

Д.М.Фреїк, І.В.Горічок, Л.Д.Юрчишин

ТЕРМОДИНАМІКА І КРИСТАЛОХІМІЯ ТОЧКОВИХ ДЕФЕКТІВ У КРИСТАЛАХ ГЕРМАНІЙ ТЕЛУРИДУ β -GeTe

Методами термодинаміки і кристалохімії досліджено дефектну підсистему кристалів германій телуриду. Визначено концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду в залежності від температури та тиску пари халькогену в умовах двотемпературного відпалу. Розраховано енергії утворення моновакансій та антиструктурних атомів. Встановлено, що у високотемпературній модифікації β -GeTe домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії германію V_{Ge}^{2-} .

ВСТУП. Германій телурид — перспективний матеріал для створення на його основі високо-ефективних термоелектричних перетворювачів теплової енергії для області температур 300—900 К [1]. GeTe — вироджена напівпровідникова сполука, для якої характерна структурна нестійкість [1]. Процес кристалізації у структурі NaCl (β -GeTe) при температурах вище 650 К проходить зі значним відхиленням від стехіометрії в бік надлишку телуру, що зумовлює виключно p -тип провідності [2]. З пониженням температури до 600—650 К стабільною є α -фаза GeTe з ромбоєдричною ґраткою. У такому нестехіометричному матеріалі весь комплекс фізико-хімічних властивостей визначається власними точковими дефектами та їх комплексами.

Незважаючи на значну кількість робіт, присвячених особливостям властивостей GeTe [1—8], його дефектна підсистема є недостатньо дослідженою. Так, автори [2, 3] домінуючими точковими дефектами кристалічної ґратки вважають вакансії германію V_{Ge}^{2-} , що створюють резонансні акцепторні рівні у валентній зоні [4—6]. Окрім вакансій металу, в роботах [5, 7] для інтерпретації результатів електричних вимірювань розглянута модель дефектної підсистеми, в якій враховано антиструктурні атоми телуру Te_{Ge}^{1+} , що є донорами і можуть компенсувати електричну дію. Проте кількісному розрахунку концентрації точкових дефектів у залежності від технологічних умов отримання кристалів присвячена невелика кількість робіт [6].

У даній роботі, використовуючи метод термодинамічних потенціалів, проведено розрахунок енергій утворення точкових дефектів та їх концентрацій.

© Д.М.Фреїк, І.В.Горічок, Л.Д.Юрчишин, 2013

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА. Концентрації точкових дефектів у β -GeTe при температурі T та заданому надлишку телуру X_{Te} можуть бути визначені шляхом мінімізації вільної енергії кристалу:

$$F = F_0 + E_{V_{Ge}^{2-}}[V_{Ge}^{2-}] + E_{Te_{Ge}^{1+}}[Te_{Ge}^{1+}] + nE_C - pE_V - T(S_k + S_n + S_p) \quad (1)$$

з урахуванням умови:

$$[V_{Ge}^{2-}] + 2[Te_{Ge}^{1+}] = X_{Te}. \quad (2)$$

Тут F_0 — вільна енергія, що не залежить від наявності дефектів; E — енергія утворення точкового дефекту; $[V_{Ge}^{2-}]$, $[Te_{Ge}^{1+}]$ — концентрації двократно йонізованих вакансій германію та однократно йонізованих антиструктурних дефектів; n , p — концентрації електронів і дірок; E_C , E_V — енергії дна зони провідності та верхнього краю валентної зони; S_k — конфігураційна ентропія; S_n , S_p — ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні.

Ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S = k \ln(W), \quad (3)$$

де W — термодинамічна ймовірність. Для конфігураційної ентропії катіонної підґратки з кількома різними видами дефектів:

$$W_k = k \ln \left(\frac{N!}{(N - [V_{Ge}^{2-}] + [Te_{Ge}^{1+}])! \cdot [V_{Ge}^{2-}]! [Te_{Ge}^{1+}]!} \right), \quad (4)$$

де N — концентрація вузлів катіонної підґратки.

Для електронів і дірок термодинамічні ймовірності дорівнюють:

$$W_n = \frac{N_C!}{(N_C - n)! n!}, \quad W_p = \frac{N_V!}{(N_V - p)! p!}, \quad (5)$$

де N_C, N_V — густина станів у зоні провідності та у валентній зоні відповідно.

