

Л.Д. Юрчишин

## Кристалохімічний аналіз дефектної підсистеми нестехіометричного германій телуриду

*Фізико-хімічний інститут Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника,  
вул. Галицька, 201, Івано-Франківськ, 76000, Україна, E-mail: freik@pu.if.ua*

Запропоновано кристалоквазіхімічні формули для нестехіометричного р-GeTe із надлишком Телуру за умови утворення дво- та чотиризарядних вакансій Германію  $V_{Ge}^{2-}, V_{Ge}^{4-}$ . Проаналізовано дефектну підсистему при самолегуванні Германієм. На основі співставлення результатів розрахунку залежності концентрації носіїв струму від величини відхилення від стехіометричного складу із експериментом зроблено висновок про домінуючі точкові дефекти.

**Ключові слова:** германій телурид, точкові дефекти, нестехіометрія, вакансії.

*Стаття поступила до редакції 11.12.2006; прийнята до друку 15.03.2007.*

### Вступ

Електричні властивості нелегованих напівпровідникових сполук  $A^{IV}B^{VI}$  є чутливими до співвідношення основних компонентів. Відхилення від стехіометричного складу елементів в області гомогенності призводять до суттєвої зміни їх основних властивостей: типу провідності і концентрації носіїв заряду [1,2]. З цього погляду германій телурид, завдяки своїм специфічним властивостям, привертає особливу увагу [3].

### І. Фізико-хімічні властивості

У системі Ge-Te присутня одна сполука – германій телурид GeTe, що плавиться конгруентно при 998 K і утворює евтектики з Германієм (996 K, 49, 85 ат.% Te) і Телуром (648 K, 85 ат.% Te) [3]. Відомі дві низькотемпературні модифікації – ромбодрична  $\alpha$ -GeTe і ромбічна  $\gamma$ -GeTe, а також високотемпературна кубічна модифікація ( $\beta$ -GeTe (див. табл. 1). Поліморфні фазові переходи пов'язані із взаємним зсувом аніонної і катіонної підґраток сегнетоелектричного ( $\alpha$ -GeTe) або антисегнетоелектричного ( $\gamma$ -GeTe) типів, що супроводжується збільшенням об'єму елементарної комірки. Ромбодрична структура формується при розширенні кристалу вздовж об'ємної діагоналі куба (111), і при стисканні в перпендикулярному напрямку. Ромбічна структура утворюється в результаті розширення кристалу  $\beta$ -GeTe по напрямках (110) і (001) і стисканні вздовж напрямку

(110). Розпад  $\beta$ -GeTe,  $\alpha$ -GeTe і  $\gamma$ -GeTe відбувається за перитектичним або евтектичним типом [3].

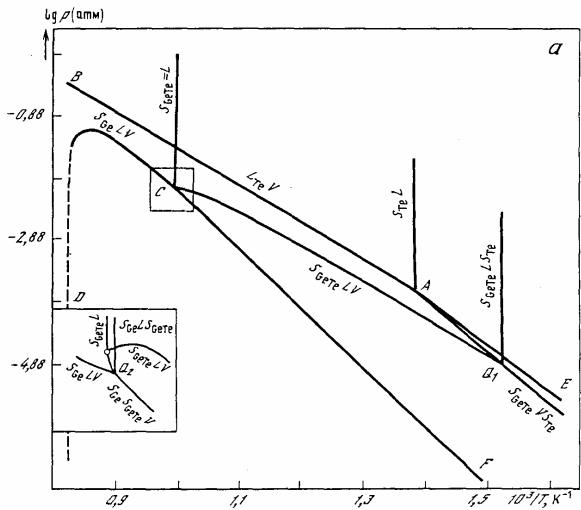
Поліморфні фазові переходи  $\alpha$ - $\beta$  і  $\gamma$ - $\beta$  відбуваються при Tc – 630-700 K, а перехід від  $\alpha$  до  $\gamma$  модифікації спостерігається в межах області гомогенності при збільшенні вмісту Телуру у сплаві. Для сплавів, відпалених при 610 K (T < Tc) протягом 3200 год,  $\alpha$ - $\gamma$ -перехід відбувається при x = 50,4 ат.% Te, а для загартованих від 770 K (T > Tc) сплавів – при x > 50,8 ат. % Te. У сплавах, які лежать за межами області гомогенності, фазові переходи є складними. При x < 50,3 ат.% Te поліморфний  $\alpha$ - $\gamma$  – перехід супроводжується виділенням або поглинанням Германію, а  $\gamma$ - $\beta$ -перехід при x > 51,0 ат.% Te – Телуру [4].

