УДК 621.315.592

Экспериментальные и теоретические исследования анизотропии колебательных и электронных свойств α-GeTe

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

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

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

Поступила в Редакцию 5 мая 2026 г.
В окончательной редакции 26 июня 2026 г.
Принята к публикации 26 июня 2026 г.

С использованием методов микро-комбинационного рассеяния света и расчетов из первых принципов показано, что угловая зависимость интенсивности фононных мод в спектрах комбинационного рассеяния света может быть использована в качестве экспрессного, неразрушающего метода определения кристаллографических направлений в образцах α-GeTe. Впервые обнаружена сильная анизотропия межзонной фотолюминесценции α-GeTe ($\sim 0.7-0.8$ эВ) вблизи точки L зоны Бриллюэна. Установлено, что при $T = 5$ K интенсивность фотолюминесценции, поляризованной параллельно тригональной оси, в ~ 3 раза больше интенсивности фотолюминесценции, поляризованной перпендикулярно оси.

Ключевые слова: теллурид германия, комбинационное рассеяние света, фотолюминесценция, расчеты методом теории функционала плотности.

DOI: 10.61011/FTP.2026.05.63868.9591

Теллурид германия (GeTe) является узкозонным полупроводником, который используется в широком классе приборных устройств: детекторах ИК и ионизирующего излучения, лазерных диодах, устройствах оптической записи и хранения информации [1]. GeTe является также основой наиболее эффективных материалов для термоэлектрических генераторов, преобразующих тепло в электроэнергию [2,3]. Однако, несмотря на широкий спектр применений, многие его физические свойства остаются все еще недостаточно изученными. Анизотропия кристаллической структуры играет важную роль в формировании оптических, электрических и тепловых свойств конденсированного вещества. GeTe является низкосимметричным, слоистым материалом, обладающим сильной структурной анизотропией, однако количество исследований, посвященных изучению влияния анизотропии на его физические свойства, весьма ограничено [4,5]. В данной работе мы представляем результаты экспериментальных и теоретических исследований влияния структурной анизотропии на колебательные и электронные свойства GeTe в его ромбоэдрической структурной модификации (α-GeTe).

Объемные кристаллы GeTe были выращены методом газового транспорта в эвакуированной кварцевой ампуле при температуре 923 K в течение 170 ч. Структурный и фазовый анализы осуществлялись методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) с использованием электронного микроскопа JEM JEOL 2100F (Japan) с ускоряющим напряжением 200 кВ. Измерения колебательных и электронных характеристик кристаллов методами микро-комбинационного рассеяния света (μ-КРС) и микрофотолюминесценции (μ-ФЛ) проводились 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 $\lambda = 532$ нм (2.33 эВ) Nd:YAG-лазера. Плотность возбуждения была 1–50 кВт/см^2. Колебательная и электронная структуры объемного α-GeTe были рассчитаны с использованием теории функционала плотности Кона–Шэма.

Симметрия кристаллической решетки α-GeTe описывается пространственной группой $R3m$ (№ 160) тригональной сингонии (точечная группа C_{3v}). В ромбоэдрической примитивной ячейке имеется по одному атому Ge и Te. Согласно стандартному теоретико-групповому анализу, в Г точке зоны Бриллюэна (ЗБ) колебательный спектр α-GeTe в области оптических фононов представлен двумя фононными модами симметрии E и A_1. Обе моды являются КРС- и ИК-активными [6]. Вид тензоров КРС для точечной группы C_{3v} приведен, например, в работе [7]:

$$R^z_{A_1} = \begin{pmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & b \end{pmatrix}, \quad R^x_E = \begin{pmatrix} c & 0 & 0 \\ 0 & -c & d \\ 0 & d & 0 \end{pmatrix},$$

$$R^y_E = \begin{pmatrix} 0 & c & d \\ c & 0 & 0 \\ d & 0 & 0 \end{pmatrix}.$$

Для невырожденной моды A_1 с поляризацией колебаний атомов вдоль тригональной оси c_3 тензор КРС диагонален и зависит от параметров a и b. Для двукратно вырожденной моды E с поляризацией в базисной плоскости (перпендикулярной тригональной оси c_3) компоненты тензоров КРС зависят от параметров c и d.