Використовуючи дані роботи [8] щодо концентраційної залежності ефективної маси дірок у GeTe та припускаючи справедливості такої ж залежності для електронів, їх концентрації можуть бути розраховані наступним чином:

$$n = N_C \cdot a e^{b \frac{\mu}{kT}}, \quad p = N_V \cdot a e^{-b \frac{\mu + E_g}{kT}}, \quad (6)$$

де

$$N_C = a \cdot N_{C,0}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{b \frac{\mu}{kT}}, \quad N_{C,0} = \left(\frac{2\pi m_{e,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (7)$$

та

$$N_V = a \cdot N_{V,0}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{-b \frac{\mu + E_g}{kT}},$$

$$N_{V,0} = \left(\frac{2\pi m_{h,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (8)$$

Тут коефіцієнти a та b — поправки, що враховують ступінь виродження носіїв і вираховуються чисельно при апроксимації інтеграла Фермі; E_g — ширина забороненої зони; μ — хімічний потенціал електронів, який визначали з рівняння електронейтральності:

$$[Te_{Ge}^+] - 2[V_{Ge}^{2-}] = n - p. \quad (9)$$

У формулах (6)—(8), аналогічно до роботи [9], експериментальні залежності $m^*(p)$ з роботи [8] апроксимовані функцією:

$$m^*/m_0 = \alpha p^\beta = 0.2 \cdot 10^{-6} \cdot p^{1/3}. \quad (10)$$

При двотемпературному відпалі β -GeTe у парі телуру концентрації точкових дефектів можуть бути визначені з рівнянь рівності хімічних потенціалів компонентів у парі μ_i^g та кристалі μ_i^s [9]:

$$-\mu_{V_{Ge}^{2-}}^s = \mu_{Ge}^g, \quad \mu_{Te_{Ge}^{1+}}^s = \mu_{Te}^g + \mu_{V_{Ge}^{2-}}^g. \quad (11)$$

Хімічний потенціал пари:

$$\mu^g = kT \ln P + \mu_0. \quad (12)$$

Для одноатомного газу Ge:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi m kT)^{3/2})). \quad (13)$$

Для двоатомного газу Te₂:

$$\mu_0 = kT(-\ln(kT) + \ln(h^3/(2\pi m kT)^{3/2})) +$$

$$+ \ln(h^2/8\pi^2 I kT) + \ln(h\nu/kT)), \quad (14)$$

тут m — маса атома або молекули; $I = ml^2$ — момент інерції молекули, l — відстань між ядрами молекули; ν — внутрішня частота коливань молекули.

В отриманих рівняннях тиск пари германію P_{Ge} можна виразити через тиск пари телуру P_{Te} , використовуючи константу рівноваги реакції $GeTe(s) \leftrightarrow Ge(g) + 1/2 Te(g)$, $K_p = P_{Ge}(P_{Te})^{1/2}$. Температурна залежність константи $K_p(T)$, розрахована на основі термодинамічних даних, представлених у роботах [10—12], та описаного у [13] методу:

$$\lg(K_p(T), \text{атм}^{3/2}) =$$

$$= -\frac{25372}{T} - 0.037 \cdot \ln T + 11.34. \quad (15)$$

Хімічний потенціал дефекту може бути визначений шляхом диференціювання вільної енергії кристала (1) по концентрації дефектів. Використовуючи формулу Стірлінга для спрощення виразів з факторіалом, а також враховуючи, що концентрація дефектів значно менша N , для двократно йонізованої вакансії германію отримаємо:

$$\mu_{V_{Ge}^{2-}}^s = E_{V_{Ge}^{2-}} - kT \ln \left(\frac{N_{J-} ([V_{Ge}^{2-}] + [Te_{Ge}^{1+}])}{[V_{Ge}^{2-}]} \right) +$$

$$+ \left[n \left(E_C - kT \left(\ln \frac{N_C - n}{n} - \frac{N_C}{2n} \ln \frac{N_C - n}{N_C} \right) \right) + \right.$$

$$\left. + p \left(E_V - kT \left(\ln \frac{N_V - n}{n} - \frac{N_V}{2n} \ln \frac{N_V - n}{N_V} \right) \right) \right]$$

$$\cdot \frac{2b}{kT} \frac{d\mu}{d[V_{Ge}^{2-}]} \quad (16)$$

Похідна від хімічного потенціалу електронів, визначеного з рівняння електронейтральності (9), дорівнює:

$$\frac{d\mu}{d[V_{Ge}^{2-}]} = \frac{kT}{2b} \cdot$$

$$\frac{Z_{V_{Ge}^{2-}}}{\sqrt{(-2[V_{Ge}^{2-}] + [Te_{Ge}^{1+}])^2 + 4\alpha^6 a^4 N_{C,0}^2 N_{V,0}^2 e^{-2b E_g/kT}}}. \quad (17)$$

Аналогічні вирази отримані і для антиструктурного дефекту.

