

І.В. Горічок, Л.Д. Юрчишин, В.І. Маковишин

Термодинаміка точкових дефектів у легованих вісмутом кристалах германій телуриду GeTe:Bi

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

Досліджено дефектну підсистему кристалів германій телуриду легованих вісмутом. Встановлено, що входження домішкового атома Bi у кристалічну ґратку GeTe призводить до утворення точкових дефектів заміщення Bi_{Ge}^{1-} , які визначають характер залежності концентрації вільних носіїв заряду від вмісту домішки та надстехіометричного телуру.

Ключові слова: германій телурид, легування, точкові дефекти.

Стаття поступила до редакції 23.11.2012; прийнята до друку 15.03.2013.

Вступ

Напівпровідникові сполуки IV-VI та тверді розчини на їх основі є базовими матеріалами для сучасної інфрачервоної техніки та термоелектричних перетворювачів теплової енергії [1]. Особливо перспективним є германій телурид (β -фаза), на основі якого в останні роки були створені високоефективні термоелектричні матеріали, що працюють в області температур до (800-900) К. GeTe кристалізується у структурі типу NaCl при температурах вище 650 К і характеризується значним відхиленням від стехіометрії на боці надлишку телуру, що зумовлює виключно р-тип провідності. Легування германій телуриду вісмутом та тверді розчини на його основі GeTe-Bi₂Te₃ дозволяють оптимізувати основні параметри кристалів, зокрема, підвищити коефіцієнт термо-ЕРС, покращити механічні властивості.

Введення у кристал домішкових атомів бісмуту може призводити до заміщення бісмутом атомів матриці або розміщення їх у міжвузлових порожнинах. Причому, експериментально вкорінення атомів в міжвузля не спостерігається, оскільки розмір атомів бісмуту значно перевищує радіус міжвузлових тетраедричних порожнин. Особливості будови електронної оболонки Bi визначає його можливість заміщувати як германій так і телур. Та зважаючи на те, що кристалізація GeTe відбувається з надлишком халькогену, атоми бісмуту займатимуть переважно вузли катіонної підґратки. Експериментально встановлено, що збільшення вмісту домішки зменшує концентрацію носіїв заряду р, а збільшення вмісту Te при пос-

тійній концентрації Bi призводить до зростання величини р [2].

Такий характер залежностей електрофізичних параметрів зумовлений особливостями формування дефектної підсистеми кристалів в процесі легування, для дослідження якої у даній роботі використано метод термодинамічних потенціалів.

I. Механізми легування

Концентрації точкових дефектів при заданій температурі Т визначаються з умови мінімуму вільної енергії кристалу F. Якщо легування не призводить до утворення комплексів точкових дефектів, то:

$$F = F_0 + \sum (E + F_{vib})[D] - TS_k + F_e + F_h, \quad (1)$$

де F_0 – вільна енергія, що не залежить від наявності дефектів, E – енергія утворення дефекту, F_{vib} – вільна коливна енергія дефекту, [D] – концентрації дефектів типу D, в тому числі й домішкових, n та p – концентрації електронів та дірок, E_C , E_V – енергія дна зони провідності та стелі валентної зони, S_k – конфігураційна ентропія, S_n , S_p – ентропії електронів у зоні провідності та дірок у валентній зоні.

Енергії утворення i-кратно йонізованого дефекту визначаються згідно:

$$E_i = E_0 - \frac{Z}{|Z|} \sum_{i=1}^{|Z|} \epsilon_i, \quad (2)$$

де E_0 – енергія утворення нейтрального дефекту, Z – заряд дефекту, ϵ_i – енергія йонізації утвореного дефекту.