Анизотропия колебательных свойств α-GeTe была изучена с использованием угловой поляризованной спектроскопии КРС и расчетов из первых принципов. Компоненты тензоров КРС были рассчитаны в программе Abinit [8,9] на основе теории возмущения функционала плотности. Так как вакансии Ge создают высокую концентрацию дырок, расчет проводился в предположении экранирования дальнодействующего электрического поля. Расчет дал следующие значения компонент: $a = 0.19$, $b = 0.27$, $c = 0.11$, $d = 0.26$ в атомных единицах.

С использованием полученных тензоров КРС для параллельной и скрещенной компонент поляризованного спектра КРС были рассчитаны зависимости интенсивности фононных мод от направления вектора поляризации падающего света при произвольной ориентации падающего луча. Было установлено, что обе фононные моды E и A_1 демонстрируют характерные периодические изменения интенсивности, вид которых зависит от направления падающего луча относительно кристаллографических направлений.

Наиболее простой вид имеют угловые зависимости моды A_1 — их вид определяется только углом между направлением волнового вектора света $\mathbf{k}$ и тригональной осью c_3. Интенсивности сигнала КРС для параллельной $I^{VV}_{A_1}(\psi)$ и скрещенной $I^{VH}_{A_1}(\psi)$ поляризаций определяются выражениями:

$$I^{VV}_{A_1} \sim \left[a - (a-b)\sin^2\theta\cos^2\psi\right]^2,$$

$$I^{VH}_{A_1} \sim \left[\frac{a-b}{2}\sin^2\theta\sin(2\psi)\right]^2,$$

где угол поляризации света ψ отсчитывается от плоскости, задаваемой вектором $\mathbf{k}$ и тригональной осью c_3. При падении света вдоль тригональной оси ($\theta = 0$) ненулевой оказывается только интенсивность для параллельной конфигурации поляризаторов, и она не зависит от направления вектора поляризации. Угловая зависимость оказывается круговой, с интенсивностью, пропорциональной a^2. При увеличении угла $\theta > 0$ окружность начинает вытягиваться, превращаясь в фигуру, похожую на овал. Расчеты показали, что для α-GeTe параметры $b > a$, т. е. овал вытянут вдоль тригональной оси c_3. Угловая зависимость интенсивности для E-мод более сложная — в общем случае она изменяется в зависимости как от полярного, так и от азимутального углов. При падении света вдоль тригональной оси ($\theta = 0$) она имеет вид окружности, радиус которой определяется величиной параметра c. В случае падения света перпендикулярно тригональной оси ($\theta = 90^\circ$) зависимость интенсивности для E-мод имеет четырехлепестковый вид. При малых углах θ интенсивности в параллельной и скрещенной поляризациях можно описать приближенными выражениями:

$$I^{VV}_{E} \approx c^2 - 2cd\theta\big(\sin(3\phi + 2\psi) + \sin(3\phi + 4\psi)\big),$$

$$I^{VH}_{E} \approx c^2 + 2cd\theta\sin(3\phi + 4\psi).$$

Видно, что при этом могут возникнуть искажения окружности, связанные с зависимостью интенсивностей от синусов углов 2ψ и 4ψ. Детальное описание процедуры расчета для E-мод, а также рассчитанные угловые зависимости интенсивности E и A_1 фононных мод с шагом 10° по углам ориентации $\mathbf{k}$ мы планируем представить в расширенной публикации.

Для экспериментальных исследований влияния структурной анизотропии на колебательные свойства α-GeTe были получены и проанализированы полярные диаграммы интенсивности спектров КРС. При проведении таких измерений 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. Излучение КРС от образца 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, делало возможной регистрацию либо параллельной, либо скрещенной компоненты поляризованного спектра КРС. Схема экспериментальной установки приведена на рис. 1, *a*. Важно отметить, что такая процедура гарантировала измерения угловой зависимости интенсивности фононных мод в спектрах КРС от одной и той же точки образца с микронной точностью.

Согласно результатам ПЭМ-исследований, рассматриваемые кристаллы имеют доменную структуру, сформировавшуюся, по всей видимости, в результате фазового перехода из высокотемпературной кубической β-GeTe фазы со структурой NaCl в ромбоэдрическую α-GeTe фазу. На рис. 1, *b* и *c* приводятся картины дифракции электронов для областей ПЭМ-образцов, которые далее были исследованы методом μ-КРС. Регистрация спектров КРС от областей ПЭМ-образцов, для которых предварительно из анализа картин дифракции электронов была установлена кристаллографическая ориентация доменов, позволила провести сравнение экспериментальных и расчетных угловых зависимостей спектров КРС. В настоящей работе представлены результаты только для двух геометрий эксперимента, имеющих наиболее сильные отличия между направлением волнового вектора света $\mathbf{k}$ и тригональной осью c_3 кристалла. Полный набор угловых зависимостей спектров КРС, полученных от различных плоскостей α-GeTe, и их детальный анализ мы планируем представить в расширенной публикации.

