

Особенности свойств редкоземельных полупроводников

© В.В. Каминский, Н.В. Шаренкова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: Vladimir.kaminski@mail.ioffe.ru

(Получена 17 апреля 2018 г. Принята к печати 21 августа 2018 г.)

Показано, что уникальные особенности физических свойств редкоземельных полупроводниковых соединений имеют в своей основе малые величины ионизационных потенциалов редкоземельных элементов в них. Причиной этого является наличие $4f$ -оболочек в электронной структуре элементов.

DOI: 10.21883/FTP.2019.02.47091.8893

Полупроводниковыми свойствами обладают следующие группы редкоземельных соединений: монохалькогениды редкоземельных элементов (РЗЭ/REE), имеющие устойчивое двухвалентное состояние; твердые растворы монохалькогенидов двух- и трехвалентных РЗЭ; соединения состава Ln_2X_3 и Ln_3X_4 , промежуточные составы $\text{Ln}_2\text{X}_3\text{--Ln}_3\text{X}_4$ (Ln — лантаноид, X — халькоген). Редкоземельные полупроводниковые материалы (РЗП) выделяются среди других групп полупроводников наличием некоторых ярко выраженных эффектов и рекордных электрических параметров. Сюда можно отнести минимальное давление всестороннего сжатия для возникновения фазового перехода полупроводник—металл [1], наличие фазового перехода полупроводник—металл при одноосном сжатии образца [2] и при полировке его поверхности [3], максимальную величину тензорезистивного эффекта [4], максимальную величину термовольтаического эффекта [5], наибольшую чувствительность электросопротивления тонких пленок к молекулам осажденного на их поверхности газа [6]. Некоторые из этих свойств находят практическое применение при создании первичных полупроводниковых преобразователей с рекордными эксплуатационными параметрами, поэтому объяснение природы особенностей свойств РЗП является актуальной задачей.

При анализе механизмов всех перечисленных эффектов обращает на себя внимание тот факт, что все они связаны с переходами электронов из различных локализованных энергетических состояний в зону проводимости. Целью настоящей статьи является попытка объяснения уникальности свойств РЗП и в какой-то мере редкоземельных соединений (РЗС) вообще исходя из самых общих представлений о строении атомов.

Постараемся объяснить на качественном уровне основные особенности РЗС и РЗП, не вдаваясь в подробности и не заостряя внимания на некоторых деталях и исключениях из основной тенденции, которые встречаются на пути такого изложения проблемы и которые имеются и в самой Периодической системе Д.И. Менделеева в ее элементарном изложении.

В полупроводниках для перехода электрона в свободное состояние (зону проводимости) наиболее важным параметром следует считать величину ионизационного

потенциала (I) элемента. Это следует из того, что при грубой оценке глубина залегания примесного донорного уровня в полупроводниковом материале $E_i = I/\epsilon_2$, где ϵ — диэлектрическая проницаемость [7]. Рассмотрим ионизационные потенциалы элементов Периодической системы. Поскольку мы анализируем не элементы, а соединения элементов, которые состоят из их ионов, нас будут интересовать только величины второго (I_2) и третьего (I_3) ионизационных потенциалов (первый относится к атомам). Кроме того, мы не будем рассматривать элементы, не представляющие интереса для изготовления практически применимых материалов. Это прежде всего радиоактивные элементы, которые имеют порядковый номер $Z > 83$, и инертные газы. На рис. 1 представлены второй и третий ионизационные потенциалы. Как видим, редкоземельные элементы имеют наименьшие значения ионизационных потенциалов. Можно сделать вывод, что РЗЭ, введенный в матрицу из какого-либо соединения (не обязательно полупроводникового), будет наиболее легко отдавать свой электрон по сравнению со всеми другими элементами. В полупроводниках электрон будет попадать в зону проводимости и приводить к возникновению связанных с таким переходом эффектов.

Причина малости ионизационных потенциалов по сравнению с другими элементами может быть связана с тем, что ионы РЗЭ имеют наибольшие размеры ионных радиусов (см., например, для трехвалентных ионов рис. 2). Это соответствует общей тенденции уменьшения ионизационных потенциалов с увеличением радиуса атомов (r_0) и ионов (r^{3+}) (рис.3). Большие радиусы атомов и ионов РЗЭ (R_{4f}) связаны с наличием у них электронов, локализованных на $4f$ -оболочках. Эти оболочки находятся наиболее близко к ядру элемента, и их электроны в существенной степени экранируют кулоновский потенциал ядра, что приводит к увеличению ионного радиуса. На рис. 4 в качестве примера приведено радиальное распределение плотности заряда для $4f$ -, $5s$ -, $5p$ - и $6s$ -электронов иона Gd^{3+} [8]. Как видим, максимальную плотность электронов имеют $4f$ -оболочки, и расположены они наиболее близко к ядру (расстояние $r = 0.3 \text{ \AA}$). Наличие $4f$ -оболочек и определяет уникальность свойств РЗП. Появление аналогичных свойств можно ожидать только в актиноидах с

