09

Влияние термической обработки на оптические и электрофизические свойства α-GeTe

© В.Ю. Давыдов, А.Н. Смирнов, И.А. Елисеев, М.К. Сахно, А.В. Мясоедов, Д.А. Пшенай-Северин, А.А. Шабалдин, А.Т. Бурков

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: valery.davydov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 30 апреля 2025 г.
В окончательной редакции 8 сентября 2025 г.
Принята к публикации 11 ноября 2025 г.

Выполнены комплексные исследования, направленные на изучение влияния структурных изменений, вызванных термической обработкой, на оптические и электрофизические свойства GeTe в его ромбоэдрической структурной модификации с использованием методов μ-КР и μ-ФЛ, а также измерений температурных зависимостей электросопротивления и коэффициента Холла в широком диапазоне температур. Для данного соединения впервые обнаружена инфракрасная ФЛ в диапазоне 0.7−0.8 eV. Анализ экспериментальных зависимостей спектров ФЛ от концентрации носителей заряда (дырок) и температуры с использованием результатов расчетов электронной структуры в приближении функционала электронной плотности позволил установить ее межзонную природу.

Ключевые слова: теллурид германия, комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция, электро- и теплопроводность, термоэдс.

DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62446.7970k-25

Теллурид германия (GeTe) является основой наиболее эффективных материалов для термоэлектрических генераторов, преобразующих тепло в электроэнергию. Недавние исследования показали, что эффективность этих материалов можно повысить, что существенно расширит сферу экономически обоснованного использования термоэлектрических устройств [1,2]. Однако стабильность и воспроизводимость этих новых материалов пока недостаточны для их практического применения. Известно, что электронные свойства GeTe в значительной степени определяются высокой концентрацией структурных дефектов — вакансий германия. Это приводит к тому, что в чистом стехиометрическом GeTe концентрация носителей заряда (дырок) составляет порядка $10^{21}\,\mathrm{cm}^{-3}$ [3]. Высокая концентрация дефектов влияет как на электронные, так и на тепловые свойства — электро- и теплопроводность, термоэдс, а также на структурную стабильность материала, которые в совокупности определяют эффективность и практическую ценность материала для термоэлектрических применений. В данной работе наряду с измерениями электронных и транспортных свойств, мы используем методы оптической спектроскопии (комбинационное рассеяние света и фотолюминесценцию), а также расчеты по методу функционала электронной плотности для изучения связи между структурным состоянием, определяемым термической предысторией, концентрацией носителей заряда и электронной и фононной структурой теллурида германия.

Образцы для исследований были изготовлены методом прямого сплавления компонент в эвакуированных запаянных кварцевых ампулах с последующим гомогенизирующим отжигом при температуре 770 K в течение 170 часов. После отжига слиток в ампуле остывал вместе с печью до 320 K 20 часов. При высоких температурах GeTe имеет кубическую структуру ($Fm\bar{3}m$), однако при 700−720 K (в зависимости от концентрации вакансий) происходит переход в ромбоэдрическую α-фазу ($R3m$), которая является ферроэлектрической. Отметим, что при всех скоростях охлаждения, которые были использованы в экспериментах, при температурах ниже 700 K образцы имели ромбоэдрическую структуру, т. е. фазовый переход из кубической в ромбоэдрическую структуру и обратно в условиях наших экспериментов происходит всегда. После синтеза и отжига были приготовлены образцы для исследования транспортных и оптических свойств. Измерения температурных зависимостей постоянной Холла и электросопротивления при температурах 100−800 K проводились с помощью оригинальных экспериментальных установок [4,5]. Погрешность определения постоянной Холла не превышала $\pm 5\,\%$, а электросопротивления $\pm 2\,\%$. При измерении температурных зависимостей темп нагрева и охлаждения образца составлял 5−10 K/min. Образцы для измерения транспортных свойств имели форму пластинок с типичными размерами $15\times 8\times 1$ mm. Измерения колебательных и электронных характеристик кристаллов методами микро-комбинационного рассеяния света (μ-КРС) и микро-фотолюминесценции (μ-ФЛ) проводи-