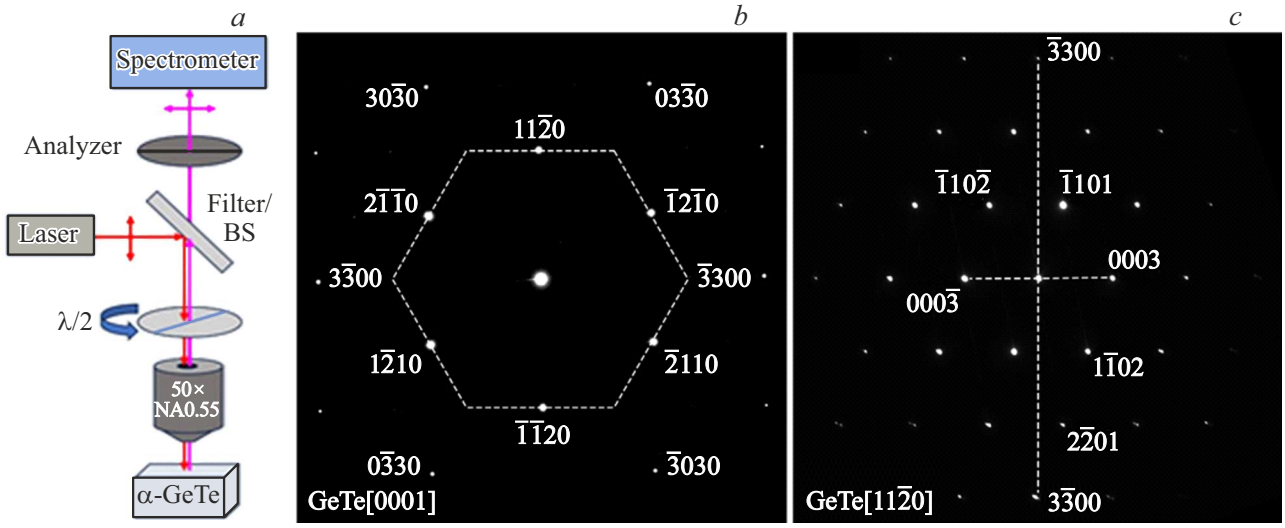


Рис. 1. *a* — схема эксперимента μ-КРС с угловым разрешением; *b* и *c* — картины дифракции электронов для двух рассматриваемых в работе ориентаций кристаллов α-GeTe на ПЭМ-сеточке: *b* — сечение кристалла по плоскости близкой к базисной (0001); *c* — сечение по призматической плоскости типа $\{11\bar{2}0\}$.

