Н. Васильев [и др.] // Физика твёрдого тела. – 1985. – Т.27, № 7. – С. 2162-2165.
29. Васильев Л.Н.. Концентрационный механизм пьезосопротивления SmS / Л.Н. Васильев, В.В. Каминский // Физика твёрдого тела. – 1994. – Т. 36, № 4. – C. 1172-1175.
30. Flahaut J., Laruelle P. Progress in the Science and Technology of the Rare Earth, v. 3. Ed. Le Roy Eyring. Oxford, 1968, p.149.
31. Lebedev A.I.. Determination of Tm charge state in PbTe(Tm) by XANES method / A.I. Lebedev, I.A. Sluchinskaya, S.G. Nikitenko, S.G. Dorofeev // Physica Scripta. – 2005. – V.T115. – P.365-368.
32. Карапетьянц М. Х., Карапетьянц М. А. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ. «Химия», М. 1968.
33. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. ИЛ., М., 1954.
34. Радзиковская С. В., Марченко В. И. Сульфиды редкоземельных металов и актинидов. «Наукова думка», Киев, 1966.
35. Марковский Л. Я., Песина Е. Я., Смирнова Р. И., ЖПХ, 38, 441, 1965.
36. Оболончик В. А., Янаки А. А. Сб. «Халькогениды». «Наукова думка», Киев, 1967.
37. Чукалин В. И., Ярембаш Е. И., Виленский А. И. Неорганические материалы, 3, 1538, 1967.
38. Zayachuk D.. Native defects and rare-earth impurities interaction in IV-VI crystals / D. Zayachuk, Ye. Polyhach, E. Slynko [a. oth.] // Physica B. – 2001. – V.308-310. – P.1057-1060.
39. Каминский В.В.. Деформационный потенциал зоны проводимости полупроводникового SmS и переход полупроводник – металл в нем / В.В.Каминский, В.А. Капустин, И.А. Смирнов // Физика твёрдого тела. – 1980. – Т.22, № 12. – С.3568-3571.
40. Landelli A., Gas. Chim. Ital., 85, 881, 1955.
41. Вернер В.Д,. Энергия образования вакансий атомов металлов в арсениде галлия и в антимониде индия / В.Д, Вернер Д.К. Ничуговский // Физика твёрдого тела. – 1973. – Т. 15. – С. 2012–2013.
42. Прокопів В.В.. Енергії утворення моновакансій у кристалах А3В5 та А4В6 / В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Л.Д. Юрчишин. // Фізика і хімія твердого тіла. – 2010. – Т. 11, № 4. – С. 849-852.
43. Горічок І.В.. Енергії утворення вакансій у кристалах А2В6 / І.В. Горічок // Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С.322-324.
44. Бацанов С.С.. Структурная химия. Факты и зависимости / С.С. Бацанов. – М: Диалог-МГУ, 2000. – 292 с.
45. Аскеров Б.М.. Электронные явления переноса в полупроводниках / Б.М. Аскеров. – М.: Наука, 1985.– 320 c.
46. Маринчева В.Е.. Фазовый переход полупроводник– металл в высокодисперсных порошках моносульфида самария / В.Е. Маринчева, М.Н. Набока, В.Н. Тупикина, Е.А. Моргуненко // Неорганические материалы. – 1989. – Т.25, №.7. – Р.1076-1080.
47. Chatterje A.. Pressure-induced electronic collapse and structural changes in rare-earth monochalcogenides/ A.Chatterje, A.K. Singh, A. Jayaraman // Phys.Rev. B. – 1972. – V.6, N.6. – P. 2285-2291.
48. Кнунянц И.Л. Химическая энциклопедия. В пяти томах. / И.Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1988.
49. Радзиковская С.В.. Сульфиды редкоземельных металлов и актиноидов / С.В.Радзиковская, В.И.Марченко. – К.: Наукова думка, 1966.
50. Заячук Д.М.. Власні дефекти та електронні процеси в А4B6 / Д.М. Заячук, А. Шендеровський. // Український фізичний журнал. – Т. 36, № 11. – С. 1692-1713.
51. Болеста І.. Фізика твердого тіла / Болеста І.. – Львів, ЛНУ ім. І. Франка, 2003.