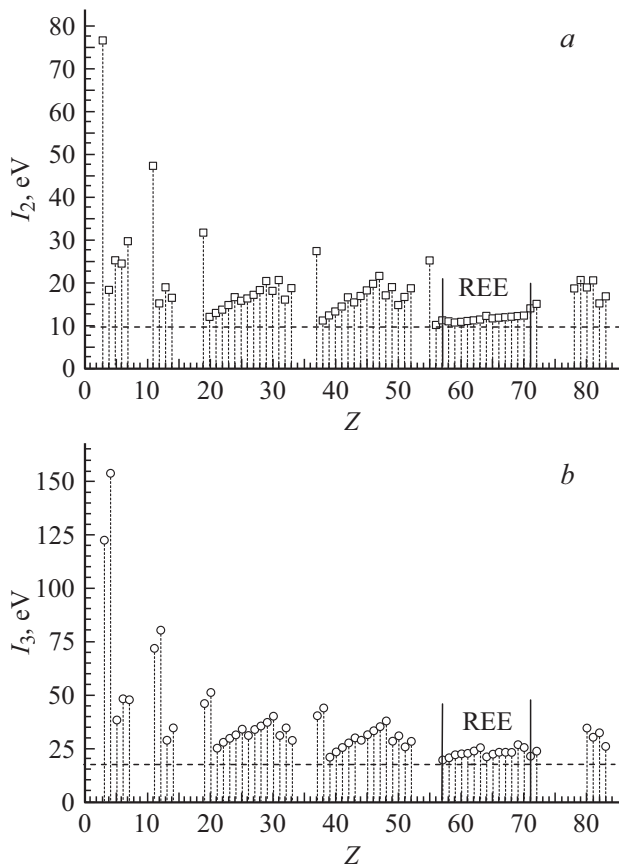


Рис. 1. Зависимости второго ионизационного потенциала (a) и третьего ионизационного потенциала (b) от порядкового номера элемента.

большими атомными номерами, в которых 5*f*-оболочки также локализованы [9]. Однако практическое применение этих свойств невозможно из-за высокой радиоактивности актиноидов.

Описанная особенность свойств редкоземельных соединений позволяет определить круг наиболее целесообразных практических применений РЗП. Поскольку редкоземельный ион в этих соединениях наиболее легко отдает свой электрон при различных внешних воздействиях, эти материалы могут применяться в качестве чувствительных элементов при изготовлении датчиков различных физических величин резистивного типа (механических, тепловых и газовых сенсоров), а также в преобразователях различных видов энергии в электрическую. Наибольший интерес в этом смысле представляет сульфид самария (SmS), поскольку в этом полупроводнике 4*f*-уровни иона самария локализованы в запрещенной зоне наиболее близко к дну зоны проводимости (~ 0.2 эВ) среди других РЗП. Следует отметить, что РЗП плохо подходят для изготовления элементной базы классической электроники, поскольку их электрические параметры чувствительны к внешним воздействиям. Малые величины ионизационных потенциалов РЗЭ определяют также эффективность применения РЗС в

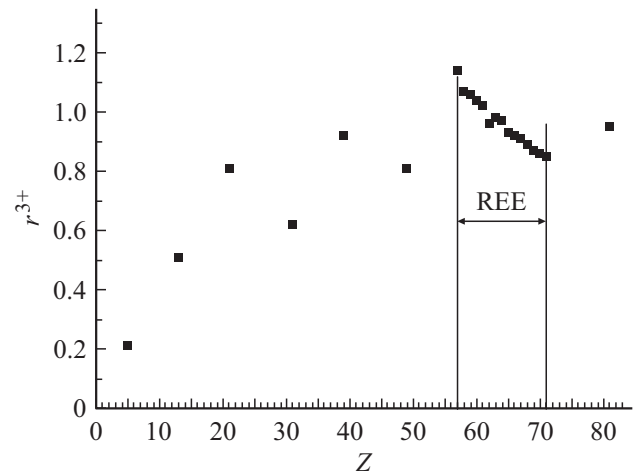


Рис. 2. Зависимость радиусов трехвалентных ионов элементов Периодической системы от их порядкового номера.