Мас-спектрометричним методом у парі над твердим германій телуридом виявлені молекули GeTe, Te<sub>2</sub> і GeTe<sub>2</sub>, відносний зміст яких складає за даними [3] 1:8,9·10<sup>-2</sup>: 1,3·10<sup>-2</sup>, а [10] – 1: 2,1·10<sup>-1</sup>: 3,0-3,5·10<sup>-2</sup> і не змінюється в інтервалі температур 600-965 K.

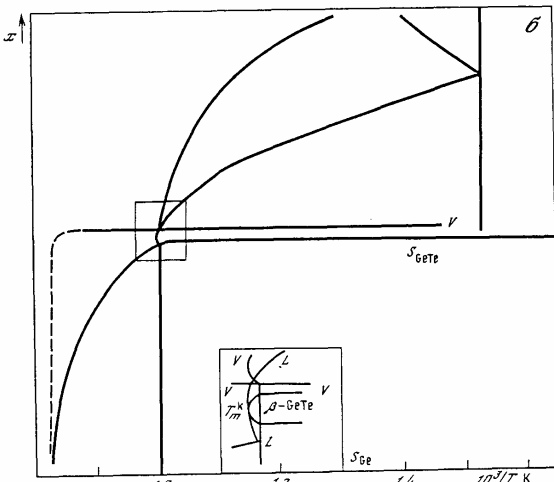
P-T-, T-x- і P-x-проекції P-T-x-діаграми системи Ge-Te представлені на рис. 1 [3].

Тиск пари при температурі конгруентного плавлення складає 1,33·10<sup>3</sup> Па, а при евтектичній температурі T<sub>Q</sub> = 655 K-2,4 Па. Остання величина оцінена за законом Рауля і за тиском пари чистого Телуру. Германій телурид сублимується інконгруентно. Тому, що в області сполук Ge-GeTe пара складається в основному з молекул GeTe, тоді  $x_{GeTe}^S \rightarrow x^V$  і сублимацію можна розглядати як квазіконгруентну, а ентальпію фазової реакції

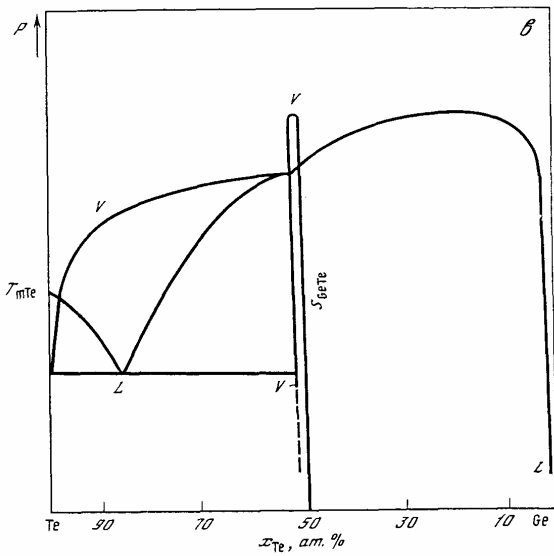
$\text{GeTe(тв)} = \text{Ge(тв)} + \text{V}$  вважати рівною ентальпії сублімації.



а)



б)



в)

**Рис. 1.** P-T- (а), T-x- (б) і P-x- (в) проекції P-T-x-діаграми системи Германій-Телур [3].

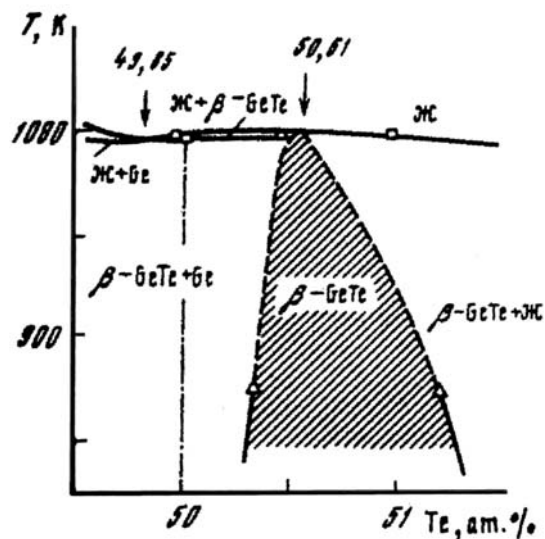
Лінії CF і CD на рис. 1,а представляють відповідно рівноваги  $\text{SGeSGeTeV}$  і  $\text{SGeLV}$ .