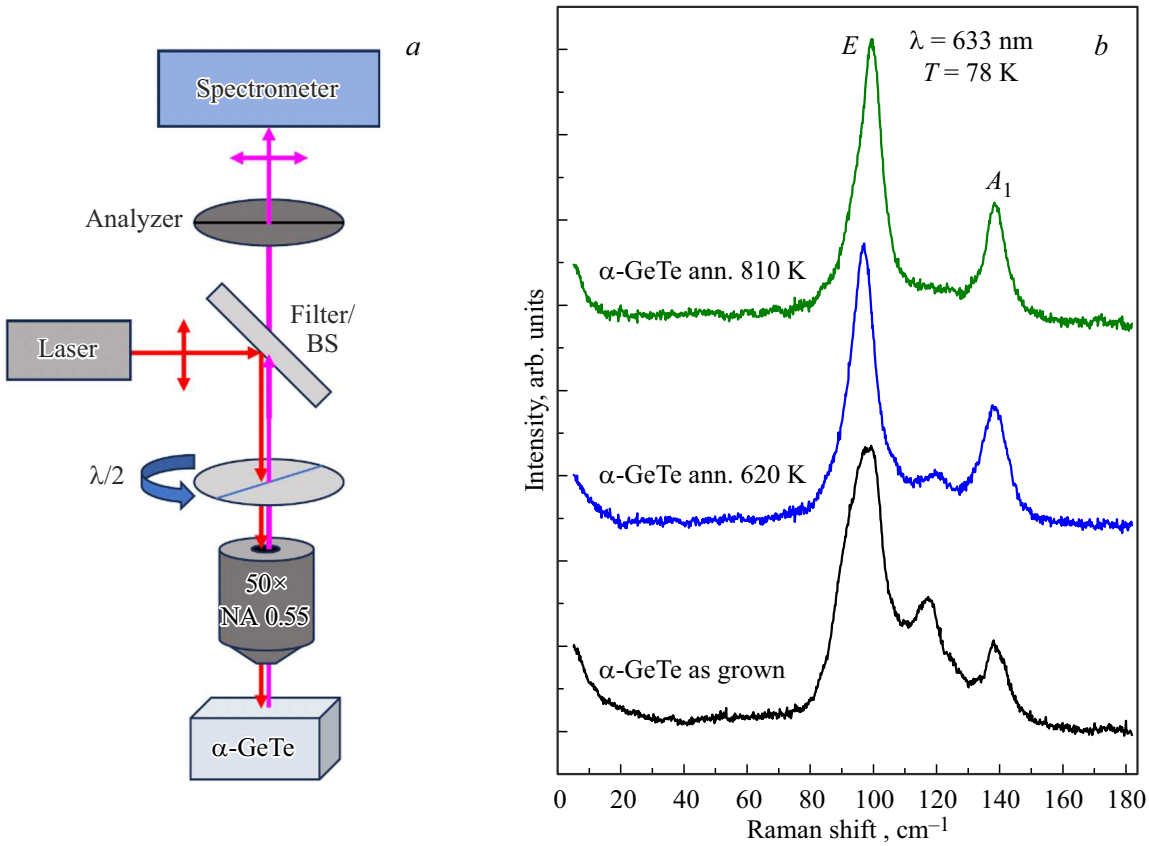


Рис. 1. *a* — схема эксперимента μ-КРС с угловым разрешением. *b* — поляризованные спектры μ-КРС исходного и отожженных образцов α-GeTe, полученные при $T = 78$ K в геометрии рассеяния $x(yz)\bar{x}$, где z — направление тригональной оси.

лись с помощью спектрометра LabRAM HREvo UV-VIS-NIR-Open (Horiba, France), оснащенного конфокальным микроскопом и криостатной системой замкнутого цикла RC-102 (Cryo Inc., USA). Для возбуждения спектров μ-КРС и μ-ФЛ в диапазоне температур 5–300 K использовалась линия $\lambda = 632.8$ nm (1.96 eV) He–Ne-лазера. Плотность возбуждения изменялась в диапазоне от 1 до 50 kW/cm^2.