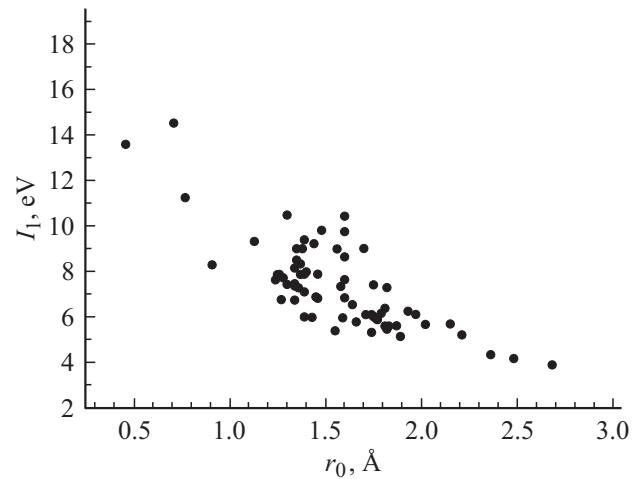


Рис. 3. Зависимость первого ионизационного потенциала от атомного радиуса всех элементов, за исключением радиоактивных и инертных газов.

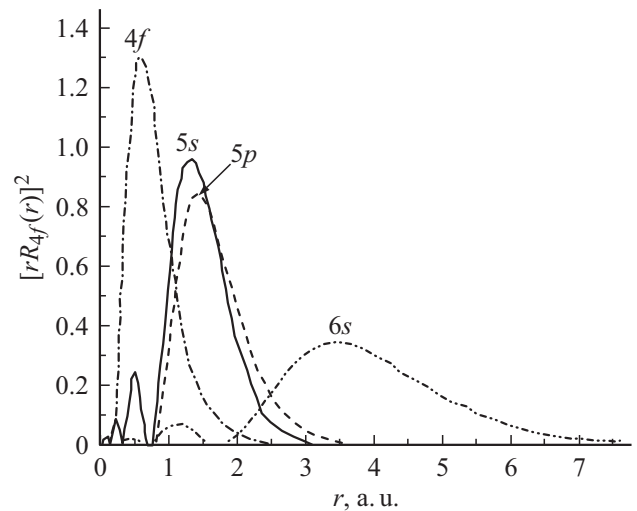


Рис. 4. Радиальное распределение плотности заряда для 4*f*-, 5*s*-, 5*p*- и 6*s*-электронов иона Gd³⁺.

качестве катодов, люминофоров, лазерных материалов, неорганических пигментов и др.

Однако при развитии технологий изготовления различных чувствительных структур датчиков и преобразователей на основе РЗП встречаются трудности, выражающиеся в сложности воспроизводимости результатов технологических процессов и большом разбросе параметров готовых изделий по сравнению с таковым при изготовлении структур на основе других полупроводниковых материалов. Эти сложности являются обратной стороной достоинств РЗП. Они связаны с тем, что ионы РЗЭ легко изменяют свою валентность при внешних воздействиях. Это приводит к необходимости чрезвычайно точного соблюдения всех параметров технологических процессов. По мере развития технологии эти трудности будут преодолеваются, и структуры на основе РЗП будут находить все большее практическое применение.

Список литературы

- [1] A. Jayaraman, V. Narayanamurti, E. Bucher, R.G. Maines. *Phys. Rev. Lett.*, **25** (20), 1430 (1970).
- [2] В.В. Каминский, А.А. Виноградов, Н.Н. Степанов, И.А. Смирнов. *Письма ЖТФ*, **9** (10), 624 (1983).
- [3] В.П. Жузе, А.В. Голубков, Е.В. Гончарова, Т.И. Комарова, В.М. Сергеева. *ФТТ*, **6** (1), 268 (1964).
- [4] В.В. Каминский, А.В. Голубков. *ФТТ*, **21** (9), 2805 (1979).
- [5] М.М. Казанин, В.В. Каминский, С.М. Соловьев. *ЖТФ*, **70** (5), 136 (2000).
- [6] С.А. Казаков, В.В. Каминский, С.М. Соловьев, Н.В. Шаренкова. *Научное приборостроение*, **25** (3), 116 (2015).
- [7] А.Ф. Иоффе. *Физика полупроводников* (М.–Л., АН СССР, 1957).
- [8] К. Тейлор, М. Дарби. *Физика редкоземельных соединений* (М., Мир, 1974) с. 20. [Пер. с англ.: K.N.R. Taylor, M.I. Darby. *Physics of Rare Earth Solids* (Chapman and Hall LTD, London, 1972)].
- [9] В.Ю. Ирхин, Ю.П. Ирхин. *Электронная структура, физические свойства и корреляционные эффекты в d- и f-металлах и их соединениях* (Екатеринбург, УрО РАН, 2004).

Редактор Л.В. Шаронова

Features of rare-earth semiconductor properties

V.V. Kaminski, N.V. Sharenkova

loffe institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract In the paper it is shown that the unique features of the physical properties of rare-earth semiconductor compounds are based on small values of the ionization potentials of rare-earth elements. The reason is the presence of 4*f*-shells in the electron structure of the elements.