

Д.М. Фреїк, І.В. Горічок, М.О. Шевчук

Концентраційна залежність ефективної маси електронів у d-зоні провідності моноссульфіду 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

На основі експериментальних залежностей холлівської концентрації електронів від температури визначено залежність ефективної маси електронів від їх концентрації у d-зоні провідності моноссульфіду самарію. Показано, що лише за умови врахування в енергетичній структурі кристалів другої зони провідності у якій ефективна маса електронів є функцією їх концентрації можлива кількісно правильна інтерпретація холлівських експериментальних даних при температурах $T > 500$ К.

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

Стаття поступила до редакції 23.11.2011; прийнята до друку 15.12.2011.

Вступ

Велика зацікавленість у дослідженні кристалів моноссульфіду самарію зумовлена великими можливостями практичного використання цього матеріалу завдяки цілому комплексу унікальних властивостей: великий тензорезистивний ефект (коефіцієнт тензо-чутливості $K = 850$ при температурі $T = 77$ К), ізоморфний фазовий перехід I роду напівпровідник-метал при низькому як для напівпровідників тиску (650 МПа), а також виникнення електричної напруги при рівномірному нагріві зразка в умовах відсутності зовнішніх градієнтів температури при $T \approx 400-500$ К (термовольтаїчний ефект) [1-3].

Широкий спектр властивостей зумовлений особливостями енергетичної структури матеріалу, і в першу чергу – наявністю у забороненій зоні кристала вузької енергетичної смуги утвореної 4f-електронами атомів металу. Як було показано у [1], при інтерпретації експериментальних даних необхідно враховувати також збуджені стани 4f-електронів. Зона провідності кристалів SmS складається з двох підзон, утворених, відповідно, 6s- та 5d-електронами Sm. d-зона розміщена при $T = 500$ К на $\approx 0,08$ eV вище s-зони і при зростанні температури наближується до неї зі швидкістю 10^{-4} eV/K [4]. Крім того, антиструктурні дефекти, що утворюються при синтезі та процесах відпалу, зумовлюють виникнення енергетичних рівнів, розміщених при 300 К на 0,045 eV нижче дна s-зони [3].

Метою даної роботи є визначити ефективну масу електронів у d-зоні провідності та використати двох-

зонну модель для пояснення холлівських експериментальних вимірювань при температурах $T > 500$ К.

I. Розрахунок концентрації електронів

Концентрації електронів у s та d-зоні провідності можуть бути визначені за формулами:

$$n_s = \left(\frac{2\pi m_s^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{b \frac{\mu}{kT}}, \quad n_d = \left(\frac{2\pi m_d^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} a e^{b \frac{\mu - \Delta E_C}{kT}} \quad (1)$$

де коефіцієнти a та b – поправки, що враховують ступінь виродження носіїв і вираховуються чисельно при апроксимації інтеграла Фермі, μ – хімічний потенціал електронів, m_s^* , m_d^* – ефективні маси електронів у s та d зонах, відповідно, ΔE_C – відстань між дном s та d зон.

Величина хімічного потенціалу чисельно визначається з рівняння електронейтральності:

$$n_s + n_d = n_{Sm_s} + \sum n_{f_j} \quad (2)$$

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

n_{f_j} – концентрація електронів йонізованих з f-рівнів у J-му стані, n_{Sm_s} – концентрація електронів йонізованих з донорного рівня антриструктурного дефекту.

Останні два доданки можуть бути визначені за формулою:

$$n_{f_j, Sm_s} = \frac{N_{f_j, Sm_s}}{1 + 2g_J a \exp\left(\frac{-\epsilon_{f, Sm_s} + \mu}{kT}\right)}, \quad (3)$$

де N_{f_j} – повна концентрація атомів самарію Sm, що перебувають у J-му стані, N_{Sm_s} – повна концентрація антиструктурних дефектів Sm_s , g_J – фактор виродження енергетичного рівня ($g_J = 2J+1$ [3]), ϵ_{f, Sm_s} – енергія йонізації домішкового рівня.