Ранее полученные нами результаты изучения электронного транспорта показали, что длительный отжиг образцов α-GeTe номинально стехиометрического состава при температуре 600–650 K (ниже температуры структурного превращения ромбоэдрической структурной модификации GeTe в кубическую) в течение порядка 100 часов, приводит к снижению концентрации носителей заряда, увеличению электрического сопротивления и к повышению подвижности, а при нагреве до температуры 800–820 K (выше температуры структурного превращения) концентрация дырок возрастает, а их подвижность падает. Это „высокотемпературное состояние“ с повышенной концентрацией носителей заряда является метастабильным и сохраняется при термоциклировании образцов в интервале 300–820 K со скоростью больше 1 K/min. „Низкотемпературное“ состояние может быть восстановлено изотермическим отжигом при температуре 600–650 K в течение нескольких десятков часов [6].

Чтобы пролить свет на природу обнаруженных явлений, в работе были выполнены комплексные исследования колебательных и электронных свойств образцов α-GeTe номинально стехиометрического состава, отожженных при температурах 620 K и 810–820 K.

Ромбоэдрический α-GeTe является сильно анизотропным материалом. В работе [7] было показано, что интенсивности фононных мод различной симметрии в его спектрах КРС по-разному зависят от угла между направлением поляризации падающего излучения и направлением кристаллографической оси кристалла. Чтобы избежать возможных ошибок при сравнении вида спектров исследуемых нами поликристаллических образцов α-GeTe, были проведены поляризационные измерения спектров КРС с угловым разрешением. Схема эксперимента представлена на рис. 1, *a*. Линейно поляризованное возбуждающее излучение лазера сначала проходило через полуволновую пластину, расположенную перед входом в фокусирующий объектив. Поворот полуволновой пластины на фиксированный угол позволял повернуть поляризацию падающего излучения в горизонтальной плоскости. В используемой нами геометрии „обратного рассеяния“ излучение КРС от образ-