Значення E_0 були розраховані у роботі [3] на основі термохімічних даних. Літературні дані про енергії утворення дефектів заміщення Bi_{Ge} – відсутні. Для їх оцінки було використано формулу

$$E(\text{Bi}_{\text{Ge}}) = 6(E_Z^{\text{GeTe}} - E_Z^{\text{BiTe}}), \quad (3)$$

де E_Z^{GeTe} та E_Z^{BiTe} – енергії одного зв'язку плумбум – телур та вісмут – телур. Множник перед дужками – кількість зв'язків, які утворює атом у структурі NaCl з найближчими сусідами. Використовуючи дані [4], отримаємо:

$$E_Z^{\text{GeTe}} = 1,02 \text{ еВ}, \quad E_Z^{\text{BiTe}} = 0,4 \text{ еВ}, \quad E(\text{Bi}_{\text{Ge}}) = 3,72 \text{ еВ}.$$

Зміна вільної коливної енергії кристалу при утворенні вакансії [5]:

$$F_{\text{vib}} = - \left\{ 3kT \ln \left(\frac{T_0}{T} \right) - kT \right\} + x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right), \quad (4)$$

а при утворенні антиструктурного дефекту та дефекту заміщення:

$$F_{\text{vib}} = x \cdot 3kT \ln \left(\frac{\omega}{\omega_0} \right). \quad (5)$$

x – кількість атомів, що змінили частоту своїх коливань з ω_0 на ω . Зміна частот коливань вважалась варіаційним параметром моделі.

Конфігураційну ентропію визначали за законом Больцмана:

$$S = \sum_j k \ln(W_j), \quad (6)$$

де W_j – термодинамічна ймовірність j -ї підгратки. Для підгратки з кількома різними видами дефектів:

$$W_j = \frac{N_j!}{(N_j - \sum [D])! \prod [D]!}, \quad (7)$$

де N_j – концентрація вузлів у яких може утворитися дефект.

Використовуючи формулу Стірлінга для факторіалу ($x! \approx x^x \cdot \exp(-x)$), конфігураційні ентропії катіонної та аніонної підграток матимуть вигляд:

$$S_{k,j} = k \cdot \left(N_j \ln N_j - \sum ([D] \ln [D]) - (N_j - \sum [D]) \ln (N_j - \sum [D]) \right). \quad (8)$$

Враховуючи особливості підсистеми власних точкових дефектів та результати отримані у роботі [6], для визначення природи електричної активності домішки бісмуту, можна розглянути модель дефектної підсистеми GeTe:Bi , яка передбачає наявність у кристалі вакансій германію, антиструктурних атомів телуру та атомів домішки у вузлах катіонної підгратки. Запропоновані у [7] кристалоквазіхімічні формули дозволили зробити висновок, що найбільш імовірним механізмом входження домішки у кристалічну гратку є заміщення дво- або чотирикратно йонізованих катіонних вакансій. Для визначення домінуючого механізму заміщення розглянемо окремо механізм заміщення двозарядних і чотиризарядних вакансій.

Механізм заміщення бісмутом двократно йонізованих вакансій германію. Отже, у першому випадку, якщо також врахувати, що практично завжди $p \gg n$, вільна енергія левоганого кристалу

$$F = F_0 + F_A + H_{V_{\text{Ge}}^{2-}} [V_{\text{Ge}}^{2-}] + H_{\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}} [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] + H_{\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}} [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}] - kT \cdot \ln \left(\frac{N_c \ln(N_c) - [V_{\text{Ge}}^{2-}] \ln([V_{\text{Ge}}^{2-}]) - [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] \ln([\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}]) - [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}] \ln([\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}]) - (N_c - [V_{\text{Ge}}^{2-}] - [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] - [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}]) \times \ln(N_c - [V_{\text{Ge}}^{2-}] - [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] - [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}])}{|E_V| + \mu} \right) + p(|E_V| + \mu) \quad (9)$$

Тут вільна енергія електронної підсистеми представлена як

$$F_{\text{el}} = p(|E_V| + \mu). \quad (10)$$

Рівняння електронейтральності у цьому випадку

$$2[V_{\text{Ge}}^{2-}] - [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] - [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}] = p, \quad (11)$$

Враховуючи, що ефективна маса дірок є функцією їх концентрації [8], згідно [6],

$$\frac{m^*}{m_0} = \alpha p^\beta = 0,2 \cdot 10^{-6} \cdot p^{\frac{1}{3}}. \quad (12)$$

Тоді

$$p = N_V a e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}}, \quad (13)$$

де

$$N_V = a \cdot N_{V,0}^2 \cdot \alpha^3 \cdot e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}}, \quad N_{V,0} = \left(\frac{2\pi m_{h,0}^* kT}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}.$$

Тут коефіцієнти a та b – поправки, що враховують ступінь виродження носіїв і вираховуються чисельно при апроксимації інтеграла Фермі, E_g – ширина забороненої зони.

