

М.О. Шевчук, В.М. Бойчук

Кристалоквазіхімія точкових дефектів самарій сульфід

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

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для моделі дефектної підсистеми нестехіометричного самарій сульфід з урахуванням утворення антиструктурного дефекту та двозарядних вакансій в катіонній і аніонній підгратках. 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.

Стаття постуила до редакції 15.04.2011; прийнята до друку 15.06.2011.

Вступ

В останній час увагу дослідників привертають сполуки на основі рідкісноземельних елементів (РЗЕ) у зв'язку із їхніми особливими властивостями, перспективою фундаментальних фізико-хімічних досліджень та технічних використань: мікроелектроніка, радіотехніка, термоелектричне перетворення енергії, отримання низьких температур [1].

Не дивлячись на широкий спектр робіт, присвячених дослідженню фізико-хімічних властивостей халькогенідів РЗЕ і, зокрема, SmS [1-6], питання, 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 її кристалоквазіхімічне моделювання.

I. Фізико-хімічні властивості

Моноссульфід самарію (SmS) – рідкісноземельний напівпровідник n-типу провідності, який кристалізується в структурі типу NaCl зі сталою гратки $a = 5,97 \text{ \AA}$ [2].

У зразках SmS стехіометричного складу, як правило, спостерігається включення фази Sm₃S₄ [3]. З цього слідує, що в об'ємі зразка SmS повинні знаходитися надлишкові йони самарію. Оскільки SmS володіє областю гомогенності на боці надлишку Sm, для визначення місця розміщення надстехіометричного самарію необхідно розглянути його властивості в межах області гомогенності. В

роботах [4, 5] встановлено, що SmS представляє собою односторонню фазу змінного складу протяжністю (50–54) ат.% Sm. Період кристалічної гратки самарій сульфід змінюється незначно [2, 6]. Коефіцієнт Холла, електропровідність, термо-е.р.с. і теплопровідність кристалічної гратки різко змінюються в залежності від складу в інтервалі 50,0–50,5 ат. % Sm і плавно в області 50,5–54,0 ат. % Sm. При цьому в межах області 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 області гомогенності властивості SmS змінюються від напівпровідникових до напівметалічних.

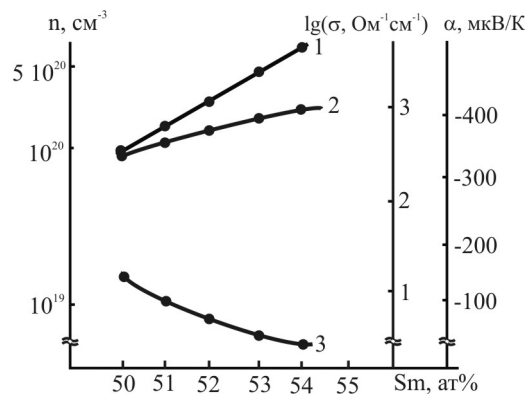


Рис. 1. Залежність холлівської концентрації носіїв струму (n – 1), питомої електропровідності (σ – 2) і термо-е.р.с. (α – 3) SmS від вмісту самарію [1, 5].

II. Моделі дефектоутворення в нестехіометричному SmS

Відомо, що в монокристалічних самарій знаходиться в двовалентному стані. Проте існує кілька припущень щодо розміщення надстехіометричного самарію в кристалічній ґратці сполуки [1, 5, 6].

На рис. 2 представлені значення експериментальної і розрахованої густини в залежності від складу у випадку трьох моделей кристалохімічної будови SmS [6]:

- модель (1): надлишок самарію вкорінюється в міжвузля кристалічної ґратки – крива 1;
- модель (2): надлишкові атоми самарію добудовують катіонну підґратку з утворенням вакансій в підґратці сульфору – крива 2;
- модель (3): надлишкові атоми розміщуються в аніонній підґратці. При цьому частина вакансій залишається незаповненою (рис. 3).

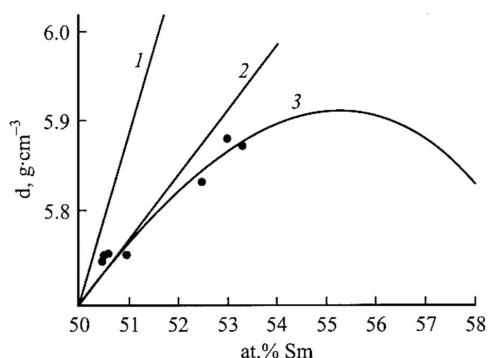


Рис. 2. Залежність густини кристалів SmS від величини відхилення від стехіометрії. Точки – експеримент; криві – розрахунок для моделей: 1 – (1); 2 – (2); 3 – (3) [6].

Як видно з рис. 2, 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) застосовна лише для малих

концентрацій надлишкового самарію. Лише модель (3) задовольняє експериментальним даним на всьому діапазоні концентрацій.