Екстремум на лінії  $\text{SGeLV}$  пов'язаний з температурною залежністю складу фаз ( $x^L \rightarrow x^S$  при  $T \rightarrow T_m$ ).

Тому що Телур і германій телурид плавляться з невеликим збільшенням об'єму, то лінії  $\text{SGeTe} = \text{L,SGeLSGeTe}$  (вставка на рис. 1,а) і  $\text{SGeTeLSTe}$  в координатах  $\lg P-1/T$  мають незначний позитивний нахил.

P-x-проекція (рис. 1, в) побудована за даними T-x- і P-T-проекцій.

Германій телурид  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$  належить до напівпровідникових сполук, що «самолегуються», фізичні властивості яких визначаються відхиленням складу сполуки від стехіометрії. Область гомогенності  $\text{Ge}_{1-x}\text{Te}_x$  порівняно широка (~1 ат.%) і лежить повністю на стороні Телуру відносно стехіометричного складу (рис. 2) [1].



**Рис. 2** Область існування кристалічної фази  $\beta\text{-GeTe}$  на фазовій T-x-діаграмі рівноваги [3].

На рис. 3 наведено залежність зміни кінетичних параметрів в області гомогенності сполуки для кубічної модифікації германій телуриду  $\beta\text{-GeTe}$ .

У статті запропоновано кристалоквазіхімічні формули для нестехіометричного  $\beta\text{-GeTe}$ , які враховують домінуючі точкові дефекти і пояснено механізми зміни електричних параметрів для області існування сполуки.

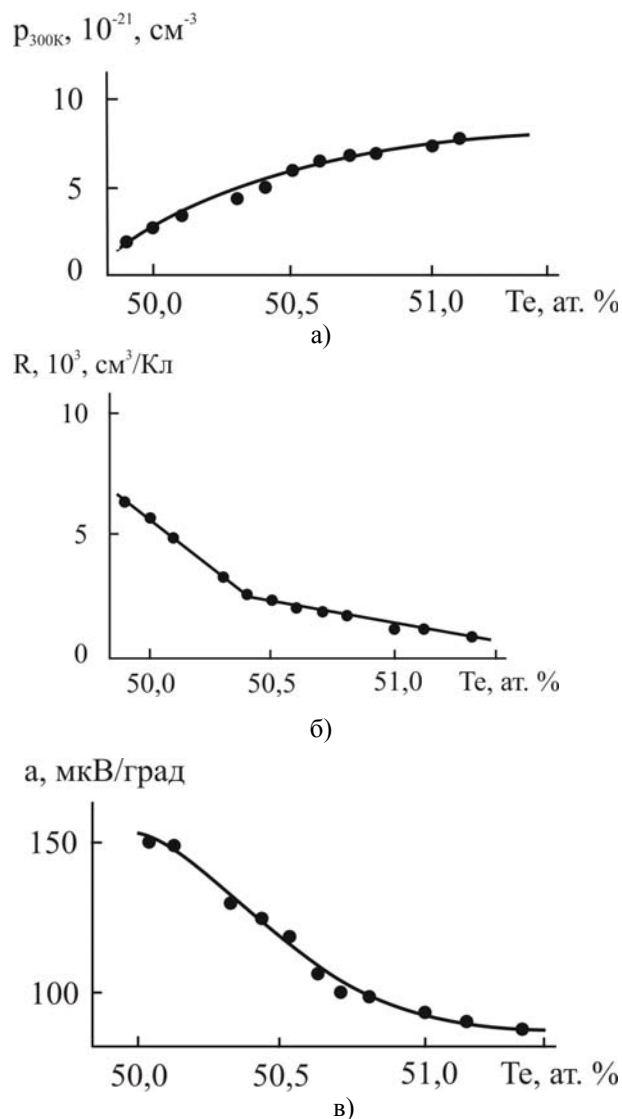
## II. Вид і зарядовий стан точкових дефектів

Точкові дефекти кристалохімічної структури напівпровідникових сполук у значній мірі визначають тип їх провідності і концентрацію носіїв струму, а також цілий комплекс інших фізико-хімічних властивостей [2]. Зауважимо, що на даний час не існує єдиного погляду як стосовно виду цих дефектів, так і їх зарядового стану [1,2].

