

Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, М.О. Шевчук

Електронні стани та електричні властивості моносольфіду самарію

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

Проведено модельні розрахунки, що пояснюють температурну залежність концентрації вільних носіїв струму у моносольфіді самарію. Використано модель, у якій враховано наявність в енергетичній структурі кристала мілких донорних рівнів, зумовлених присутністю у кристалічній ґратці власних точкових дефектів, а також f-рівнів атома самарію: основного, першого збудженого, та другого збудженого, який кристалічним полем розщеплюється на п'ять окремих рівнів. Запропонована модель носить універсальний характер і може бути застосовна також для розрахунку параметрів інших властивостей в SmS, зокрема і фазового переходу напівпровідник – метал.

Ключові слова: моносольфід самарію, електронні стани, електричні властивості.

Стаття поступила до редакції 23.04.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

Велика зацікавленість у дослідженнях кристалів моносольфіду самарію зумовлена значними можливостями практичного використання цього матеріалу, завдяки наявності рекордно великого тензорезистивного ефекту (коефіцієнт тензочутливості $K = 850$ при температурі $T = 77$ К) [1], ізоморфного фазового переходу I роду „напівпровідник-метал” при низькому для напівпровідників тиску 650 МПа [1], а також виникненні електричної напруги при рівномірному нагріві зразка в умовах відсутності зовнішніх градієнтів температури при $T \approx (400-500)$ К (термовольтаїчний ефект) [1].

У основі всіх цих властивостей лежить поведінка 4f-рівнів йонів Sm^{2+} при різних фізичних впливах на зразок SmS. У зв'язку з цим представляє інтерес дослідження як самих 4f-рівнів, так і їх збуджених станів. Знання положення збуджених станів 4f-рівнів важливе з тієї причини, що концентрація електронів на них $\sim 10^{21} \text{см}^{-3}$, і тому правильне визначення їх вкладу в концентрацію електронів провідності є дуже важливим при розрахунках тензорезистивного і термовольтаїчного ефектів, а також тиску, що відповідає фазовому переходу [2].

Інформацію про енергію цих станів було отримано у роботі [1], на основі оптичних досліджень електронних переходів між основним станом йона Sm^{2+} , яке відповідає конфігурації $4f_6$ (терм 7F_0), і

збудженими станами (терми 7F_J). Такі переходи заборонені за правилом парності усередині однієї електронної конфігурації у вільному йоні, але під впливом кристалічного поля стають слабо дозволеними.

При дослідженні переходів 7F_0 - 7F_1 , 7F_0 - 7F_2 було встановлено, що енергія першого переходу близька до відповідного значення для вільного йона [1], а енергія другого – суттєво відрізняється від аналогічного значення для вільного йона. Так, у кристалі рівень 7F_2 зсувається на енергетичній схемі в бік дна зони провідності та відбувається його мультиплетне розщеплення на п'ять рівнів (рис.1).

Метою роботи є визначення концентрацій вільних носіїв заряду у кристалах SmS з врахуванням у моделі мультиплетного розщеплення 7F_2 енергетичного рівня.

I. Розрахунок концентрації електронів

Концентрація електронів у зоні провідності розраховувалась за формулою:

$$n = \left(\frac{2\pi m^* kT}{h^2} \right)^{3/2} a e^{b \frac{\mu}{kT}}, \quad (1)$$

де коефіцієнти a та b – поправки, що враховують ступінь виродження носіїв і враховуються чисельно при апроксимації інтеграла Фермі, μ – хімічний потенціал електронів.

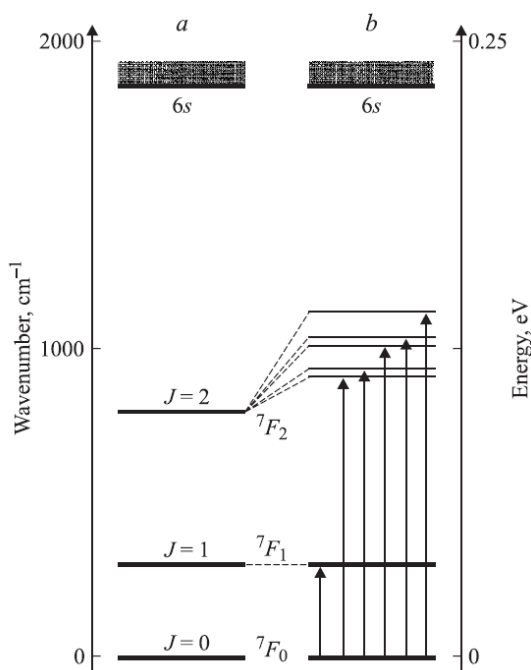


Рис. 1. Зонна структура напівпровідникового SmS поблизу дна зони провідності: а – енергетичні рівні 4f-електронів представлені аналогічно рівням вільного йона Sm^{2+} ; б – енергетичні рівні і електричні дипольні переходи представлені згідно [1].