Розподіл загальної концентрації йонів самарію N_f між станами з різними значеннями J, можна отримати, припускаючи, що при даній температурі йони розподіляються відповідно до статистики Больцмана [3]:

$$N_{f_j} = N_f \frac{(2J+1) \exp\left(\frac{-\epsilon_{f_j}}{kT}\right)}{\sum (2J+1) \exp\left(\frac{-\epsilon_{f_j}}{kT}\right)}, \quad (4)$$

II. Результати розрахунків та їх обговорення

Температурна залежність концентрації електронів розрахована з використанням формул (1-4) без врахування залежності $m_d^*(n)$. представлена на рис.1 кривою 2. При цьому ефективні маси електронів у s- та d-зонах вибрані рівними $0,78 m_0$ [4], $1,4 m_0$ [4], відповідно. Також вважали, що у зоні провідності вже при $T = 300$ К є вільні електрони в концентрації 10^{19} см^{-3} [5]. Як видно з рисунку, розрахункова крива 2 не зовсім точно описує експериментальну залежність $n(T)$, що може бути зумовлено наявністю залежності ефективної маси носіїв від їх концентрації [6], оскільки згідно [7], m^* не залежить від n лише у випадку, коли закон дисперсії параболічний.

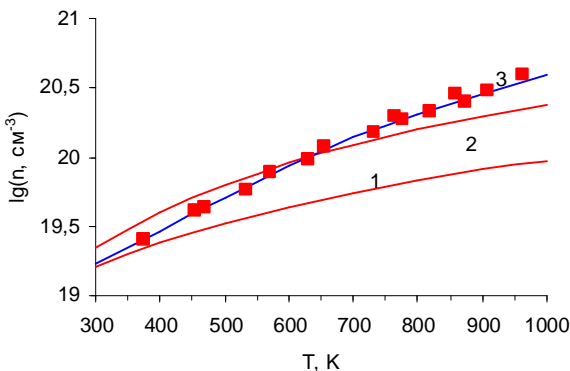


Рис. 1. Залежність концентрації електронів від температури для кристалів SmS. ■ – експеримент, криві – розрахунок: 1 – однозонна модель ($m^* = 0,78 m_0$), 2 – двозонна модель $m_s^* = 0,78 m_0$, $m_d^* = 1,4 m_0$, 3 – двозонна модель $m_s^* = 0,78 m_0$, $m_d^* = f(n)$.

Врахування залежності $m_d^*(n)$ значно покращує кореляцію між теоретичною і експериментальною залежністю $n(T)$ (рис.1 кривою 3). На рисунку 2 представлено залежність ефективної маси електронів у d-зоні від концентрації носіїв, розраховану шляхом підгонки теоретичної залежності $n(T)$ до експериментальних даних. При цьому вважали, що ефективна маса залежить від концентрації лише у d-зоні, а у s-зоні вона є сталою величиною ($0,78 m_0$ [4]). При низьких концентраціях електронів ефективна маса електронів у d-зоні прямує до значення $\approx 0,2 m_0$ і при збільшенні n зростає за законом $m_d^* \propto a \cdot n^{1/3}$. Така функціональна залежність є близькою до залежності $m^*(n)$ для телуриду свинцю [8], у якому зміна ефективної маси з ростом концентрації електронів теж суттєво впливає на його властивості.

Варто зазначити, що на відміну від запропонованої у [3] моделі, використане для розрахунку температурних залежностей концентрацій електронів рівняння (2) не враховує наявність у кристалі компенсуючих акцепторів, концентрація яких точно визначена бути не може і фактично є параметром моделі. Проте, як видно з рис.1 та рис.3, відмова від врахування компенсуючих акцепторних центрів ніяк не погіршує результатів розрахунку.