Таблиця 1

Параметри елементарних комірок кристалічного германій телуриду [3]

Тверда фаза	Сингонія	a, Å	b, Å	c, Å	$\alpha$	z	$\rho$ , г/см <sup>3</sup>		Просторов а група
							$\rho_{\text{розр.}}$	$\rho_{\text{експ.}}$	
$\alpha$ -GeTe	Ромбодрична	5,986	–	–	88,35°	4	6,29	6,19	R3m
$\beta$ -GeTe	Кубічна (1 атм)	6,01-5,99	–	–		6			Fm3m
$\gamma$ -GeTe	Ромбічна	17,44±0,01	16,59±0,01	11,76±0,01		4			Pcmn



**Рис. 3.** Концентраційні залежності дірок  $p$  (а), сталої Холла  $R$  (б) і термо-ЕРС  $a$  (в) загартованих сплавів GeTe при 753 K ( $\beta$ -GeTe) [4].

Що стосується напівпровідникових сполук  $A^{IV}B^{VI}$ , то вони утворюють як двосторонні щодо стехіометричного складу фази (тип PbTe), так і односторонні фази з широкою (до 1 ат. %) областю гомогенності, зміщеною у бік халькогена щодо стехіометричного складу (тип GeTe) (рис. 2). Переважаючим типом точкових дефектів, що реалізують відхилення від стехіометрії, є вакансії одного з компонентів, які іонізуються до різного

рівня.

Донорна і акцепторна дія вакансій в катіонній і аніонній підгратках сполук  $A^{IV}B^{VI}$  була пояснена шляхом чисельних розрахунків їх енергетичного спектру. Видалення атома А із сполуки забирає два  $s$ -рівні з валентної зони в зону провідності і одночасно чотири електрони з кристала (два  $s$  і два  $p$ ). Електронні  $p$ -рівні аніона при цьому залишаються у валентній зоні, внаслідок чого в ній з'являються дві дірки. У той же час видалення атома В із сполуки забирає вісім електронних рівнів з валентної зони (два  $s$  і шість  $p$ ) в зону провідності і одночасно шість електронів з кристала (два  $s$  і чотири  $p$ ), а два зайві електрони з валентної зони переходять у зону провідності. Таким чином, власні енергетичні рівні вакансій металу і халькогену розташовуються у валентній зоні і зоні провідності відповідно. Відсутність відповідних донорних і акцепторних рівнів у забороненій зоні сполуки підтверджується відсутністю "виморожування" носіїв струму в кристалах при низьких температурах [5].

### III. Кристалоквазіхімічний опис нестехіометричних дефектів

В основу методу покладено суперпозицію квазіхімічної формули стехіометричного складу германій телуриду  $Ge^x_{Ge}Te^x_{Te}$  із кристалоквазіхімічним кластером [6]. Кристалоквазіхімічний кластер отримується накладанням антиструктури германій телуриду  $V^y_{Ge}V^z_{Te}$  з кристалохімічним складом даної сполуки. Заряди дефектів позначаються наступним символами:  $\times$  – нейтральний,  $\bullet$  – позитивний,  $'$  – негативний, кількість знаків відповідає кратності іонізації.

Запишемо кристалоквазіхімічні рівняння утворення дефектної підсистеми у нестехіометричному германій телуриді.

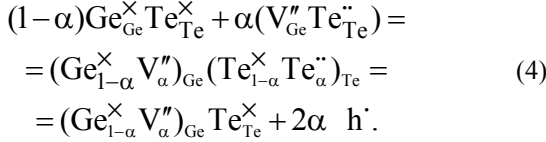
Надстехіометричний Телур у кристалічному GeTe може добудувувати аніонну підгратку (механізм  $A_1$ ), або вкорінюватися у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Германію (механізм  $A_2$ ).

