

М.О. Шевчук, І.В. Горічок

## Енергії утворення моновакансій у кристалах самарій та європій монохалькогенідів

Фізико-хімічний інститут

Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, Україна, 76018, e-mail: [goritchok@rambler.ru](mailto:goritchok@rambler.ru)

На основі експериментальних термохімічних даних розраховано енергії утворення катіонних та аніонних моновакансій у самарій та європій халькогенідах. Встановлено, що деформації кристалічної ґратки в околі вакансій металу та халькогену є незначними і суттєво не впливають на їх енергії утворення.

**Ключові слова:** монохалькогеніди рідкісноземельних елементів, точкові дефекти, енергія утворення дефектів.

Стаття поступила до редакції 23.12.2011; прийнята до друку 15.03.2012.

### Вступ

Самарій та європій сульфідів, селенідів і телуриди належать до напівпровідникових сполук з складною енергетичною структурою [1], зумовленою наявністю у забороненій зоні вузької енергетичної смуги утвореної f-електронами атомів металу. Це надає кристалам цілого ряду унікальних властивостей [1], завдяки яким вони можуть бути використані у найрізноманітніших галузях приладобудування [1].

Самарій та європій халькогеніди кристалізуються зі значним відхиленням від стехіометрії (до кількох атомних відсотків [1]), і в межах області гомогенності фізико-хімічні властивості можна змінювати шляхом контролю дефектної підсистеми. При цьому, для встановлення типу та концентрації точкових дефектів, необхідно визначити енергії їх утворення.

Метою даної роботи є розрахувати енергії утворення вакансій металу та халькогену у кристалах SmX, EuX (X = S, Se, Te), використовуючи напівемпіричний метод, запропонований у [2], і який у роботах [3-4] вдало був застосований для обчислення енергій утворення вакансій у напівпровідникових кристалах груп A<sub>2</sub>B<sub>6</sub>, A<sub>3</sub>B<sub>5</sub> та A<sub>4</sub>B<sub>6</sub>.

### І. Розрахунок енергій утворення

Енергія утворення вакансій, згідно [2], визначається:

$$E_v = E_0 - E_z + E_k + \Delta E_1 + \Delta E_2. \quad (1)$$

Тут величина E<sub>0</sub> вибрана рівною енергії атомізації сполук E<sub>at</sub> [3], E<sub>z</sub> – енергія утворення нових зв'язків, що визначається як [2]

$$E_z = x \cdot \delta_1. \quad (2)$$

x – кількість нових зв'язків А-А (для V<sub>B</sub>) чи В-В (для V<sub>A</sub>), δ<sub>1</sub> – енергія одного зв'язку, яка приймається рівною енергії плавлення чистих елементів А чи В, відповідно. E<sub>k</sub> визначає енергію кулонівської взаємодії атомів навколо вакансії:

$$E_k = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{z_{A,B}^* \cdot z_{A,B}^*}{\epsilon \cdot r}. \quad (3)$$

z\* – ефективні заряди атомів, ε<sub>0</sub> – електрична стала, ε – діелектрична проникність, r – відстань між атомами одного сорту. Ефективні заряди визначено за даними про йонність [5]

$$z^* = n\sqrt{i}, \quad (4)$$

n – показник заломлення, i – йонність [5]

$$i = 1 - e^{-0.18 \Delta X^2 \frac{\nu}{N}}. \quad (5)$$

ΔX – різниця електронегативностей атомів металу та халькогену, ν – валентність, N – координаційне число.

Четвертий та п'ятий доданки у (1) відповідальні за зміну енергії зв'язку між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії (ΔE<sub>1</sub>) та між атомами з першої та другої координаційними сферами (ΔE<sub>2</sub>). Ці величини можна представити у вигляді потенціала Морзе [2]:

$$\Delta E_1 = x \cdot \delta_1 \left\{ 1 - \exp \left[ -\sqrt{\beta / (2 \cdot \delta_1)} \cdot (r - r_0) \right] \right\}^2, \quad (6)$$

де r<sub>0</sub> – початкова відстань між атомами у пешій координаційній сфері, r – релаксована відстань, β – сило-

ва стала для атомів одного сорту,

$$\Delta E_2 = y \cdot D \left\{ 1 - \exp \left[ -\sqrt{\alpha / (2 \cdot D)} \cdot (d - d_0) \right] \right\}^2. \quad (7)$$

Тут  $d_0$  – початкова відстань між атомами першої та другої координаційними сферами,  $d$  – релаксована відстань,  $\alpha$  – силова стала для атомів різного сорту. Значення  $\gamma$  та  $d$  визначались з умови мінімуму енергії вакансії.