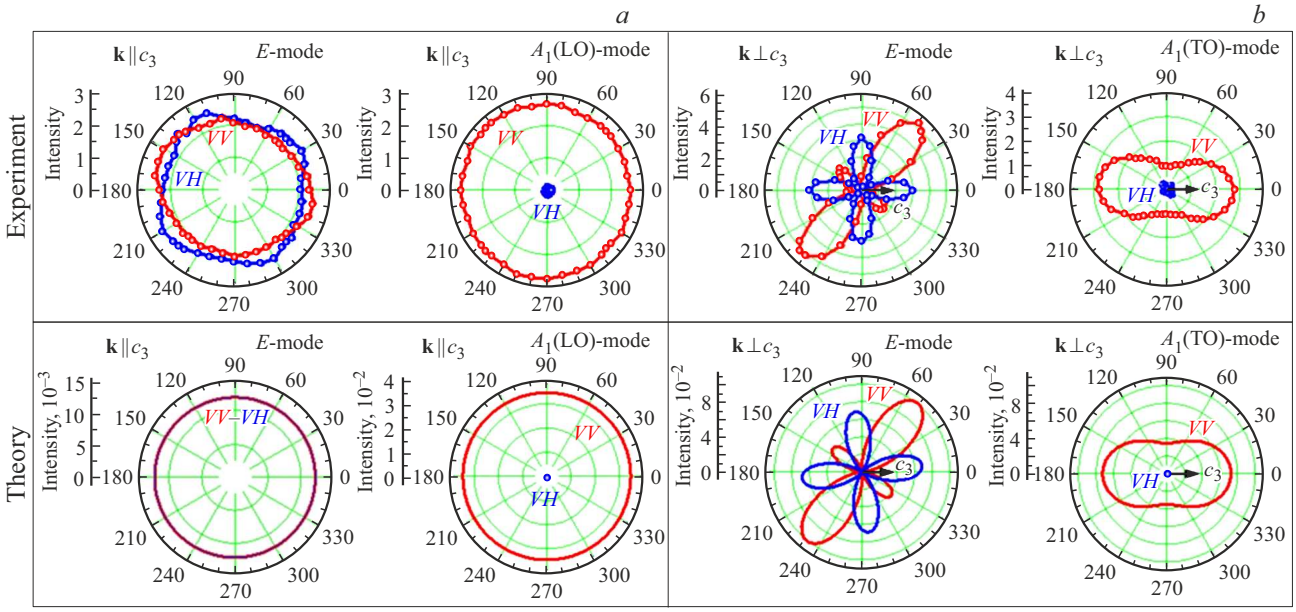


Рис. 2. Экспериментальные и теоретические полярные диаграммы зависимости интенсивности фононных мод симметрии E и A_1 в спектре КРС α-GeTe. Геометрии эксперимента: *a* — волновой вектор $\mathbf{k}$ излучения параллелен тригональной оси c_3 (сечение кристалла по плоскости близкой к базисной (0001)); *b* — волновой вектор $\mathbf{k}$ излучения перпендикулярен тригональной оси c_3 (сечение по призматической плоскости типа $\{11\bar{2}0\}$).

На рис. 2, *a* показаны диаграммы интенсивности КРС двух фононных мод E (87 см$^{-1}$) и A_1(LO) (124 см$^{-1}$), полученные экспериментально в геометрии обратного рассеяния, когда волновые вектора падающего и рассеянного излучений направлены вдоль тригональной оси c_3. На этом рисунке также представлены результаты теоретических расчетов угловых зависимостей спектров КРС для данной геометрии эксперимента. Наблюдается очень хорошее согласие расчетной и экспериментальной зависимостей для фононной моды A_1(LO) в параллельной (VV) компоненте поляризованного спектра КРС, демонстрирующих полную изотропию интенсивности в диапазоне углов 0–360°. Согласно правилам отбора, в скрещенной (VH) компоненте спектра КРС наблюдение моды A_1 запрещено. Видно, что это требование соблюдается как для расчетных, так и для экспериментальных данных. Для фононной моды симметрии E теоретический расчет предсказывает полную изотропию

интенсивности этой моды в VV- и VH-компонентах поляризованного спектра КРС и близкие значения интенсивности в обеих компонентах. Экспериментально полученные зависимости интенсивности этой моды в обеих компонентах спектра КРС близки по величине, однако их поведение не является полностью изотропным. Результаты моделирования показали, что возникающие искажения можно объяснить небольшим отклонением нормали к поверхности образца от тригональной оси.

На рис. 2, *b* показаны диаграммы интенсивности КРС двух фононных мод E ($85\,\text{см}^{-1}$) и $A_1(\text{TO})$ ($123\,\text{см}^{-1}$), полученные экспериментально в геометрии обратного рассеяния, когда волновые вектора падающего и рассеянного излучений направлены перпендикулярно тригональной оси c_3. На этом же рисунке представлены результаты теоретических расчетов угловых зависимостей спектров КРС для данной геометрии эксперимента. В этом случае результаты экспериментальных и теоретических исследований угловой зависимости спектров КРС очень хорошо согласуются для обеих фононных мод E и $A_1(\text{TO})$, выявляя высокую степень анизотропии. Мода E демонстрирует выраженную, преимущественно двухлепестковую форму анизотропии в VV-компоненте и четырехлепестковую форму анизотропии в VH-компоненте спектра КРС. При этом максимумы интенсивности в VV- и VH-компонентах сдвинуты на 45°. Мода $A_1(\text{TO})$ демонстрирует двухлепестковую форму анизотропии только в VV-компоненте спектра КРС. В VH-компоненте поляризованного спектра КРС интенсивность моды $A_1(\text{TO})$ мала, так как зависит от разности параметров a и b. Как уже упоминалось выше, спектры КРС регистрировались от тех же областей образцов, на которых были определены кристаллографические направления с помощью анализа картин дифракции электронов, полученных методом ПЭМ. Это позволило связать диаграмму интенсивности для моды $A_1(\text{TO})$ в VV-компоненте спектра КРС с направлением тригональной оси c (рис. 2, *b*). Отметим, что экспериментально установленное направление тригональной оси полностью согласуется с теоретическим расчетом, предсказавшим, что для α-GeTe овал диаграммы интенсивности моды $A_1(\text{TO})$ вытянут вдоль тригональной оси.