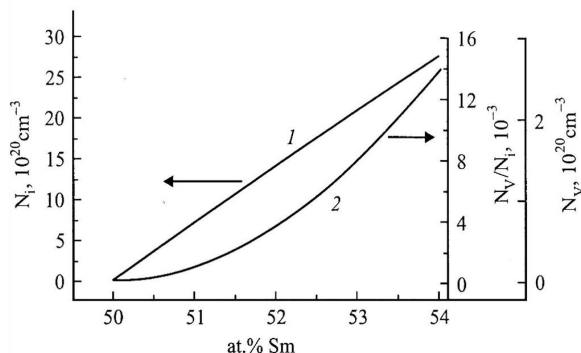


Рис. 3. Залежність концентрацій надлишкового самарію (крива 1) і вакансій сульфору (крива 2) в SmS від величини відхилення від стехіометрії [6].

Таким чином, можна зробити висновок про те, що надстехіометричний самарій займає як катіонні, так і аніонні позиції (утворення антиструктурного дефекту).

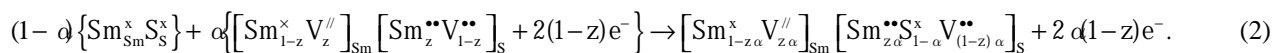
III. Кристалоквазіхімічний аналіз дефектної підсистеми

Використовуючи метод кристалоквазіхімії, опишемо дефектну підсистему n-SmS. В основі кристалоквазіхімічного аналізу лежить суперпозиція відповідного легуючого кластера і кристалохімічної формули сполуки [7]. Кристалоквазіхімічний кластер формуються 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.

Отже, кристалоквазіхімічний кластер n-SmS (надлишок самарію у границях області гомогенності) буде представлений як:



А кристалоквазіхімічна формула:



Тут α – відхилення від стехіометричного складу в основній матриці на боці самарію, e^- – електрон, „x” – нейтральний заряд.

Запропонований механізм дефектоутворення, а також кристалоквазіхімічна формула (3) дають можливість знайти аналітичні залежності як концентрації окремих точкових дефектів, так і носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу у базовій сполуці (α). Так, рівняння електронейтральності в цьому випадку матиме вигляд:

$$n + q_{V_{Sm}^{//}} [V_{Sm}^{//}] = q_{Sm_S^{**}} [Sm_S^{**}] + q_{V_S^{**}} [V_S^{**}] \quad (3)$$

де $n = 2A\alpha(1-z)$, $[V_{Sm}^{//}] = A z \alpha$, $[V_S^{**}] = A(1-z)\alpha$, $[Sm_S^{**}] = A z \alpha$, $q_{V_{Sm}^{//}} = q_{V_S^{**}} = q_{Sm_S^{**}} = 2$.

Тоді холлівська концентрація, згідно (3), буде: $n_H = 2A\alpha(1-z)$.

IV. Результати та їх обговорення

Деякі результати розрахунку холлівської концентрації (n_H) для моделі (3) нестехіометричних кристалів самарій сульфїду приведено на рис. 4–6.

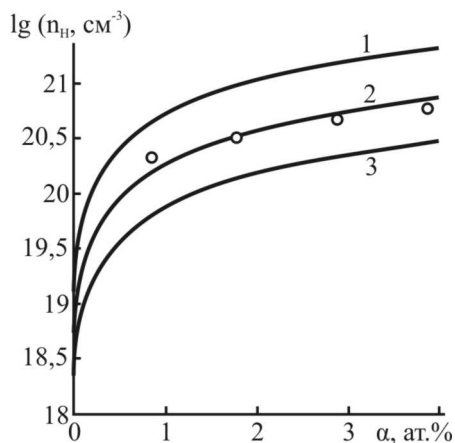


Рис. 4. Залежність холлівської концентрації (n_H) в кристалах SmS від вмісту надстехіометричного Sm для різних значень частки антиструктурного самарію Sm_S (z): 1 – 0,3; 2 – 0,75; 3 – 0,9. Криві – кристалоквазіхімічний розрахунок для моделі (3). Точки – експеримент [1, 5].

При збільшенні вмісту надстехіометричного самарію (α) холлівська концентрація носіїв струму зростає, що добре корелює з експериментом (рис. 4).

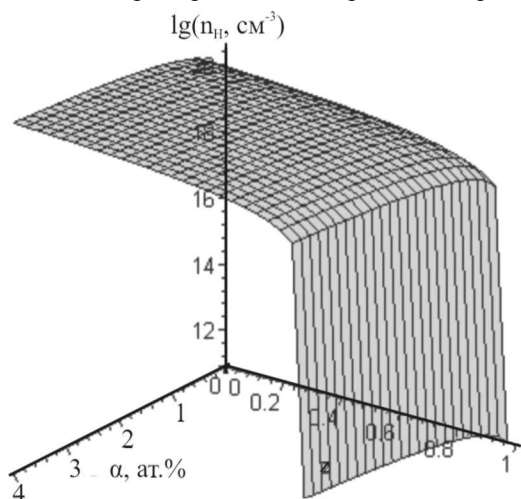


Рис. 5. Просторова діаграма залежності холлівської концентрації (n_H) в кристалах SmS від величини початкового відхилення від стехіометрії на боці Sm (α) та частки антиструктурного самарію Sm_S (z).