Енергії утворення вакансій, згідно з [14], мо-

жуть бути визначені за рівнянням:

$$E_V = E_0 - E_Z + E_K + \Delta E_1 + \Delta E_2. \quad (18)$$

Величину E_0 вибрано рівною енергії атомізації сполуки E_{at} з роботи [15]. E_Z — енергія утворення нових зв'язків, що визначається як $E_Z = x \cdot \delta_1$, де x — кількість нових зв'язків А–А (для V_B) чи В–В (для V_A); δ_1 — енергія одного зв'язку, яка приймається рівною енергії плавлення чистих елементів А чи В [15] відповідно. E_K у рівнянні (18) визначає енергію кулонівської взаємодії атомів навколо вакансії: $E_K = z_{A,B}^* \cdot z_{A,B}^* \cdot (4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon r)^{-1}$. Тут z^* — ефективні заряди атомів; ϵ_0 — електрична стала; ϵ — статична діелектрична проникність [16]; r — відстань між атомами одного сорту. Ефективні заряди визначено за даними про йонність: $z^* = n\sqrt{i}$; n — показник заломлення; i — йонність: $i = 1 - \exp(-0.18\Delta X^2 v/N)$ [15]. Тут ΔX — різниця електронегативностей атомів металу та халькогену; v — валентність; N — координаційне число.

Четвертий та п'ятий доданки у рівнянні (18) відповідальні за зміну енергії зв'язку між атомами з першої координаційної сфери навколо вакансії (ΔE_1) та між атомами з першої і другої координаційними сферами (ΔE_2). Проте, як було показано в [17], їх внесок у (18) для сполук A_4B_6 не є суттєвим і ним можна знехтувати.

Залишивши у виразі (18) тільки перші два доданки, ми використали його для визначення енергії утворення антиструктурного дефекту. З урахуванням різної кількості зв'язків у сполуці та кристалах компонентів використовується формула матиме вигляд:

$$E_{A_B(B_A)} = E_0 - x_1 \frac{E_{at,A(B)}}{x_2}. \quad (19)$$

Тут E_0 , як і у виразі (18), вважається рівною енергії атомізації сполуки; x_1 — кількість зв'язків між найближчими сусідами у германій телуриді; $E_{at,A(B)}$ — енергія атомізації чистих компонентів; x_2 — кількість зв'язків між найближчими сусідами у структурах, які утворюють чисті компоненти.

Таким чином, отримані значення енергій утворення точкових дефектів становлять: $E(V_{Ge}) = 3.99$, $E(V_{Te}) = 1.59$, $E(Ge_{Te}) = 4.20$, $E(Te_{Ge}) = 5.58$ eV.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. Результати проведених розрахунків представлені на рис. 1–3. Експериментальні значення, наведені на рис. 1,

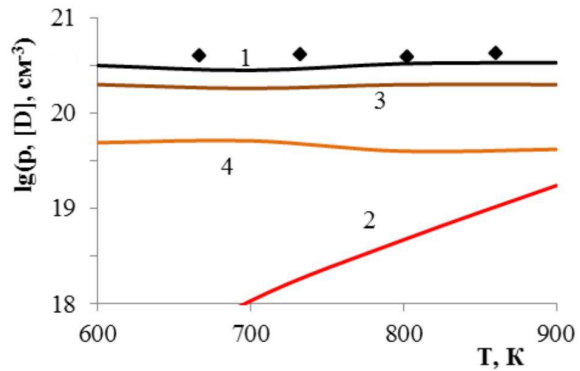


Рис. 1. Залежність концентрації дірок p (1), електронів n (2) та точкових дефектів $[V_{Ge}^{2-}]$ (3), $[Te_{Ge}^{1+}]$ (4) у кристалах β -GeTe від температури. Криві — розрахунок, точки — експеримент [4]. Концентрація надлишкового телуру 0.015 % ат.

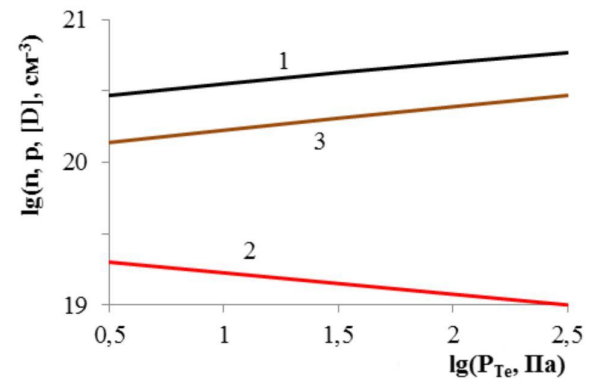


Рис. 2. Барична залежність концентрації вільних дірок p (1), електронів n (2) та двократно йонізованих вакансій германію $[V_{Ge}^{2-}]$ (3) у GeTe за умов відпалу у парі телуру ($T=900$ K).

