

КРИСТАЛЛОФИЗИКА

УДК 536.75:548.5

ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ТелЛУРИДЕ ГЕРМАНИЯ

Ю. М. Смирнов

Тверской государственный университет
кафедра прикладной физики

Симметрично-групповым методом проанализированы возможности фазовых переходов 2 рода в теллуриде германия. Получены гетероструктуры Ge/GeTe/Te.

Ключевые слова: симметрично-групповой метод, теллурид германия, гетероструктура

PHASE TRANSITIONS IN GERMANIUM TELLURIDE

Yu. M. Smirnov

Tver State University
Chair of Applied Physics

Possible second kind phase transitions in germanium telluride were analyzed from the position of symmetry-group method. Ge/GeTe/Te heterostructures were synthesized.

Keywords: symmetry-group method, germanium telluride, heterostructure

Теллурид германия (GeTe) является вырожденным сегнетоэлектриком-полупроводником с узкой запрещённой зоной ($\sim 0,1$ эВ). Теллурид германия и сплавы на его основе активно применяются в термоэлементах, используемых для интервала температур 500 – 900 К, в фотоприёмниках, а также для оптических покрытий в интерференционных системах [1]. Ж.И. Алфёров поместил это вещество наряду с соединениями $A^{III}B^V$ в т.н. «карту мира» (рис. 1 из [2]).

Теллурид германия имеет широкую область гомогенности и высокую концентрацию собственных носителей заряда p – типа (до $2,0 \cdot 10^{21}$ см⁻³). Эти свойства в определённой мере присущи всей группе полупроводников $A^{IV}B^{VI}$, что позволяет говорить об их «металличности». Аналогом теллурида германия является теллурид олова (SnTe). Известны твёрдые растворы названных теллуридов и теллурида свинца. Хотя считается, что эти соединения обладают простыми механизмами переходов с небольшими смещениями двух

атомов в элементарной ячейке, но полной ясности относительно путей перехода от парафазы к полярной фазе нет.

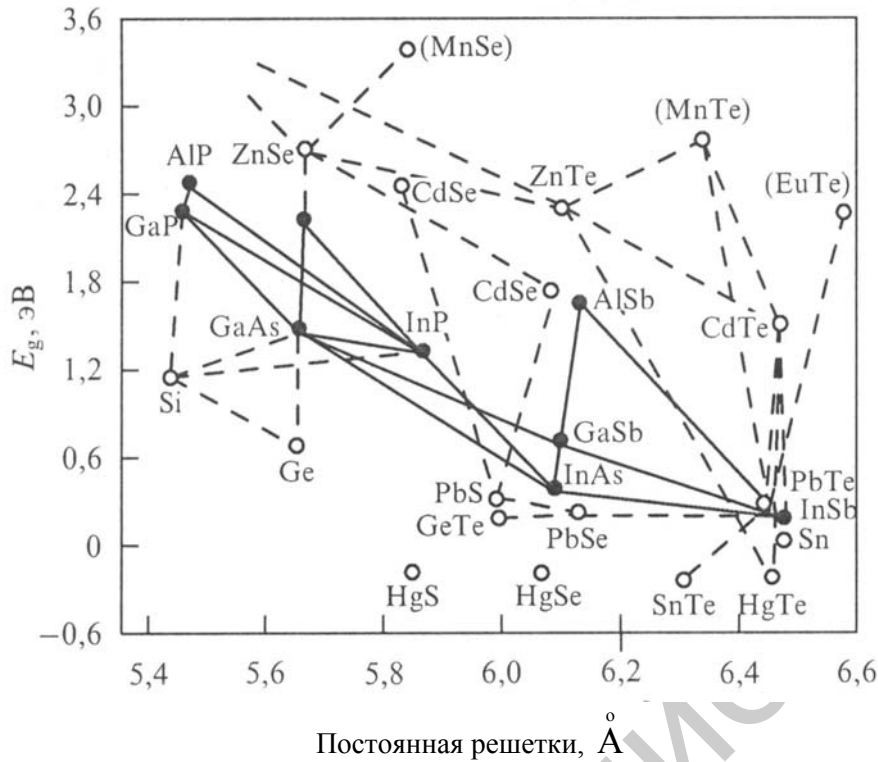


Рис. 1. Ширина запрещенной зоны E_g в зависимости от параметра решетки для полупроводников IV группы, соединений III – V и II(V) – VI. В скобках указаны магнитные материалы. Линии, соединяющие полупроводники, обозначают гетероструктуры, которые уже исследованы. Сплошными линиями указаны соединения $A^{III}B^V$, штриховыми – все остальные

«Лестница» фазовых переходов для GeTe довольно сложна. В литературе имеются сведения о следующих превращениях:

- 1) переход кубической β – фазы (O_h) в ромбическую γ – фазу (D_{2h});
- 2) переход кубической β – фазы (O_h) в тригональную α – фазу (C_{3v});
- 3) переход тригональной α – фазы (C_{3v}) в ромбическую γ – фазу (D_{2h}).

Имеются сведения о полиморфных фазовых переходах при высоких давлениях – более 3,5 ГПа и сообщение о переходе α – фазы в предполагаемую ромбическую γ' – фазу при давлении 8,8 ГПа. Полагая рассматриваемое соединение монотеллуридом германия $Ge_{1-x}Te_x$ с широкой гомогенной областью, сдвинутой в сторону теллура, можно считать целесообразным для получения в результате перехода

α – фазы некоторое увеличение исходной концентрации теллура и медленное охлаждение в возможном интервале перехода, определяемом в пределах 630 – 700 К. Тем не менее, возможно сосуществование ромбической и тригональной фаз. При перестройке типа β – α подрешётки Ge и Te могут сдвинуться на величину параметра диссимметричности порядка 0,034. При этом чётная группа симметрии (инверсионная) переходит в нечётную (поворотную), т.е. центр инверсии исчезает.