Для першого механізму у випадку існування тільки двозарядних вакансій Германію антиструктура стехіометричного Германій телуриду

$V_{Ge}'' V_{Te}''$  утворює кластер з вакансіями в катіонній підґратці:

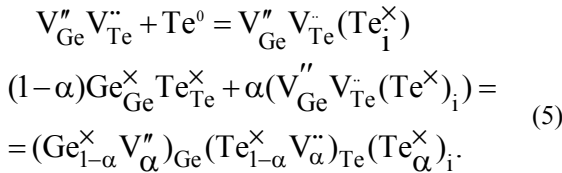


При суперпозиції отриманого кластеру із квазіхімічною формулою стехіометричного складу отримаємо



Таким чином, надлишок Телуру обумовлює утворення вакансій у катіонній підґратці  $V_{Ge}''$  і, відповідно, акцепторних рівнів, що є причиною діркової провідності, тобто, матеріалу р-типу.

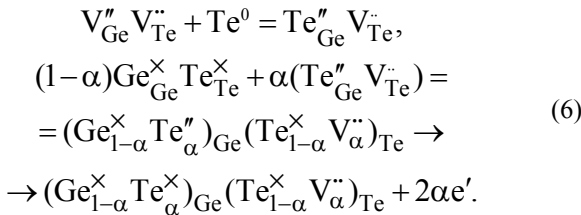
При вкоріненні Телуру у тетраедричні порожнини щільної упаковки атомів Германію кристалічної ґратки GeTe будемо мати відповідно рівняння:



Як бачимо, вкорінення нейтральних атомів Телуру в тетраедричні пустоти підґратки Германію призводить до появи як катіонних, так і аніонних вакансій. Однак, таке вкорінення передбачає значні пружні деформації ґратки, викликані різницею розмірів атома Телуру  $r_{Te} = 1,64 \text{ \AA}$  і тетраедричної

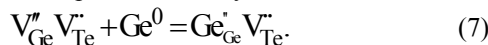
пустоти підґратки германію ( $r_{Ge}^t = 0,274 \text{ \AA}$ ), що повинно б викликати зростання параметра ґратки сполуки GeTe, чого не спостерігається.

Крім розглянутих випадків надстехіометричний Телур може утворювати і антиструктурні дефекти – атоми Телуру займають позиції Германія. Тоді



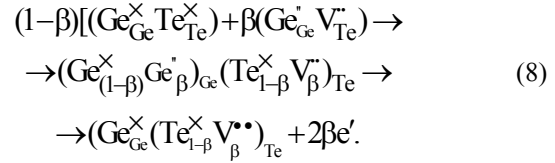
Стає очевидним, що антиструктурний дефект призводить до утворення донорних рівнів і обумовлює електронну провідність матеріалу, що суперечує наявній експериментальній дані. Однак утворення такого дефекту не виключене у випадку, коли в катіонній підґратці наявні вакантні вузли Германію.

Тепер розглянемо процеси самолегування Германієм. У цьому випадку, найімовірніше, заповнюються вакансії у катіонній підґратці і легуючий кластер запишеться у вигляді:



Тоді кристалоквазіхімічне рівняння утворення

дефектів матиме вигляд:



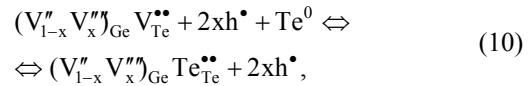
Як видно з рівнянь (7) і (8), Германій, заповнюючи катіонні вакансії обумовлює утворення додаткових вакансій у підґратці Телуру і вільних електронів.

Однак, як показують результати експерименту (рис. 3, а), на одну катіонну вакансію припадає більш як два носії заряду, що свідчить про наявність не тільки дво-, але й чотиризарядних вакансій Германія.