Враховуючи (11) та (13), хімічний потенціал електронів:

$$\mu = -E_g - \frac{kT}{2b} \ln \left(\frac{2[V_{\text{Ge}}^{2-}] - [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] - [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}]}{K} \right). \quad (14)$$

У (14) введено позначення

$$K = \alpha^3 \cdot N_{V,0}^2 \cdot a^2.$$

Тоді вільна енергія кристала

$$F = F_0 + F_A + H_{V_{\text{Ge}}^{2-}} [V_{\text{Ge}}^{2-}] + H_{\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}} [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] + H_{\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}} [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}] - kT \cdot \ln \left(\frac{N_c \ln(N_c) - [V_{\text{Ge}}^{2-}] \ln([V_{\text{Ge}}^{2-}]) - [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] \ln([\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}]) - [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}] \ln([\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}]) - (N_c - [V_{\text{Ge}}^{2-}] - [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] - [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}]) \times \ln(N_c - [V_{\text{Ge}}^{2-}] - [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] - [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}])}{|E_V| - E_g - \frac{kT}{2b} \ln \left(\frac{2[V_{\text{Ge}}^{2-}] - [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] - [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}]}{K} \right)} \right) + (2[V_{\text{Ge}}^{2-}] - [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] - [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}]) \times \left(|E_V| - E_g - \frac{kT}{2b} \ln \left(\frac{2[V_{\text{Ge}}^{2-}] - [\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}] - [\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}]}{K} \right) \right). \quad (15)$$

Диференціюючи (15) по одному з дефектів і прирівнюючи отриманий вираз до нуля та проекспоненціювавши його, отримаємо

$$[D_i] \cdot \left(2[V_{Ge}^{2-}] - [Te_{Ge}^{1+}] - [Bi_{Ge}^{1+}] \right)^{\frac{Z_{D_i}}{2b}} = N_c \cdot K^{\frac{Z_{D_i}}{2b}} \cdot \exp\left(\frac{-H_{D_i} + Z_{D_i}(|E_V| - E_g)}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Z_{D_i}}{2b}\right) \quad (16)$$

Дане рівняння розв'язується чисельно, але якщо припустити що $b \approx 1$ то можна отримати аналітичний розв'язок. Таке наближення є справедливим, оскільки за умови $\mu \approx 0$ зазвичай $b \approx (0,9-1,0)$. Особливо простим буде розв'язок у випадку вакансії германію ($D_i \equiv V_{Ge}^{2-}$), для якої $Z = -2$ і показник другого множника зліва від знаку рівності (16) дорівнюватиме -1.

З умови

$$[V_{Ge}^{2-}] + 2[Te_{Ge}^{1+}] = X_{Te} \quad (17)$$

концентрація антиструктурних атомів телуру виражається через концентрацію вакансій германію:

$$[Te_{Ge}^{1+}] = \frac{X_{Te} - [V_{Ge}^{2-}]}{2} \quad (18)$$

Підставляючи її у (16), отримаємо

$$[V_{Ge}^{2-}] = \frac{X_{Te} + 2[Bi_{Ge}^{1+}]}{\left(5 - \frac{2}{A}\right)}, \quad (19)$$

де введено позначення

$$A = N_c \cdot K^{\frac{Z_{D_i}}{2b}} \cdot \exp\left(\frac{-H_{D_i} + Z_{D_i}(|E_V| - E_g)}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Z_{D_i}}{2b}\right) \quad (20)$$