## II. Результати розрахунків та їх обговорення

Параметри кристалів самарій та європей халькогенідів, що використовувались при розрахунку енергій утворення дефектів, представлені у таблиці. Зважаючи на відсутність літературних даних, щодо показника заломлення  $n$  у халькогенідах самарію, ці

величини були взяті рівними показникам заломлення у відповідних халькогенідах Європію. Також для всіх трьох сполук самарію статична діелектрична проникність  $\epsilon_0$  бралась рівною 18. На нашу думку, це не повинно суттєво вплинути на результат розрахунку, оскільки, як це видно на прикладі європей халькогенідів, діелектрична проникність мало змінюється у ряду SmS – SmSe – SmTe.

Оскільки значення енергій атомізації досліджуваних кристалів є великими, то й енергії утворення вакансій металу  $E(V_A)$  та халькогену  $E(V_B)$  у них є досить значними у порівнянні з іншими напівпровідниковими кристалами [2-4].

Як видно з таблиці, енергії утворення вакансій зростають при переході від телуридів до сульфідів. Така залежність закономірна і пояснюється посиленням енергій зв'язку Sm (Eu)-X у цьому ряду. Також важливо зазначити, що при меншій енергії атомізації європей халькогенідів енергії утворення вакансій у

Таблиця

Параметри кристалів SmX, EuX (X = S, Se, Te)

	SmS	SmSe	SmTe	EuS	EuSe	EuTe
Стала ґратки $a$ , Å	5,974 [6]	6,223 [6]	6,595 [6]	5,970 [7]	6.17 [7]	6.59 [6]
$r_{A-B}$ , Å	2.987	3.1115	3.298	2.985	3.09	3.30
$r_{A-A}$ , Å	4.224	4.400	4.663	4.221	4.365	4.66
Енергія атомізації сполуки $E_{at}$ , eV	9.45 [8]	9.22 [8]	8.20 [8]	8.88 [8]	8.98 [8]	8.06 [8]
Ентальпія плавлення РЗМ $\delta_{A-A}$ , eV	0,089 [8]	0,089 [8]	0,089 [8]	0,095 [8]	0,095 [8]	0,095 [8]
Ентальпія плавлення халькогену $\delta_{B-B}$ , eV	0.015 [9]	0.064 [9]	0,18 [9]	0.015 [9]	0.064 [9]	0,18 [9]
Оптична діелектрична проникність $\epsilon_\infty$			-	5 [1]	4.7 [1]	4.18 [1]
Статична діелектрична проникність $\epsilon_0$	18 [10]			10.2 [1]	10.5 [1]	11.2 [1]
Показник заломлення $n$			-	2.43 [1]	2.51 [1]	2.7 [1]
Електронегативність $\chi_A$	1.3 [11]	1.3 [11]	1.3 [11]	1.2 [11]	1.2 [11]	1.2 [11]
Електронегативність $\chi_B$	2,50 [5]	2,40 [5]	2,10 [5]	2,50 [5]	2,40 [5]	2,10 [5]
Ефективний заряд $z^*_A = z^*_B$ , e	0,70	0,66	0,52	0,55 [5] 0.75	0,53 [5] 0.72	0,50 [5] 0.59
$C_{11}$ , ГПа	122 [12]					
$C_{12}$ , ГПа	11.2 [12]					
$C_{44}$ , ГПа	22.5 [12]					
$\alpha$ , Н/м	23,22*					
$\beta$ , Н/м	16,54*					
$E(V_A)$ , $E(V_B)$ , eV	11.59; 10.69	10.64; 10.28	8.06; 9.14	12.80; 11.84	11.88; 11.46	9.15; 10.17
$E(V_A)$ , $E(V_B)$ , eV (relax)	11.54 10.64					
$r_{A-A}$ , $r_{B-B}$ , Å (relax)	4.33; 4.28					
$r_{B-A}$ , $r_{A-B}$ , Å (relax)	2.93; 2.93					

\*- розраховано за даними про  $C_{ij}$  [12] по формулі  $\alpha = \frac{a}{4}(c_{11} + 3c_{12})$ ,  $\beta = \frac{a}{4}(c_{11} - c_{12})$  [13].

цих кристалах є більшими, ніж у відповідних сполуках самарію. Це пояснюється тим, що у  $\text{EuX}$  кулонівський доданок  $E_k$ , що входить у формулу (1), є більшим ніж у  $\text{SmX}$ , що зумовлено більшими ефективними зарядами атомів та меншою діелектричною проникністю.