Проследим варианты переходов с позиций симметрийно-группового анализа. Проблем с определением прафазы в данном случае нет – она имеет решётку типа C_F (по Ковалеву cF или Γ_C^F [3]). Вещества этой группы могут трансформироваться в фазы с группами C_{3v} и D_{2h} с кратностями позиций в элементарной ячейке соответственно 8 и 12.

Проведём сопоставления неприводимых представлений, применив редукцию по подгруппе C_{3v} (табл. 1).

Т а б л и ц а 1. Соотношения совместности для GeTe ($O_h - C_{3v}$)

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$
A_1	1	1	1
A_2	1	1	-1
E	2	-1	0
O_h	E	$8C_3$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1
A_{2g}	1	1	-1
E_g	2	-1	0
T_{1g}	3	0	-1
T_{2g}	3	0	1
A_{1u}	1	1	-1
A_{2u}	1	1	1
E_u	2	-1	0
T_{1u}	3	0	1
T_{2u}	3	0	-1

В центре зоны Бриллюэна кристалла группы O_h имеются вырожденные состояния. Редукция по подгруппе C_{3v} приводит к полному снятию вырождения (представления A_1, A_2) и уменьшению вырождения до двумерного (представление E). Пользуясь принципом ортогональности, получим:

$$\begin{array}{lll}
 A_1(A_{1g}) = 1 & A_2(A_{2g}) = 1 & E(E_g) = 1 \\
 A_1(T_{2g}) = 1 & A_2(T_{1g}) = 1 & E(E_u) = 1 \\
 A_1(A_{2u}) = 1 & A_2(A_{1u}) = 1 & E(T_{1u}) = 1 \\
 A_1(T_{2u}) = 1 & A_2(T_{2u}) = 1 & E(T_{2u}) = 1
 \end{array}$$

В результате можно считать, что уровни T_{2g} и T_{2u} распадаются на простые уровни A_2 и A_1 и двукратно вырожденный уровень E. Анализ

соотношений совместности подтверждает возможность фазового перехода $O_h - C_{3v}$. Такой переход не противоречит данным справочника О. В. Ковалёва [3]. По данным этого справочника, для группы O_h возможны переходы в группы D_{2h} и C_{3v} . Прямой переход тригональной α – фазы с группой C_{3v} в ромбическую фазу с группой D_{2h} невозможен. Для подтверждения возможностей этого перехода, обнаруженного экспериментально, следует найти группу симметрии полного поля, т.е. подгруппу наименьшего порядка одновременно для групп D_{2h} и C_{3v} . Такой группой, кроме группы O_h , может быть группа D_{3d} . Для корреляции теории с экспериментом проведём редукцию группы O_h по подгруппе D_{2h} . В этом случае следует правильно подобрать сопряжённые классы операций (табл. 2).

Т а б л и ц а 2. Соотношения совместности для GeTe ($O_h - D_{2h}$)

D_{2h}	E	C_{2z}	C_{2y}	C_{2x}	σ_h	σ_v	σ_v	I
A_g	1	1	1	1	1	1	1	1
B_{2g}	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
B_{1g}	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1
B_{3g}	1	-1	1	1	-1	-1	1	1
A_u	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
B_{1u}	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1
B_{3u}	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
O_h	E	C_4^2	C_4^2	C_4^2	σ_h	σ_d	σ_d	I
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	1	1	-1	-1	1
E_g	2	2	2	2	2	0	0	2
T_{1g}	3	-1	-1	-1	-1	-1	-1	3
T_{2g}	3	-1	-1	-1	-1	1	1	3
A_{1u}	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	1	-1	1	1	-1
E_u	1	2	2	2	-2	0	0	-2
T_{1u}	3	-1	-1	-1	1	1	1	-3
T_{2u}	3	-1	-1	-1	1	-1	-1	-3

Проведём выборочные сравнения малых представлений на основе соотношений ортогональности:

$$B_{2g}/T_{1g} = 1 \quad B_{3u}/T_{1u} = 1$$

$$B_{2g}/T_{2g} = 1 \quad B_{3u}/T_{2u} = 1$$

Из соотношений совместности видно, что получаемые уровни являются простыми, вырождение в группе D_{2h} отсутствует. В каждой серии соотношений ортогональности получаем результаты,

характеризующие соподчинённость базисных функций. Т.о., теория подтверждает возможность и этого фазового перехода.

Проведена серия экспериментов с целью получения гетероструктур типа Ge/GeTe/Te. Слой теллура на полированную германиевую подложку наносился вакуумным испарением на установке ВУП-5М. Синтез слоя GeTe осуществлялся методом ступенчатого интеркалирования в интервале температур 720 – 770 К в течение 48 часов. Полученные гетероструктуры исследуются.

Список литературы

1. Коржуев М. А. Теллурид германия и его физические свойства. М.: Наука, 1986.
2. Алфёров Ж. И. Двойные гетероструктуры: концепция и применения в физике, электронике и технологии // УФН. 2002. Т. 172. № 9. С. 1068 – 1086.
3. Ковалёв О. В. Неприводимые и индуцированные представления и копредставления фёдоровских групп. М.: Наука, 1986.

Об авторах:

СМИРНОВ Юрий Мстиславович – доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики ТвГУ, yu.smirnoff@tversu.ru.