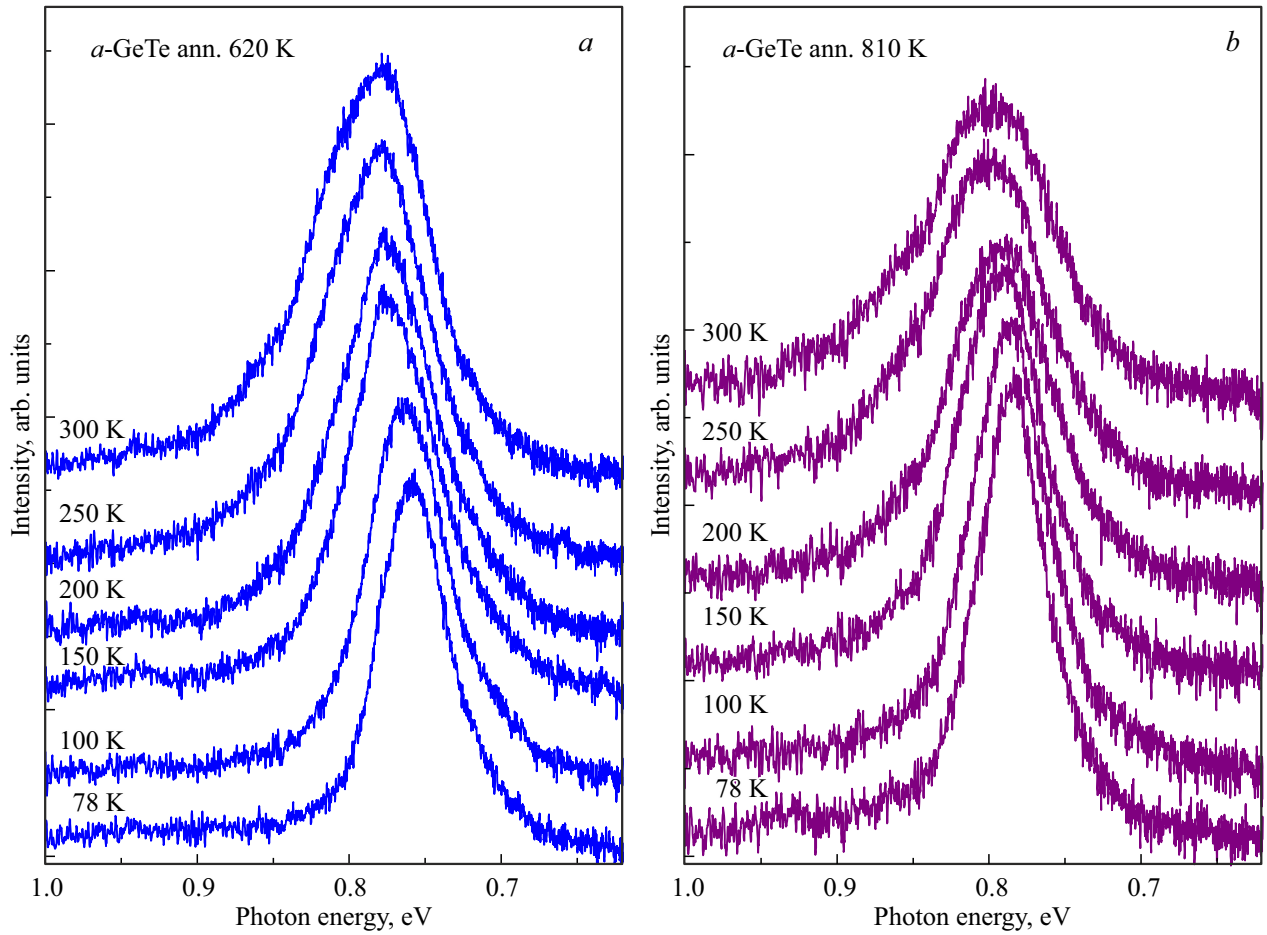


Рис. 2. Зависимость спектров ФЛ в диапазоне температур $T = 300-78$ K для образцов: *a* — α-GeTe (отжиг при 620 K); *b* — α-GeTe (отжиг при 810 K). $\lambda_{ex} = 633$ nm.

ца собиралось тем же объективом и проходило через ту же полуволновую пластинку. В результате, вектор поляризации излучения поворачивался на тот же угол, но в противоположном направлении. Вращение анализатора, расположенного перед входной щелью спектрометра, позволяло регистрировать либо параллельную, либо скрещенную компоненту поляризованного спектра КРС. Такая процедура давала возможность получать наиболее надежный вид спектров КРС разных образцов, пригодный для сравнения. Вид угловых зависимостей спектров КРС, полученных от различных плоскостей α-GeTe и их детальный анализ мы планируем представить в расширенной публикации.

В настоящей работе на рис. 1, *b* показаны поляризованные спектры КРС, полученные при $T = 78$ K для образцов объемного α-GeTe. В спектрах наблюдаются два основных пика, которые характерны для ромбоэдрической структурной модификации GeTe. Первый из них приписывается дважды вырожденной поперечной/продольной оптической фононной моде симметрии E ($\sim 99.8\,\mathrm{cm}^{-1}$), а второй — поперечной оптической моде симметрии A_1 ($\sim 138.5\,\mathrm{cm}^{-1}$) [8]. Кроме того, в спектре образца, не подвергавшегося дополнительным отжигам, наряду с фононными линиями симметрии E и A_1, присущими ромбоэдрической структуре, отчетливо регистрируется особенность с максимумом на $124\,\mathrm{cm}^{-1}$, которая либо значительно ослаблена, либо полностью отсутствует в спектрах образцов, отожженных при температурах 620 и 820 K соответственно. В настоящее время природа этой особенности не установлена достоверно, однако подавление ее интенсивности в результате отжига, несомненно, указывает на уменьшение количества структурных дефектов. В пользу улучшения структурных характеристик отожженных образцов свидетельствует также значительное уменьшение ширины на половине высоты (FWHM) фононных линий симметрии E и A_1 по сравнению с их FWHM в спектре не отожженного образца, что является следствием увеличения времени жизни фононов, обусловленным уменьшением количества структурных дефектов.