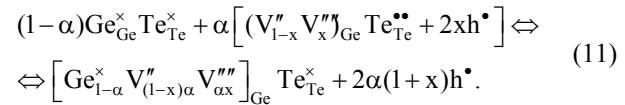
Тому, враховуючи експериментальні дані, рівняння електронейтральності і структурну умову (кількості структурних елементів в катіонній і аніонній підґратках повинні бути рівні), перепишемо формулу анти структури у вигляді



Тоді легуючий кластер Телуру, за умови реалізації механізму добудови аніонної підґратки, матиме вигляд

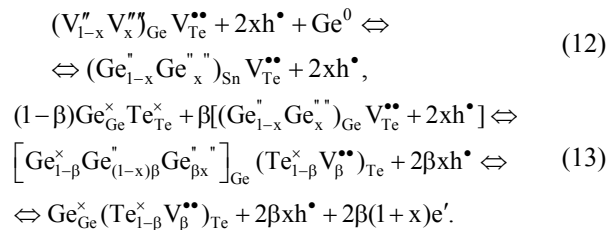


а кристалоквазіхімічне рівняння утворення точкових дефектів



Тут  $\alpha$  – відхилення від стехіометрії, яке відповідає атомному вмісту надстехіометричного Телуру в сполуці. Врахування дво- та чотиризарядового стану вакансій дає вищу концентрацію носіїв заряду, ніж у випадку тільки двозарядних вакансій Германія.

При самолегуванні Германієм заповнюватимуться вакансії у катіонній підґратці, що описуватиметься рівняннями:



Тут при повній відсутності катіонних вакансій маємо утворення додаткових вакансій у підґратці Телуру, а також вільних електронів, що компенсують діркову провідність вихідного матеріалу.

## Висновки

1. Описано фізико-хімічні властивості германій телуриду в області гомогенності.
2. Запропоновано кристалоквазіхімічні рівняння для нестехіометричного германій

- телуриду із надлишком Телуру, а також для процесів самолегування Германієм.
3. Показано, що надстехіометричний Телур при входженні у кристалічну ґратку як стехіометричного, так і нестехіометричного германій телуриду, в основному, добудовує аніонну підґратку, чим зумовлює появу вакансій у катіонній підґратці і зростання концентрації вільних носіїв заряду р-типу.
4. Германій, входячи в нестехіометричний GeTe, проявляє донорні властивості,

заповнюючи вільні катіонні вузли і тим самим зменше концентрацію основних носіїв.

Автори висловлюють вдячність проф. Фреїку Д.М. за постановку проблеми досліджень, обговорення отриманих результатів та цінні зауваження.

**Юрчишин Л.Д.** – аспірант кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Н.Х. Абрикосов, М.А. Коржцев, Л.Е. Шелимова. *Границы растворимости компонентов и электрические свойства теллурида германия*. Наука, М., сс 72-77 (1977).
- [2] Фреїк Д.М., Прокопів В.В., Галушак М.О., Пиц М.В., Матеїк Г.Д. *Кристалохімія і термодинаміка атомних дефектів у сполуках  $A^{IV}B^{VI}$* . Плай, Івано-Франківськ. 164 с. (1999).
- [3] М.А. Коржцев. *Телурид германія и его физические свойства*. Наука, М. 103 с. (1986).
- [4] Н.Х. Абрикосов, Л.В. Порецкая, Е.В. Суrowцева, Л.Е. Шелимова. *Полупроводниковые соединения, их получение и свойства*. Наука, М. 177 с. (1967).
- [5] Б.А. Волков, О.А. Панкратов. *Зонная структура и энергетический спектр точечных дефектов в полупроводниках  $A^{IV}B^{VI}$* . ФИАН, М. №127, 32 с., №130, 52 с. Препрінт (1980).
- [6] С.С. Лисняк. Кристаллоквазіхіміческая модель исследований в химии твердого тела // *Неорганические материалы*, **32**(2), сс. 1913-1917 (1992).

L.D. Yurchyshyn

## Crystal Chemistry Analysis of Defective Subsystem Non-Stehiometry of Germanium Teluridu

*Physical-Chemical Institute at the 'Vasiliy Stefanyk' Precarpathian National University,  
201, Galytska Str., Ivano-Frankivsk, 76000, Ukraine, E-mail: [freik@pu.if.ua](mailto:freik@pu.if.ua)*

Crystal chemistry formulas for non-stehiometry p-GeTe with surplus of Teluru on condition of formation two- and four charging vacancies of Germanium  $V_{Ge}^{2-}, V_{Ge}^{4-}$  are offered. Defective subsystem is analysed at selfalloying Germanium. On the basis of comparison results calculation of dependence concentration of charge current from the size of deviation from stoichiometric composition with an experiment is done a conclusion about the dominant defects of points.