Механізм заміщення бісмутом чотирикратно йонізованих вакансій германію. Розглянемо тепер механізм заповнення бісмутом чотиризарядних вакансій германію ($Bi^{+3} \rightarrow V_{Ge}^{4-}$). Вільна енергія кристала

$$F = F_0 + F_A + H_{V_{Ge}^{4-}}[V_{Ge}^{4-}] + H_{Te_{Ge}^{1+}}[Te_{Ge}^{1+}] + H_{Bi_{Ge}^{1-}}[Bi_{Ge}^{1-}] - kT \cdot \ln \left[\begin{aligned} & N_c \ln(N_c) - [V_{Ge}^{4-}] \ln([V_{Ge}^{4-}]) - \\ & - [Te_{Ge}^{1+}] \ln([Te_{Ge}^{1+}]) - [Bi_{Ge}^{1-}] \ln([Bi_{Ge}^{1-}]) - \\ & - (N_c - [V_{Ge}^{4-}] - [Te_{Ge}^{1+}] - [Bi_{Ge}^{1-}]) \times \\ & \times \ln(N_c - [V_{Ge}^{4-}] - [Te_{Ge}^{1+}] - [Bi_{Ge}^{1-}]) \end{aligned} \right] + p(|E_V| + \mu) \quad (21)$$

Рівняння електронейтральності у цьому випадку

$$4[V_{Ge}^{4-}] - [Te_{Ge}^{1+}] + [Bi_{Ge}^{1-}] = p = \alpha^3 \cdot N_{V,0}^2 \cdot a^2 e^{-\frac{\mu + E_g}{kT}} \quad (22)$$

Тоді хімічний потенціал електронів:

$$\mu = -E_g - \frac{kT}{2b} \ln \left(\frac{4[V_{Ge}^{4-}] - [Te_{Ge}^{1+}] + [Bi_{Ge}^{1-}]}{K} \right) \quad (23)$$

де

$$K = \alpha^3 \cdot N_{V,0}^2 \cdot a^2.$$

Отже

$$F = F_0 + F_A + H_{V_{Ge}^{4-}}[V_{Ge}^{4-}] + H_{Te_{Ge}^{1+}}[Te_{Ge}^{1+}] + H_{Bi_{Ge}^{1-}}[Bi_{Ge}^{1-}] - kT \cdot \ln \left[\begin{aligned} & N_c \ln(N_c) - [V_{Ge}^{4-}] \ln([V_{Ge}^{4-}]) - \\ & - [Te_{Ge}^{1+}] \ln([Te_{Ge}^{1+}]) - [Bi_{Ge}^{1-}] \ln([Bi_{Ge}^{1-}]) - \\ & - (N_c - [V_{Ge}^{4-}] - [Te_{Ge}^{1+}] - [Bi_{Ge}^{1-}]) \times \\ & \times \ln(N_c - [V_{Ge}^{4-}] - [Te_{Ge}^{1+}] - [Bi_{Ge}^{1-}]) \end{aligned} \right] + (4[V_{Ge}^{4-}] - [Te_{Ge}^{1+}] + [Bi_{Ge}^{1-}]) \times \left(|E_V| - E_g - \frac{kT}{2b} \ln \left(\frac{4[V_{Ge}^{4-}] - [Te_{Ge}^{1+}] + [Bi_{Ge}^{1-}]}{K} \right) \right) \quad (24)$$

Диференціюючи по одному з дефектів, прирівнюючи отриманий вираз до нуля та проводячи перетворення, аналогічні до здійснених при розгляді моделі заповнення бісмутом двократно йонізованих вакансій, одержимо:

$$[D_i] \cdot \left(4[V_{Ge}^{4-}] - [Te_{Ge}^{1+}] + [Bi_{Ge}^{1-}] \right)^{\frac{Z_{D_i}}{2b}} = N_c \cdot K^{\frac{Z_{D_i}}{2b}} \cdot \exp\left(\frac{-H_{D_i} + Z_{D_i}(|E_V| - E_g)}{kT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{Z_{D_i}}{2b}\right) \quad (25)$$

Якщо припустити що $b \approx 1$, то дане рівняння може бути розв'язане аналітично. Розглянемо розв'язок відносно чотирикратно йонізованої вакансії германію, для якої $Z = -4$.