В рамках настоящей работы для всех исследованных образцов α-GeTe была обнаружена ИК ФЛ в диапазоне 0.7–0.8 eV, сведения о которой, насколько нам известно, в литературе отсутствуют. На рис. 2, *a* и *b* показана трансформация спектров ФЛ отожженных образцов α-GeTe в диапазоне температур $T = 300-78$ K.

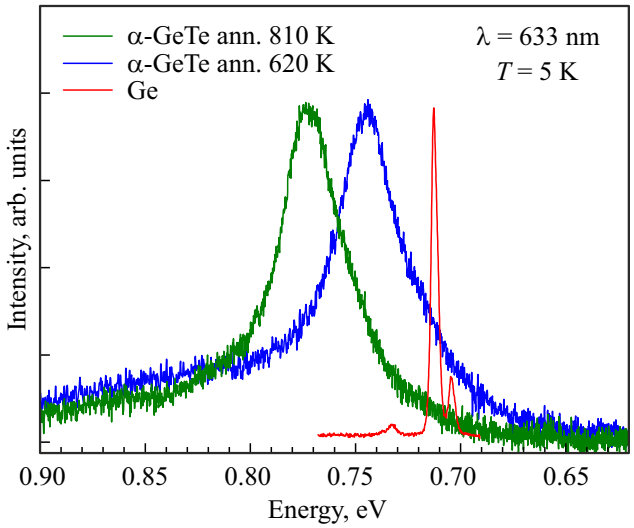


Рис. 3. Спектры ФЛ образцов α-GeTe, отожженных при 620 и 810 K, и спектр ФЛ Ge, измеренные при $T = 5$ K.

Для обоих образцов с понижением температуры наблюдается сдвиг максимума ФЛ на $\sim 20-30$ meV в низкоэнергетическую сторону и уменьшение величин FWHM. Спектры ФЛ этих же образцов, измеренные при 5 K показаны на рис. 3. Видно, что максимумы пиков ФЛ сдвинуты относительно друг друга по энергии на ~ 28 meV. Было обнаружено также, что с увеличением плотности возбуждающего излучения происходит высокоэнергетический сдвиг полос в спектрах ФЛ обоих образцов. Измерения коэффициента Холла показали, что концентрация носителей заряда (дырок) образца, отожженного при 620 K (рис. 4, *a*) сильно растет при повышении температуры выше 600 K. При охлаждении образца после нагрева до 810 K концентрация дырок при температуре 100 K возрастает примерно на 30 % (от $6.2 \cdot 10^{20}$ до $8.6 \cdot 10^{20}$ cm^{-3}). Мы предполагаем, что сдвиг максимума линии ФЛ после отжига при 810 K в высокоэнергетическую сторону связан с возрастанием концентрации дырок при кратковременном отжиге при температуре 810 K.

Для анализа полученных спектров ФЛ, были проведены расчеты электронной зонной структуры по методу функционала плотности. В расчетах использовалось градиентное приближение для функционала плотности (GGA-PBE) в программе VASP [9,10]. Для расчета использовалась сетка $12\times12\times12$ в зоне Бриллюэна и граничная энергия 350 eV, определяющая число плоских волн. Оптимизация структуры позволила получить равновесные параметры решетки в ромбоэдрической фазе $a_0 = 4.3738$ Å и $\alpha = 57.9°$. В PBE приближении угол α хорошо согласуется с экспериментальным значением 58.0° [11], а постоянная решетки оказалась примерно на 1.9 % больше экспериментальной для 309 K (4.2934 Å [11]). Электронная зонная структура для ромбоэдрической фазы приведена на рис. 4, *b*. Зонная структура GeTe в высокотемпературной кубической модификации похожа на зонную структуру теллурида свинца PbTe. Оба соединения в кубической фазе являются прямозонными полупроводниками с потолком валентной зоны и дном зоны проводимости, находящимися в *L*-точке зоны Бриллюэна. В валентной зоне имеется также более глубоко расположенная Σ-зона. В GeTe при уменьшении температуры происходит ромбоэдрической искажение решетки, направления ⟨111⟩ становятся неэквивалентными, что приводит к разделению четырех экстремумов в *L*-точках кубической структуры на два набора — три в *L* точках и один в *Z*-точке, лежащей на оси третьего поряд-