Розрахунок енергій утворення вакансій з врахуванням релаксації ґратки в її околі було проведено лише для самарій моносульфіду. В результаті обчислень було встановлено, що як і у напівпровідникових кристалах груп  $\text{A}_2\text{B}_6$ ,  $\text{A}_3\text{B}_5$  та  $\text{A}_4\text{B}_6$ , деформації в околі вакансій не перевищують 2-3 % і врахування цього ефекту суттєво не впливає на результат розрахунку енергій утворення.

## Висновки

1. На основі термохімічних даних розраховано енергії утворення моновакансій металу та халькогену у кристалах  $\text{SmX}$ ,  $\text{EuX}$  ( $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$ ,

$\text{Te}$ ).

2. Встановлено, що деформації в околі нейтральних вакансій не є значними і суттєво не впливають на значення енергій утворення цих дефектів.
3. Розраховані значення енергій утворення дефектів знаходяться в характерних для напівпровідників межах і можуть бути використані для оцінки концентрацій цих дефектів у самарій та європій халькогенідах.

Робота виконана у рамках наукового проекту МОН України (№ реєстрації 0111U001766).

**Шевчук М.О.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

**Горічок І.В.** – к.х.н., науковий співробітник Фізико-хімічного інституту.

- [1] А.В.Голубков, Е.В.Гончарова, В.П.Жузе, Г.М.Логинов, В.М.Сергеева, И.А.Смирнов. *Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов*. Ленинград: Наука. 304 с (1973).
- [2] В.Д. Вернер Д.К. Ничуговский. Энергия образования вакансий атомов металлов в арсениде галлия и в антимониде индия // *ФТТ*, **15**, сс. 2012–2013 (1973).
- [3] В.В. Прокопів, І.В. Горічок, Л.Д. Юрчишин. Енергії утворення моновакансій у кристалах  $\text{A}^3\text{B}^5$  та  $\text{A}^4\text{B}^6$  // *ФХТТ*. Т. 11, № 4. С. 849-852. (2010).
- [4] І.В. Горічок. Енергії утворення вакансій у кристалах  $\text{A}^2\text{B}^6$  // *ФХТТ*. Т. 12, № 2 С.322-324. (2011).
- [5] С.С. Бацанов. *Структурная химия. Факты и зависимости* / М: Диалог-МГУ, 292 с. (2000).
- [6] Chatterje A., Singh A.K., Jayaraman A. Pressure-induced electronic collapse and structural changes in rare-earth monochalcogenides // *Phys.Rev. B*. V.6, N.6. P. 2285-2291 (1972).
- [7] Оболончик В.А., Иванченко И.В.. *Свойства халькогенидов европия*. К.: Наукова думка, 91 с. (1980) г.
- [8] Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Вискман Г.Ш. *Термодинамика соединений лантаноидов: справочник*. К.: Наукова думка, 376 с. (1979).
- [9] Кнуляниц И.Л. *Химическая энциклопедия. В пяти томах*. – М.: Советская энциклопедия, 1988.
- [10] В. В. Каминский, Л.Н. Васильев. Концентрационная модель фазовых переходов полупроводник–металл в  $\text{SmS}$  // *ФТТ*, Т. 50, № 4. С. 685-688 (2008).
- [11] С.В.Радзиковская, В.И.Марченко. *Сульфиды редкоземельных металлов и актиноидов*. К.: Наукова думка. (1966).
- [12] А.В.Голубков, Е.В.Гончаров, В.А.Капустин, М.В.Романова, И.А.Смирнов. Уточнение модели электропереноса в полупроводниковой фазе  $\text{SmS}$  // *ФТТ*. Т.22, №12. С.3561-3567 (1980).
- [13] Ю.А. Буренков, С.П. Никаноров. Упругие свойства и силы связи кристаллов с решетками алмаза и сфалерита // *ФТТ*, **26**(110, сс. 3224-3232 (1984).

M.O. Shevchuk, I.V. Gorichok

## Energies of Formation of Monovacancies in the Monochalcogenides of Samarium and Europium

Physicochemical Institute

at the Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University

57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine, e-mail: [gorichok@rambler.ru](mailto:gorichok@rambler.ru)

On the basis of data thermochemistries energies of formation of cations and anion monovacancies are calculated in the samarium and europium monochalcogenides. It is set that deformations of crystalline grate at the околі vacancies of metal and chalcogen are insignificant and does not substantially influence on their energies of formation.