Як видно з рис. 4, 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 – α – z (рис. 5). Шляхом порівняння експериментальних даних [1, 5] і розрахунку (рис. 4) встановлено, що частка антиструктурних дефектів Sm_S становить: $z \approx 0,75$.

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. 6). При цьому концентрації катіонних вакансій V_{Sm}^{2-} (рис. 6 –

крива 1) та антиструктурного дефекту Sm_S^{2+} (рис. 6 – крива 2) є вищі за концентрацію аніонних вакансій V_S^{2+} (рис. 6 – крива 4).

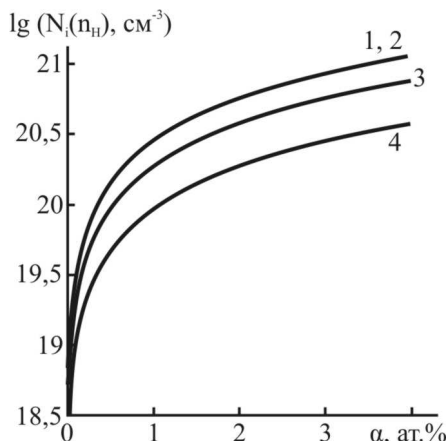


Рис. 6. Залежності холлівської концентрації (n_H – 3) та концентрації точкових дефектів (1 – $[V_{Sm}^{2-}]$, 2 – $[Sm_S^{2+}]$, 4 – $[V_S^{2+}]$) для SmS від вмісту надстехіометричного Sm для $z = 0,75$.

Висновки

1. Проаналізовано залежності фізико-хімічних властивостей нестехіометричного самарій сульфідів в межах області гомогенності.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічну модель дефектної підсистеми нестехіометричних кристалів SmS, яка враховує наявність двозарядних вакансій в катіонній і аніонній підґратках (V_{Sm}^{2-} , V_S^{2+}) та антиструктурного дефекту (Sm_S^{2+}).
3. Представлено результати розрахунків залежностей холлівської концентрації носіїв для SmS від вмісту надстехіометричного Sm та частки надлишкового самарію в позиції сульфур Sm_S .
4. Встановлено, що частка надстехіометричного самарію, який займає антиструктурні позиції Sm_S , складає: $z \approx 0,75$.

Робота виконана у рамках наукового проекту МОНУ (державний реєстраційний номер 0107U006768).

Автори висловлюють вдячність професору Фреїку Д.М. за постановку задачі дослідження та аналіз результатів та аспіранту Туровській Л.В. за допомогу при проведенні розрахунків.

Шевчук М.О. – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла;
Бойчук В.М. – кандидат хімічних наук, доцент.

- [1] А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, В.П. Жузе, Г.М. Логинов, В.М. Сергеева, И.А. Смирнов. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*. Наука, Л. 304 с. (1973).
- [2] В.В. Каминский, Н.В. Шаренкова, Л.Н. Васильев, С.М. Соловьев. Исследование температурной зависимости параметра кристаллической решетки SmS // *Физика твердого тела*, **47** (2), сс. 217–219 (2005).
- [3] А.В. Голубков, В.М. Сергеева. О существовании областей гомогенности монокхалькогенидов редкоземельных элементов // *ЖВХО им. Д.И. Менделеева*, **26** (6), сс. 45–53 (1981).
- [4] В.М. Сергеева, Е.В. Гончарова, Н.Ф. Карпенко, М.А. Дёмина, И.А. Смирнов, А.Н. Андриюшин, Ю.К. Мисюрев. Исследование области гомогенности SmS // *Неорганические материалы*, **10** (8), сс. 2114–2117 (1972).
- [5] V.P. Zhuze, E.V. Goncharova, N.F. Kartenko, T.I. Komarova, L.S. Parfeneva, V.M. Sergeeva, I.A. Smirnov. Physical properties of SmS in its homogeneity range // *Phys. Stat. Sol. (a)*, **18** (1), pp. 63–69 (1973).
- [6] В.В. Каминский, А.В. Голубков, Л.Н. Васильев. Дефектные ионы самария и эффект генерации электродвижущей силы в SmS // *Физика твердого тела*, **44** (8), сс. 1501–1505 (2002).
- [7] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхімія модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **32** (2), сс. 1913–1917 (1992).

М.О. Shevchuk, V.M. Boychuk

Crystal-Quasichemistry of Point Defects of Samarium Sulphide

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

Crystal-quasichemical formulae for the model of defect subsystem of nonstoichiometrical samarium sulfide considering the formation of the antisite defect and doubly charged anion and cation vacancies are offered. Dependence of Hall concentration of current carriers and the concentration of dominant point defects of SmS crystals on the content of superstoichiometric samarium are calculated.

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