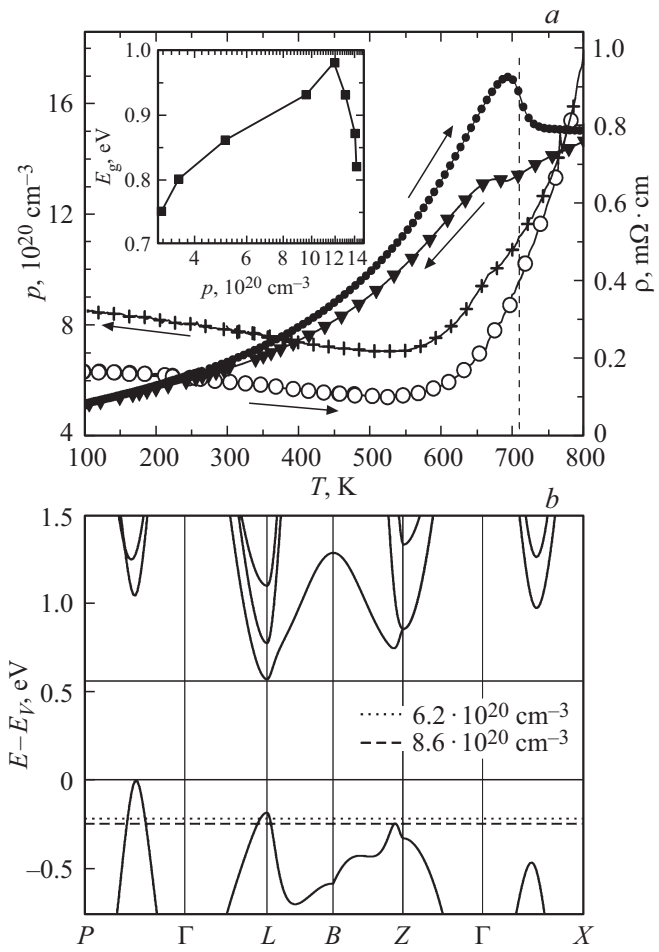


Рис. 4. *a* — холловская концентрация дырок (открытые кружки — нагрев, крестики — охлаждение) и электрическое сопротивление (черные кружки — нагрев, треугольники — охлаждение) α-GeTe. Вертикальная штриховая линия показывает температуру фазового перехода из ромбоэдрической в кубическую структуру (при нагреве). На вставке показана зависимость оптической ширины запрещенной зоны α-GeTe, определенная по краю поглощения [13]; *b* — зонная структура α-GeTe в окрестности энергии Ферми. Точечная и пунктирная горизонтальные линии показывают положение химпотенциала для α-GeTe с концентрацией дырок $6.2 \cdot 10^{20}$ и $8.6 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} соответственно, определенных из эффекта Холла. Разница в положении химпотенциала составляет около 30 meV и хорошо согласуется с разницей в энергии пиков ФЛ.

ка ромбоэдрической структуры. Кроме того, валентная Σ-зона, лежащая на линии $\Gamma-P$, в ромбоэдрической фазе оказывается выше по энергии, чем валентные зоны в L- и Z-точках. В ромбоэдрической фазе теллурид германия становится непрямозонным полупроводником. Наши расчеты в PBE приближении при теоретической равновесной постоянной решетки дали значение ширины непрямой запрещенной зоны $E_g = 0.57$ eV, а прямой — 0.75 eV. В образцах GeTe практически всегда имеется высокая концентрация дырок из-за присутствия вакансий Ge, поэтому приводимые в литературе экспериментальные данные для оптической запрещенной зоны 0.73–0.95 eV [12] соответствуют высокому уровня легирования и большому сдвигу Бурштейна-Мосса.