З умови

$$[V_{Ge}^{4-}] + 2[Te_{Ge}^{1+}] = X_{Te}, \quad (26)$$

концентрація антиструктурних атомів телуру виражається через концентрацію вакансій германію:

$$[Te_{Ge}^{1+}] = \frac{X_{Te} - [V_{Ge}^{4-}]}{2} \quad (27)$$

Підставляючи її у (25), отримаємо

$$[V_{Ge}^{4-}] = \frac{1}{2 \cdot 81A} \left[\begin{aligned} & (18A(X_{Te} - 2[Bi_{Ge}^{1-}]) + 4) \pm \\ & \sqrt{(18A(X_{Te} - 2[Bi_{Ge}^{1-}]) + 4)^2 -} \\ & \pm \sqrt{-4 \cdot 81A \cdot A(X_{Te} - 2[Bi_{Ge}^{1-}])^2} \end{aligned} \right] \quad (28)$$

де A визначається згідно (20).

Якщо у (28) перед коренем квадратним взяти знак «-» то при деяких значеннях величин A та X_{Te} корені рівняння будуть комплексними. Тому варто використовувати перший корінь зі знаком «+».

II. Результати розрахунків та їх обговорення

Таким чином, якщо домішкові атоми бісмуту заповнюють двократно йонізовані катіонні вакансії, то використовуючи отримані вирази (18)-(19), можна розрахувати як концентрації дефектів так і вільних носіїв заряду згідно (13). Результати представлено на

рис. 1. Видно, що механізм заповнення Бісмутом дво-зарядних вакансій германію ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{V}_{\text{Ge}}^{2-}$) не спроможний навіть якісно пояснити експериментальну концентраційну залежність $\rho(\text{Bi})$. Причому, якщо теоретична крива $\rho(\text{Bi})$ зростає в досліджуваному інтервалі концентрацій домішки, то експериментальна спадає.

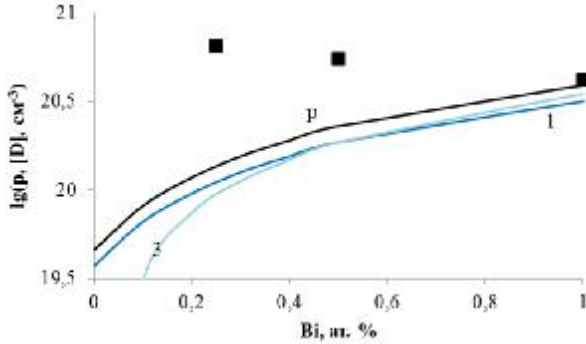
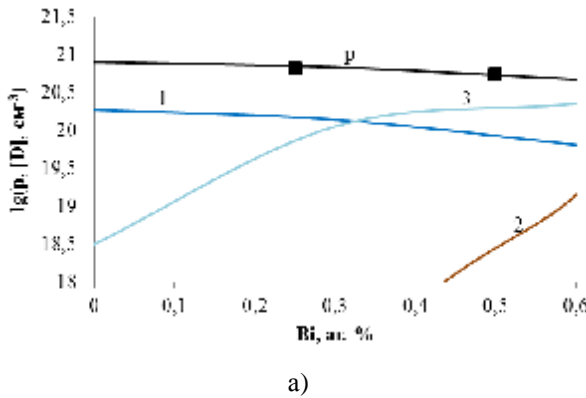
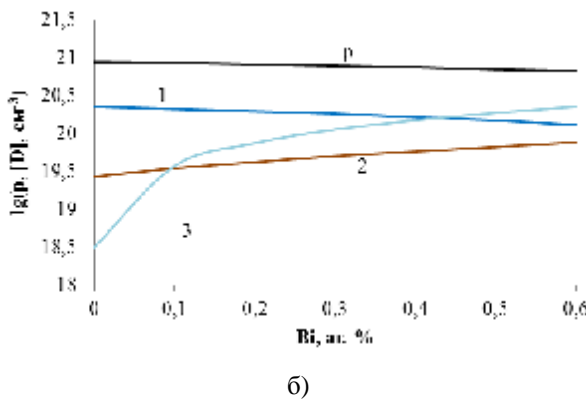


Рис. 1. Концентраційні залежності вільних носіїв заряду ρ , двозарядних вакансій германію ($\text{V}_{\text{Ge}}^{2-} - 1$) та дефектів заміщення ($\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+} - 3$) у кристалах $\text{GeTe}:\text{Bi}$ при механізмі заповнення бісмутом двозарядних вакансій германію ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{V}_{\text{Ge}}^{2-}$). $X_{\text{Te}} = 0,5$ ат.%. Криві – розрахунок, точки – експеримент [2].