52. Горічок І.В. Термодинаміка і кристалохімія точкових дефектів у бездомішкових та легованих галогенами (Cl, Br, I) кристалах кадмій телуриду. – Рукопис. Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата хімічних наук за спеціальністю 02.00.21 – хімія твердого тіла. Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, 2010.
53. Жирифалько Л. Статистическая физика твердого тела / Л. Жирифалько –M.: Наука, 1985. – 386 с.
54. Булярский С. В. Термодинамика комплексообразования и кластеризации дефектов в полупроводниках / С.В. Булярский, В.В. Светухин, П.Е. Львов // Физика и техника полупроводников. – 2000. – Т.34, N.4. – C. 385–388.
55. Кайданов В.И. Самокомпенсация электрически активних примесей собственными дефектами в полупроводниках AIVBVI / В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич // Физика и техника полупроводников, – 1994. – Т. 28. № 3. – С. 369-393.
56. Бытенский Л.И. Самокомпенсация акцепторов вакансиями в сульфиде и селениде свинца, легированних таллием / Л.И. Бытенский, В.И. Кайданов, Р.Б. Мельник [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1980. – Т.14, № 1. – С. 74–79.
57. Немов С.А. Особенности электрической компенсации примеси висмута в PbSe / C.А. Немов, Т.А. Гаврикова, В.А. Зыков [и др.] // Физика и техника полупроводников. – 1998. – Т.32, N 7. – С. 775–777.
58. Забродский Ю.Р.. Статистическое взаимодействие электронов с дефектами и переход кристалла в суперионное состояние / Ю.Р. Забродский, Ю.Б. Решетняк // Физика твёрдого тела. – Т.33, №5. –С. 1337–1343.
59. Гатаулин О.Ф.. Аддитивный вклад в потенциал кристаллического поля при деформационном сдвиге, обусловленном замещением ионов / О.Ф.Гатаулин, Е.П.Жеглов, Ю.М.Рыжманов // Физика твёрдого тела. – 1993. – Т.35, №10.– Р. 2658–2663.
60. Волков Б.А.. Зонная структура полупроводников группы А4В6 в приближении сильной святи на р-орбиталях / Волков Б.А., Панкратов О.А., Сазонов А.В. // Физика и техника полупроводников. – 1982. – Т. 16, № 10. – С. 1734-1742.
61. Ф. Крегер. Химия несовершенных кристаллов / Ф. Крегер. – М.: Мир, 1972.
62. Захаров И. В.. Химическая термодинамика, (задачи • примеры • задания) Учебное пособие / И. В. Захаров, А. Т. Никитаев, В. Н. Простов, А.П. Пурмаль, под ред. В. Н. Простова. – М.: МФТИ, 2000. – 100 с.
63. Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики / В. К Семенченко. – М.: Просвещение, 1966. – 396 c.
64. Медведев С.А. Физика и химия соединений АIIBVI / С.А. Медведев. – М.: Мир, 1970. – 624 c.\
65. Кайданов В.И.. Глубокие и резонансные состояния в полупроводниках типа АIVBVI / В.И. Кайданов, Ю.И. Равич // Успехи физических наук. – 1985. – Т. 145, № 1. – C. 51-83.
66. Светухин В.В.. Термодинамика взаимодействия примесных атомов с системой квантовых точек / В.В.Светухин, С.В.Булярский, Д.В.Санчищин // Письма в Журнал технической физики. – 2004. – Т.30, № 6. – С. 9-15.
67. Сергеєва Л.А.. Упругие свойства и дефекты полупровдниковых пленок А2В6 / Л.А. Сергеєва // Неорганические материалы. – 1980. – Т.16. N.8. – С. 1346–1351.
68. Popov Yu.M.. Stoishiometry in crystal compounds and its influence on their physical properties. Proceedings of the Lebedev Physics institute Аcademy of sciences of the USSR. Series editor N.G.Basov. V. 177 / Yu.M. Popov. – New York: Commak, 1988. – 530 p.
69. Кайданов В.И.. Резонансное рассеяние носителей тока в полупроводниках типа А4В6 / В.И. Кайданов, С.А. Немов, Ю.И. Равич // Физика и техника полупроводников. – 1992. – Т. 26, № 2. – С. 201-222.