Сравнение расчетного электронного спектра с положением пика ФЛ в диапазоне 0.7–0.8 eV позволяет предположить, что он связан с прямыми переходами между состояниями в зоне проводимости и валентной зоне вблизи L-точки. Оценки положения уровня химпотенциала для измеренной холловской концентраций дырок показывают, что он располагается вблизи потолка валентных зон в этих точках (рис. 4, b). Состояния вблизи потолка валентной зоны оказываются свободными для переходов фотовозбужденных электронов из зоны проводимости. Разница в положении уровня химпотенциала для концентраций $6.2 \cdot 10^{20}$ и $8.6 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} составляет около 0.03 eV и хорошо согласуется с разницей в энергии пиков ФЛ. Смещение пика ФЛ в область больших энергий с ростом температуры может быть связано с увеличением E_g. Хотя в литературе имеются сведения об отрицательном температурном коэффициенте E_g [13], проведенные расчеты говорят о росте E_g с увеличением постоянной решетки. Кроме того, известно, что в халькогенидах свинца запрещенная зона также увеличивается с температурой [14].

Таким образом в работе выполнены комплексные исследования колебательных и электронных свойств α-GeTe методами μ-КРС и μ-ФЛ в сочетании с измерениями температурных зависимостей электрического сопротивления и коэффициента Холла в широком диапазоне температур. Впервые в α-GeTe зарегистрирована инфракрасная ФЛ в диапазоне 0.7–0.8 eV. С понижением температуры наблюдается сдвиг максимума ФЛ на $\sim 20-30$ meV в низкоэнергетическую сторону и уменьшение величин FWHM. Положение максимумов пиков ФЛ зависит также от холловской концентрации носителей заряда (дырок). С ростом концентрации наблюдается сдвиг в высокоэнергетическую область. При температуре 5 K при изменении концентрации от $6.2 \cdot 10^{20}$ до $8.6 \cdot 10^{20}$ cm^{-3} максимумы пиков ФЛ сдвинуты относительно друг друга по энергии на ~ 28 meV. Показано, что величина сдвига максимумов ФЛ хорошо согласуется с изменением положения уровня химпотенциала, обусловленным изменением концентрации носителей.

Финансирование работы

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РНФ № 25-42-00053, https://rscf.ru/project/25-42-00053/.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] E.M. Levin, M.F. Besser, R. Hanus. J. Appl. Phys. **114**, 083713 (2013). DOI: 10.1063/1.4819222
[2] S. Perumal, S. Roychowdhury, K. Biswas. J. Mater. Chem. C **4**, 7520 (2016). DOI: 10.1039/C6TC02501C
[3] J. Li, Z. Chen, X. Zhang, H, Yu, Z. Wu, H. Xie, Y. Chen, Y. Pei. Adv. Sci. **4**, 1700341 (2017). DOI: 10.1002/advs.201700341
[4] Б.Ф. Грузинов, П.П. Константинов. ПТЭ **5**, 225 (1972).
[5] A.T. Burkov, A. Heinrich, P.P. Konstantinov, T. Nakama, K. Yagasaki. Meas. Sci. Technol. **12**, 264 (2001). DOI: 10.1088/0957-0233/12/3/304
[6] А.А. Шабалдин, А.Ю. Самунин, П.П. Константинов, С.В. Новиков, А.Т. Бурков, Zh. Bu, Y. Pei. ФТП **56**, 261 (2022). DOI: 10.21883/FTP.2022.03.52107.34
[7] S. Yang, F. Sui, Y. Liu, R. Qi, X. Feng, S. Dong, P. Yang, F. Yue. Nanoscale **15**, 13297 (2023). DOI: 10.1039/d3nr02678g
[8] E.F. Steigmeier, G. Harbeke. Solid State Commun. **8**, 1275 (1970). DOI: 10.1016/0038-1098(70)90619-8
[9] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B **54**, 11169 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169
[10] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B **59**, 1758 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758
[11] U.D. Wdowik, K. Parlinski, S. Rols, T. Chatterji. Phys. Rev. B **89**, 224306 (2014). DOI: 0.1103/PhysRevB.89.224306
[12] S.K. Bahl, K.R. Chopra. J. Appl. Phys. **40**, 4940 (1969). DOI: 10.1063/1.1657318
[13] J.E. Lewis. Phys. Status Solidi B **59**, 367 (1973). DOI: 10.1002/pssb.2220590138
[14] Ю.И. Равич, Б.А. Ефимова, И.А. Смирнов. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. Наука, М. (1968). 383 с.

Редактор В.В. Емцев