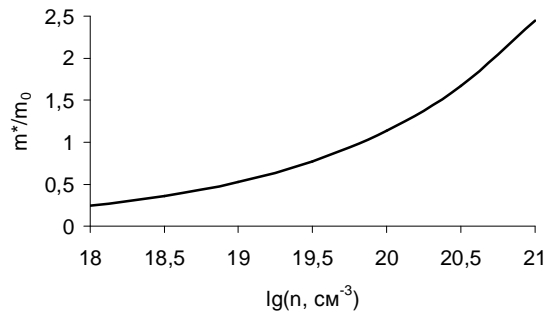


Рис. 2. Розрахована залежність ефективної маси електронів від їх концентрації у d-зоні провідності кристалів SmS.

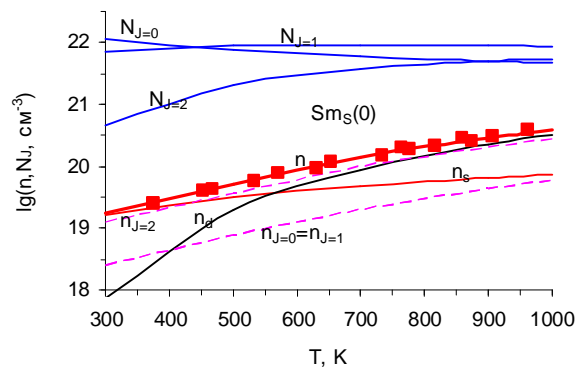


Рис. 3. Залежність концентрації електронів та концентрації атомів самарію N_J , від температури для кристалів SmS: n – загальна концентрація, n_s – концентрація електронів у s-зоні, n_d – концентрація електронів у d-зоні, n_J – концентрація йонізованих атомів самарію з різними значеннями J.

Висновки

1. Використовуючи модель енергетичної структури кристалів моносulfіду самарію, у якій враховано дві зони провідності та f-рівні атома самарію (основний, перший збуджений, та другий збуджений, який кристалічним полем розщеплюється на п'ять окремих рівнів), розраховано температурну залежність концентрації вільних електронів в інтервалі $T = (300-1000)$ К.
2. Шляхом підгонки теоретичної залежності $n(T)$ до експериментальних даних розраховано залежність ефективної маси електронів у d-зоні від концентрації електронів.

3. Отримані температурні залежності задовільно описують експериментальні дані, що свідчить про адекватність представленої моделі та можливість її використання для розрахунку інших властивостей в SmS.

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;

- [1] Ju.V. Ulashkevich, V.V. Kaminskij, A.V. Golubkov. FTP 43(3), 324 (2009).
- [2] A.V. Golubkov, E.V. Goncharov, V.A. Kapustin, M.V. Romanova, I.A. Smirnov. FTT 22(12), 3561 (1980).
- [3] V. V. Kaminskij, L.N. Vasil'ev. FTT 50(4), 685 (2008).
- [4] E.V. Shadrichev, L.S. Parfen'eva, V.I. Tamarchenko, V.I. Grjaznov, V.M. Sergeeva, I.A. Smirnov. FTT 18(8), 2380 (1976).
- [5] L.N. Vasil'ev, V.V. Kaminskij. FTT 36(4), 1172 (1994).
- [6] A.V. Golubkov, E.V. Goncharov, V.P. Zhuze, I.G. Manojl. FTT 9, 2430 (1965).
- [7] B.M. Askerov. Jelektronnye javlenija perenosa v poluprovodnikah (Nauka, Moskva, 1985).
- [8] I.N. Dubrovskaja, Ju.I. Ravich. FTT 8(5), 1455 (1966).

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

Concentration Dependence of the Effective Mass of Electrons in the d-Conduction Band 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*

Based on the experimental dependences of Hall concentration of electrons on the temperature dependence determined the effective mass of electrons on their concentration in the d-conduction band monosulfid samarium. Shown that the only stipulation in the energy structure of crystals of the second conduction band in which the effective mass of electrons is a function of their concentration is possible quantitatively correct interpretation of the Hall of experimental data at temperatures $T > 500$ K.