В работе [10] впервые были представлены данные о наличии в α-GeTe инфракрасной ФЛ в диапазоне 0.7–0.8 эВ. Анализ экспериментальных зависимостей спектров ФЛ от концентрации носителей заряда (дырок) и температуры с использованием результатов расчетов электронной структуры в приближении функционала электронной плотности, представленных в работе [10], указывает на ее межзонную природу. В настоящей работе была изучена трансформация низкотемпературных ($T = 5\,\text{K}$) спектров ФЛ исследуемых образцов α-GeTe при изменении мощности возбуждающего излучения. Было установлено, что зависимость интегральной интенсивности ФЛ от мощности возбуждающего излучения очень близка к линейной при изменении мощности

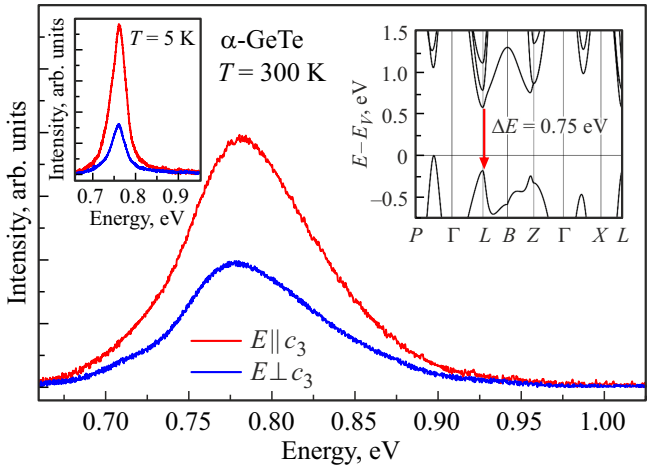


Рис. 3. Поляризованные спектры ФЛ образца α-GeTe для грани $(11\bar{2}0)$, измеренные при $T = 300$ и 5 K (левая вставка). Правая вставка — рассчитанная в работе электронная зонная структура α-GeTe.

на 2 порядка, что характерно для прямых межзонных переходов. Были также выполнены измерения спектров ФЛ с использованием трех лазеров в качестве источников возбуждения, работающих в широком энергетическом диапазоне: 2.33 эВ ($\lambda = 532$ нм), 1.95 эВ ($\lambda = 633$ нм) и 0.94 эВ ($\lambda = 1318$ нм). При измерениях поддерживалась приблизительно одинаковая плотность возбуждения на образце при использовании каждого лазера. Было установлено, что форма спектров ФЛ зависит от плотности возбуждения и не зависит от энергии возбуждения. Эти результаты также типичны для прямых межзонных переходов. Проведенные расчеты электронной зонной структуры по методу функционала электронной плотности в программе VASP [11,12] согласуются с этим заключением. Установлено, что величина прямой запрещенной зоны между зоной проводимости и валентной зоной в точке L ЗБ равна 0.75 эВ, что согласуется с положением пика ФЛ и позволяет предположить, что он связан с прямыми переходами между состояниями в зоне проводимости и валентной зоне вблизи точки L ЗБ (рис. 3). Детальное описание результатов экспериментальных и теоретических исследований природы инфракрасной ФЛ в α-GeTe мы планируем представить в расширенной публикации.

Используя методику нахождения направления тригональной оси c_3 α-GeTe из анализа полярных диаграмм интенсивности спектров КРС, мы выполнили измерения, направленные на изучение анизотропии поляризованной ФЛ. Из данных, полученных при комнатной и криогенной температурах, представленных на рис. 3, следует, что поляризованная ФЛ очень чувствительна к структурной анизотропии α-GeTe. Установлено, что при $T = 5\,\text{K}$ интенсивность ФЛ, поляризованной параллельно тригональной оси c_3, в ~ 3 раза больше интенсивности ФЛ, поляризованной перпендикулярно этой оси.

Для температуры 300 K величина этого соотношения близка к 2 (рис. 3).