Концентрація електронів на f-рівнях, та донорному рівні, зумовленому наявністю у кристалі антиструктурних дефектів [2], визначаються як:

$$n_{d,f} = \frac{N_{d,f}}{1 + 2g_J a \exp\left(\frac{-\epsilon_{d,f} + \mu}{kT}\right)}, \quad (2)$$

де $N_{d,f}$ – концентрація антиструктурних дефектів та атомів самарію Sm, g_J – фактор виродження енергетичного рівня ($g_J = 2J+1$ [2]), $\epsilon_{d,f}$ – положення відповідного енергетичного рівня у енергетичній схемі кристала.

Розподіл загальної концентрації N_f між станами з різними значеннями J, можна отримати, припускаючи, що при даній температурі йони розподіляються відповідно до статистики Больцмана [2]:

$$N_{f_j} = N_f \frac{(2J+1) \exp\left(\frac{-\epsilon_{f_j}}{kT}\right)}{\sum (2J+1) \exp\left(\frac{-\epsilon_{f_j}}{kT}\right)}, \quad (3)$$

Величина хімічного потенціалу μ чисельно визначається з рівняння електронейтральності:

$$n = n_d + \sum N_{f_j}. \quad (4)$$

Оскільки ширина забороненої зони SmS $E_g = 2,3$ eV [3], то при досліджуваних температурах концентрація вільних дірок буде незначною і в рівнянні електронейтральності її можна не враховувати.

II. Результати розрахунків та їх обговорення

Результати проведених розрахунків представлено на рис.2-3. Крива 1 на рис. 2 розрахована без врахування розщеплення 7F_2 рівня та з використанням параметрів, запропонованих у [2]: енергія донорного рівня антиструктурного дефекту $\epsilon_d = E_C - 0,045$ eV; концентрація антиструктурних дефектів $N_d = (1-10) \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, ефективна маса електронів $m^* = 1,00 m_0$.

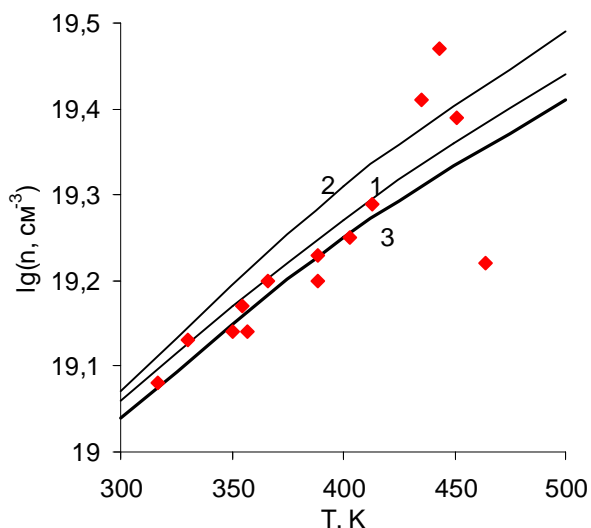


Рис.2. Залежність концентрації електронів для кристалів SmS від температури. Точки – експеримент, криві – розрахунок: 1 – розщеплення 7F_2 рівня не враховано, $m^* = 1.0 m_0$; 2 – враховано розщеплення 7F_2 рівня, $m^* = 1.0 m_0$; 3 – враховано розщеплення 7F_2 рівня, $m^* = 0.78 m_0$.

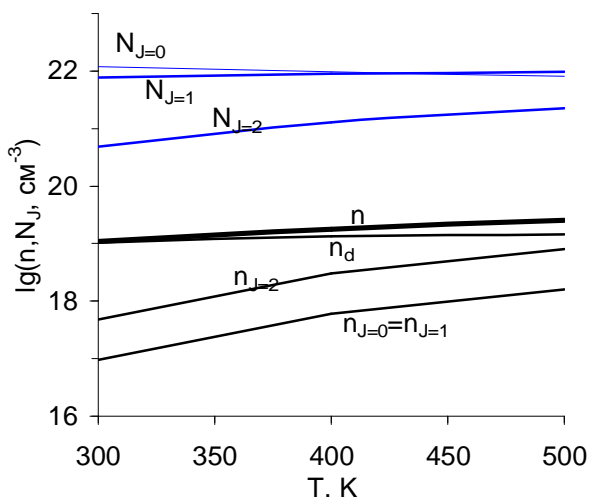


Рис.3. Залежність концентрації електронів n та концентрації атомів самарію N_J , що перебувають у стані з різним значенням J, від температури для кристалів SmS, визначена з врахуванням розщеплення 7F_2 рівня та $m^* = 0.78 m_0$. n – загальна концентрація, n_d – концентрація йонізованих антиструктурних дефектів, n_J – концентрація йонізованих атомів самарію з різними значеннями J.