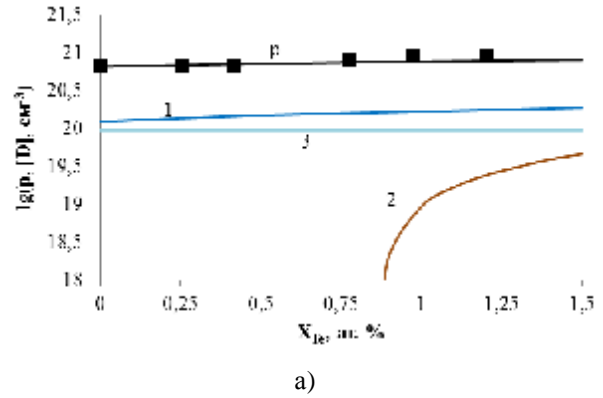
а)



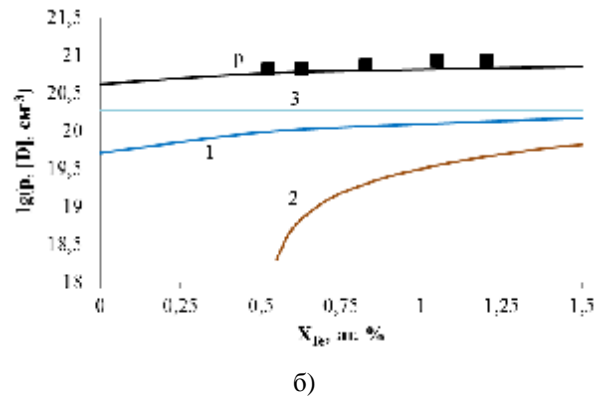
б)

Рис. 2. Залежність концентрації носіїв заряду ρ та точкових дефектів (1 – $\text{V}_{\text{Ge}}^{4-}$, 2 – $\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}$, 3 – $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}$) у кристалах $\text{GeTe}:\text{Bi}$ від вмісту Bi при механізмі заповнення бісмутом чотирізарядних вакансій германію ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{V}_{\text{Ge}}^{4-}$). $X_{\text{Te}} = 0,5$ ат.%(а), $X_{\text{Te}} = 1,5$ ат.%(б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [2].

При заповненні атомами бісмуту чотирікратно йонізованих вакансій германію, концентрації точкових дефектів і вільних носіїв заряду визначатимуться згідно (27) та (28). Результати розрахунків цих величини, в залежності від концентрації введеного бісмуту при фіксованих значеннях надлишку халькогену представлено на рис.2, 3. Для двох різних значень X_{Te} (рис.2, а-б), концентрація вільних носіїв спадає з ростом введеного Bi , що й має місце на експерименті. Така залежність зумовлена зміною домінуючого типу дефектів з $\text{V}_{\text{Ge}}^{4-}$ на $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}$. Тобто вакансії германію, які створювали по чотири дірки на дефект заповнюються вісмутом, і такий дефект створює лише одну дірку на дефект, що й призводить до зменшення ρ . Роль антиструктурних дефектів, як і у випадку нелегованих кристалів [6], зростає зі збільшенням надлишку халькогену а також, як це видно з рисунку 2, з ростом кількості домішки. Так, якщо при $X_{\text{Te}} = 0,5$ ат.%(рис.2, а) концентрація $[\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}]$ є помітною лише при вмісті $\text{Bi} \approx 0,5-0,6$ ат.%, то вже при $X_{\text{Te}} = 0,5$ ат.% концентрація антиструктурних дефектів є високою у всьому досліджуваному діапазоні концентрацій Bi . Зазначимо, що про додаткове утворення антиструктурних дефектів в процесі легування елементами V групи Періодичної таблиці зазначено й у роботі [1].