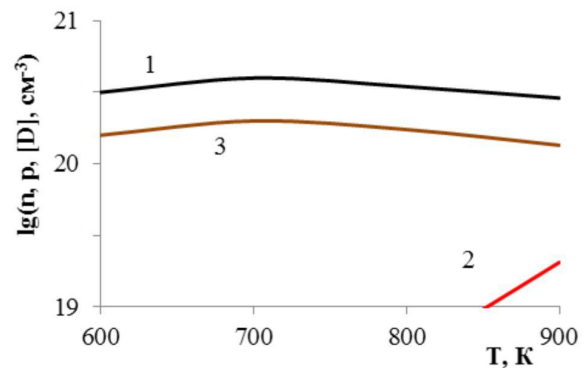


Рис. 3. Температурна залежність концентрації вільних дірок p (1), електронів n (2) та двократно йонізованих вакансій германію $[V_{Ge}^{2-}]$ (3) у GeTe за умов відпалу у парі телуру ($P_{Te} = 10^{0.5}$ Па).

отримані з використанням температурних залежностей коефіцієнта Холла [7] та фактора Холла [8]. Знаходження мінімуму вільної енергії (рівняння (1)) проводили чисельно методом випадкових збурень, а початкові (стартові) значення координат задавали випадково. Крок збурення визначався випадково в межах від нуля до деякого максимального значення. З ростом кількості ітерацій максимальний крок збурення зменшувався за експоненціальним законом (коефіцієнт в експоненті генерувався випадково). Умову зв'язку (рівняння (2)) враховували за методом штрафних функцій. Розв'язок системи рівнянь рівності хімічних потенціалів (11) проводили шляхом мінімізації квадратичної функції від нев'язок.

Таким чином, з аналізу результатів, представлених на рис. 1, можна стверджувати, що у високотемпературній β -фазі GeTe домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії германію V_{Ge}^{2-} , а концентрація антиструктурних атомів телуру $[Te_{Ge}^{1+}]$ — на порядок нижчою. Відпал кристалів у парі телуру не змінює домінуючого типу дефектів, а лише призводить до суттєвого, на кілька порядків, зменшення концентрації антиструктурних дефектів.

Зазначимо, що при розрахунках не враховували вільну коливну енергію дефектів, зумовлену зміною частот коливань атомів біля точкового дефекту з ω_0 на ω . Біля антиструктурних дефектів така зміна не є суттєвою і величина $\omega/\omega_0 \approx 1$ [9]. Для вакансій, як впливає з аналізу даних, представлених у роботі [18], частоти можуть збільшуватись або зменшуватись більш ніж у три-чотири рази. Проте зміна енергії утворення дефекту, зумовлена змінюванням частот коливань атомів, не перевищує 10—20 %, а тому можна припустити, що перемини у концентраціях точкових дефектів не приведуть до зміни домінуючого типу точкових дефектів.

Також варто звернути увагу на відсутність у літературі достовірних даних щодо розміщення домішкового рівня вакансії германію та інших дефектів у енергетичній схемі германій телуриду. Так, зокрема, енергія йонізації вакансії германію відома лише досить приблизно ($\epsilon_i \approx E_V - (0.1-0.2)$ eV [2, 6]). Оскільки рівень Фермі, згідно з розрахунковими даними, знаходиться досить близько біля рівня вакансії германію ($\epsilon_i \approx E_V - (0.05-0.1)$ eV), точність визначення ϵ_i може впливати на теоретично визначену концен-

трацію йонізованих дефектів. Проте представлена на рис. 1 теоретична залежність $p(T)$ досить точно описує дані холлівських вимірювань, що може бути підтвердженням адекватності представленої моделі дефектної підсистеми.

ВИСНОВКИ. На основі кристалохімічної моделі дефектної підсистеми, яка включає двократно йонізовані вакансії V_{Ge}^{2-} та однократно йонізовані антиструктурні атоми телуру Te_{Ge}^{1+} , проведено розрахунок концентрацій точкових дефектів та вільних носіїв заряду в залежності від температури та парціального тиску пари телуру за умов двотемпературного відпалу кристалів. Показано, що зростання тиску пари халькогену приводить до лінійного росту концентрації дірок, а збільшення температури відпалу при фіксованому значенні тиску пари халькогену зумовлює немонотонну залежність $p(T)$ з максимумом біля 700 К.