Врахування розщеплення 7F_2 рівня збільшує розрахункову концентрацію електронів (рис.2, крива 2), у порівнянні з моделлю, що не враховує цього розщеплення, і теоретична крива розміщується над експериментальними даними.

Але якщо при розрахунку використати експериментальне значення ефективної маси електронів $0,78 m_0$ [3], а не запропоноване у [2] $1,00 m_0$, що на нашу думку є більш коректним, то вдається отримати краще узгодження експериментальних і теоретичних залежностей (рис.2, крива 3). Оскільки значення $0,78 m_0$ відповідає ефективній масі у s-зоні провідності, то на основі отриманих результатів, можна стверджувати, що до температури 450 K вплив d-зони на електронні властивості SmS не є суттєвим.

На відміну від запропонованої авторами роботи [2] моделі, використане у даній роботі для розрахунку температурних залежностей концентрацій електронів рівняння (4) не враховує наявності у кристалі компенсуючих акцепторів, концентрація яких точно визначена бути не може і фактично є параметром моделі. Присутність акцепторних центрів, зумовлена наявністю у кристалі вакансій сірки, які на думку авторів [4] є компенсуючими центрами. Проте, як видно з рис.2, відмова від врахування компенсуючих акцепторних центрів ніяк не погіршує результатів розрахунку.

Висновки

1. Використовуючи модель енергетичної структури кристалів моноссульфіду самарію, у якій врахова-

но мілкі донорні рівні, зумовлені присутністю у кристалічній ґратці власних точкових дефектів, та f-рівні атома самарію (основного, першого збудженого, та другого збудженого, який кристалічним полем розщеплюється на п'ять окремих рівнів), розраховано температурну залежність концентрації вільних електронів.

2. Встановлено, що, на відміну від раніше запропонованих у літературі аналогічних моделей, оптимальним значенням ефективної маси електронів є $m^* = 0,78 m_0$, що співпадає з представленими у літературі експериментальними даними.
3. Отримані температурні залежності задовільно описують експериментальні дані, що свідчить про адекватність представленої моделі та можливість її використання для розрахунку інших властивостей SmS, зокрема термовольтаїчного ефекту і фазового переходу „напівпровідник – метал”.

Фреїк Д.М. – заслужений діяч науки і техніки України, доктор хімічних наук, професор, директор Фізико-хімічного інституту, завідувач кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;
Шевчук М.О. – аспірант;

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

- [1] Ю.В. Улашкевич, В.В. Каминский, А.В. Голубков. Особенности инфракрасных спектров отражения полупроводникового SmS в области гомогенности // *ФТТ*, Т. 43, № 3. С. 324-328 (2009).
- [2] В. В. Каминский, Л.Н. Васильев. Концентрационная модель фазовых переходов полупроводник–металл в SmS // *ФТТ*, Т. 50, № 4. С. 685-688 (2008).
- [3] А.В. Голубков, Е.В. Гончаров, В.А. Капустин, М.В. Романова, И.А. Смирнов. Уточнение модели электропереноса в полупроводниковой фазе SmS // *ФТТ*, Т. 22, № 12. С. 3561-3567 (1980).
- [4] Л.Н. Васильев, В.В. Каминский. Концентрационный механизм пьезосопротивления SmS // *ФТТ*, Т.36, №4. С.1172-1175 (1994).

D.M. Freik, I.V. Gorichok, M.O. Shevchuk

Electronic States and Electrical Properties of Samarium Monosulfid

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

A model calculation to explain the temperature dependence of the concentration of free carriers in samarium monosulfid. Used models, which included the presence in the energy of the crystal structure of shallow donor levels caused by the presence in the crystal lattice of intrinsic point defects, and f-level atom samarium: basic, first excited and second excited that crystalline field split into five separate levels. The model is universal and can be applicable also for calculating the parameters of other properties in SmS, including the phase transition semiconductor - metal.