а)



б)

Рис. 3. Залежність концентрації носіїв заряду ρ та точкових дефектів (1 – $\text{V}_{\text{Ge}}^{4-}$, 2 – $\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}$, 3 – $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1+}$) у кристалах $\text{GeTe}:\text{Bi}$ від вмісту надстехіометричного халькогену при механізмі заповнення бісмутом чотирізарядних вакансій германію ($\text{Bi}^{3+} \rightarrow \text{V}_{\text{Ge}}^{4-}$). $\text{Bi} = 0,25$ ат.%(а), $\text{Bi} = 0,5$ ат.%(б). Криві – розрахунок, точки – експеримент [2].

Можна було б припустити, що така залежність концентрації антиструктурних дефектів зумовлена явищами самокомпенсації акцепторної дії домішки. Проте, оскільки заряд домішкового дефекту заміщення є значно меншим аніж заряд власного точкового дефекту, то скоріш за все, на залежність $\text{Te}_{\text{Ge}}^{1+}$ (X_{Te}), в першу чергу, визначається особливостями підсистеми власних точкових дефектів.

Такий висновок підтверджується залежностями концентрацій точкових дефектів і носіїв заряду від надлишку халькогену (рис. 3) при фіксованому значенні концентрації введеного вісму. З порівняння рис. 2 та рис. 3 видно, що збільшення величини X_{Te} призводить до значно різкішого росту концентрації антиструктурних дефектів, аніж у випадку збільшення величини введеного Bi.

Висновки

1. Проведено дослідження механізмів легування

бісмутом Bi та їх впливу на дефектну підсистему монокристалів p-GeTe на основі методу мінімізації вільної енергії кристалу.

2. Розраховано залежності концентрацій точкових дефектів у GeTe:Bi від кількості введеної домішки Bi та надлишкового вмісту халькогену X_{Te} .
3. Встановлено, що домінуючим механізмом легування є заміщення атомами бісму чотирикратно йонізованих вакансій германію $[V_{\text{Ge}}^{4-}]$.
4. Отримані залежності $p(X_{\text{Te}}, \text{Bi})$ досить точно описують експериментальні дані, що свідчить про адекватність прийнятої моделі дефектної підсистеми.

Горічок І.В. – кандидат хімічних наук, науковий співробітник Фізико-хімічного інституту;
Юрчишин Л.Д. – редактор;
Маковишин В.І. – студент.

- [1] D.I. Bleckan. Kristallicheskie i stekloobraznye hal'kogenidy Si, Ge, Sn i splavy na ih osnove. T.1 (Zakar-pattja, Uzhgorod, 2004).
- [2] E.I. Rogacheva, S.A. Laptev, L.D. Dudkin. Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy 22(11), 1827 (1986).
- [3] D.M. Freik, I.V. Gorichok, L.D. Jurchishin. Fizika i himija tverdogo tila 12(4), 966 (2011).
- [4] S.S. Bacanov. Strukturnaja himija. Fakty i zavisimosti. (Dialog-MGU, Moskva, 2000).
- [5] V.G. Levich. Kurs teoreticheskoj fiziki (Nauka, Moskva, 1969).
- [6] D. Freik, I. Gorichok, L. Yurchyshyn. Chemistry of Metals and Alloys 5(3/4), 21 (2012).
- [7] L.J. Mezhilov'ska, L.D. Jurchishin. Fizika i himija tverdogo tila 8(3), 538 (2007).
- [8] M.A. Korzhuev. Fizika tverdogo tela 35(11), 3043 (1993).

I.V. Gorichok, L.D. Yurchyshyn, V.I. Makovyshyn

Thermodynamics of Point Defects in Bismuth Doped Crystals of Germanium Telluride GeTe:Bi

*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*

Investigated defective subsystem germanium crystals doped bismuth telluride. Established that the occurrence of impurity atoms in the crystal lattice of Bi GeTe leads to the formation of point defects substitution $\text{Bi}_{\text{Ge}}^{1-}$, which determine the dependence of the concentration of free charge carriers from impurity content and tellurium non-stoichiometric.