Суммируем вышеизложенное. В работе впервые выполнены комплексные экспериментальные и теоретические исследования угловой зависимости интенсивности фононных мод в спектрах КРС кристаллов α-GeTe. Основываясь на данных, полученных из результатов ПЭМ-исследований о кристаллографических направлениях в исследуемых образцах α-GeTe, было проведено сравнение экспериментальных и расчетных угловых зависимостей, которые оказались практически тождественными. В результате был создан быстрый и неразрушающий метод определения кристаллографической ориентации образцов α-GeTe из данных КРС. Благодаря тесной взаимосвязи между структурной анизотропией и анизотропией оптических, электрических и тепловых свойств этот результат может способствовать расширению знаний о физических свойствах α-GeTe. Впервые обнаружена сильная анизотропия межзонной ФЛ ($\sim 0.7-0.8$ эВ) α-GeTe вблизи точки L ЗБ. Установлено, что при $T = 5$ K интенсивность ФЛ поляризованной параллельно тригональной оси c_3 α-GeTe в ~ 3 раза больше интенсивности ФЛ, поляризованной перпендикулярно оси c_3. Для $T = 300$ K величина этого соотношения близка к 2.

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] A.V. Kolobov, P.I. Lazarenko. Semiconductors, **59**, 469 (2025). DOI: 10.61011/SC.2025.09.62832.8784
[2] Y. Yu, X. Xu, M. Bosman, K. Nielsch, J. He. Nature Rev. Electr. Eng., **1**, 109 (2024). DOI: 10.1038/s44287-023-00013-6
[3] M. Li, X.L. Shi, Z.G. Chen. Adv. Funct. Mater., **34**, 2403498 (2024). DOI: 10.1002/adfm.202403498
[4] S. Yang, F. Sui, Y. Liu, R. Qi, X. Feng, S. Dong, P. Yang, F. Yue. Nanoscale, **15**, 13297 (2023). DOI: 10.1039/d3nr02678g
[5] H. Chen, Q. Song, Z. Zhang, S. Wan, L. Chen, S. Bai. J. Mater. Chem. A, **12**, 10974 (2024). DOI: 10.1039/d4ta01087f
[6] E.F. Steigmeier, G. Harbeke. Solid State Commun., **8**, 1275 (1970). DOI: 10.1016/0038-1098(70)90619-8
[7] R. Loudon. Adv. Phys., **13**, 423 (1964). DOI: 10.1080/00018736400101051
[8] X. Gonze, B. Amadon, G. Antonius, F. Arnardi, L. Baguet, J.-M. Beuken, J. Bieder, F. Bottin, J. Bouchet, E. Bousquet, N. Brouwer, F. Bruneval, G. Brunin, T. Cavignas, J.-B. Charraud et al. Comput. Phys. Commun., **248**, 107042 (2020). DOI: 10.1016/j.cpc.2019.107042
[9] X. Gonze, Ch. Lee. Phys. Rev. B, **55**, 10355 (1997). DOI: 10.1103/PhysRevB.55.10355
[10] 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. ФТТ, **67**, 2446 (2025). DOI: 10.61011/FTT.2025.12.62446.7970k-25
[11] G. Kresse, J. Furthmuller. Phys. Rev. B, **54**, 11169 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevB.54.11169
[12] G. Kresse, D. Joubert. Phys. Rev. B, **59**, 1758 (1999). DOI: 10.1103/PhysRevB.59.1758

Редактор Г.А. Оганесян

Experimental and theoretical studies of the influence of anisotropy on the vibrational and electronic properties of α-GeTe

V.Yu. Davydov, D.A. Pshenay-Severin, A.V. Myasoedov, A.N. Smirnov, I.A. Eliseyev, M.K. Sakhno, A.A. Shabaldin, A.T. Burkov

Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Using micro-Raman spectroscopy and micro-photoluminescence methods, and first-principles calculations, it was shown that the analysis of the angular dependence of the phonon mode intensity in Raman spectra can be used as a non-destructive method for determining crystallographic directions in α-GeTe samples. Due to the close relationship between structural anisotropy and the anisotropy of optical, electrical, and thermal properties, this result can contribute to expanding our knowledge of the physical properties of α-GeTe. Strong anisotropy of interband photoluminescence ($\sim 0.7-0.8$ eV) of α-GeTe near the L point of the Brillouin zone was detected for the first time. It was found that at $T = 5$ K, the photoluminescence intensity of the photoluminescence polarized parallel to the trigonal axis is ~ 3 times higher than the PL intensity of the photoluminescence polarized perpendicular to the axis.