За термохімічними експериментальними даними розраховано енергії утворення катіонних та аніонних моновакансій, а також антиструктурних дефектів у β -GeTe. Отримані величини становлять, eV: 3.99 для V_{Ge} , 1.59 для V_{Te} , 4.20 для Ge_{Te} , 5.58 для Te_{Ge} .

Встановлено, що у високотемпературній модифікації β -GeTe домінуючими дефектами є двократно йонізовані вакансії германію V_{Ge}^{2-} , а концентрація антиструктурних атомів телуру Te_{Ge}^{1+} — на порядок нижча. Відпал кристалів у парі телуру призводить до суттєвого зменшення концентрації антиструктурних атомів телуру Te_{Ge}^{1+} .

РЕЗЮМЕ. Методами термодинамики и кристаллохимии исследована дефектная подсистема кристаллов германий теллурида. Определены концентрации точечных дефектов и свободных носителей заряда в зависимости от температуры и давления пара халькогенами в условиях двухтемпературного отжига. Рассчитаны энергии образования моновакансий и антиструктурных атомов. Установлено, что в високотемпературной модификации β -GeTe доминирующими дефектами являются двукратно ионизированные вакансии германия V_{Ge}^{2-} .

SUMMARY. Investigated the defect subsystem crystal germanium telluride using the thermodynamics and crystal chemistry methods. Calculate the concentration of point defects and free carriers as a function of temperature and chalcogen vapor pressure in the conditions of two-temperature annealing. Calculated energy forma-

tion of monovacancies and antisite atoms. Found that in the high-temperature modification β -GeTe dominant defects are doubly ionized germanium vacancies V_{Ge}^{2-} .

ЛІТЕРАТУРА

1. Блецкан Д.И. Кристаллические и стеклообразные халькогениды Si, Ge, Sn и сплавы на их основе. -Ужгород: Закарпаття, 2004. -Т. 1.
2. Сабо Е.П. // Термоэлектрика. -2000. -№ 3. -С. 30—46.
3. Грузинов Б.Ф., Жукова Т.Б., Колмоец Н.В. и др. // Неорган. материалы. -1974. -**10**, № 7. -С. 1219—1225.
4. Черник И.А., Константинов П.П., Вышинский А.Г., Березин А.В. // Физика тв. тела. -1986. -**28**, № 6. -С. 1939—1941.
5. Гогшвили О.Ш., Кононыхин В.С., Лалыкин С.П. // Журн. неорган. химии. -1979. -**24**, № 4. -С. 860—864.
6. Edwards A. Theory of Intrinsic Defects in Crystalline GeTe and of Their Role in Free Carrier Transport. -Final Report. Kirtland, Air force research laboratory, 2008.
7. Грузинов Б.Ф., Константинов П.П., Мойжес Б.Я. и др. // Физика и техника полупроводников. -1976. -**10**, № 3. -С. 497—502.
8. Коржуев М.А. // Там же. -1993. -**35**, № 11. -С. 3043—3052.
9. Фрейк Д., Горічок І., Лисюк Ю., Шевчук М. // Хімія металів і сплавів. -2012. -**5**, № 1/2. -С. 1—7.
10. Алиева Дж.М. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. -Баку, 2005.
11. Pradyot Patnaik. Handbook of inorganic chemicals. -United States of America: McGraw-Hill Comp., 2002.
12. Гордиенко С.П., Феночка Б.В., Виксман Г.Ш. Термодинамика соединений лантаноидов: Справочник. -Киев: Наук. думка, 1979.
13. Захаров И.В., Никитаев А.Т., Простов В.Н., Пурмаль А.П. Химическая термодинамика (задачи, примеры, задания). Учебное пособие / Под ред. В.Н.Простова. -М.: Изд-во МФТИ, 2000.
14. Вернер В.Д., Ничуговский Д.К. // Физика тв. тела. -1973. -**15**. -С. 2012—2013.
15. Бацанов С.С. Структурная химия. Факты и зависимости. -М.: Диалог-МГУ, 2000.
16. Nicolic P.M. // Matematica i fizika. -1971. -№ 354—356. -Р. 51—121.
17. Прокопів В.В., Горічок І.В., Юрчишин Л.Д. // Фізика і хімія тв. тіла. -2010. -**11**, № 4. -С. 849—852.
18. Креггер Ф. Химия несовершенных кристаллов. -М.: Мир, 1969.

Прикарпатський національний університет
ім. Василя Стефаника, Івано-Франківськ

Надійшла 17.09.2012