

# ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТЕЛЛУРИДА ГЕРМАНИЯ В ОКРЕСТНОСТИ ПОЛИМОРФНОГО И СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА.

Сабов С.С., Беца В.В., Гебеш В.Ю., Попик Ю.В.

В работе получены монокристаллы и поликристаллические сплавы в системе Ge-Te из области гомогенности, синтез которых проведен из особо чистых исходных компонент. По сравнению с литературными данными образцы имели на один - два порядка повышенное удельное сопротивление и не металлический, а полупроводниковый характер температурной зависимости проводимости. На монокристаллических образцах термоэдс и термоэлектрическая добротность в области сегнетоэлектрического  $\alpha \rightarrow \beta$  фазового перехода имеют четко выраженные максимумы, а термоэдс имеет максимум и в области антисегнетоэлектрического  $\alpha \rightarrow \gamma$  фазового перехода. Для сплавов полиморфные превращения на термоэлектрических свойствах выражены слабо.

Интерес к теллуриду германия обусловлен широким его практическим использованием в качестве элементной базы разных типов термоэлектрических преобразователей [1, 2]. Исследованиям кристаллической и зонной энергетической структуры GeTe посвящено много работ, результаты многих из них обобщены в справочнике [1] и монографии [2]. В теллуриде германия обнаружены  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  модификации кристаллической структуры и сегнетоэлектрический фазовый переход (ФП) при T в области 600-700 K в зависимости от состава [2]. Результаты исследований температурных областей существования  $\alpha$ ,  $\beta$  и  $\gamma$  модификаций и температуры ФП обобщены на рис. 1. Особенностью GeTe есть то, что температура структурного ФП в

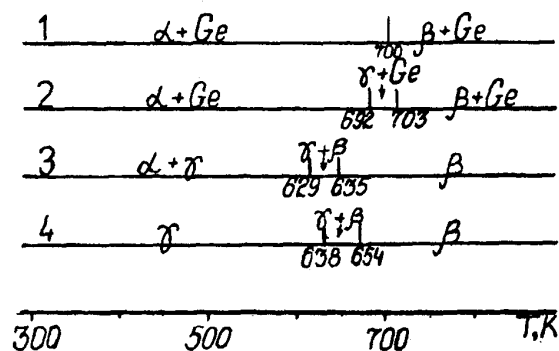


Рис. 1. Структурное состояние:

- 1- [5];
- 2-  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$  [5];
- 3-  $\text{Ge}_{49,25}\text{Te}_{50,75}$  [5];
- 4-  $\text{Ge}_{49,25}\text{Te}_{50,75}$  [5].

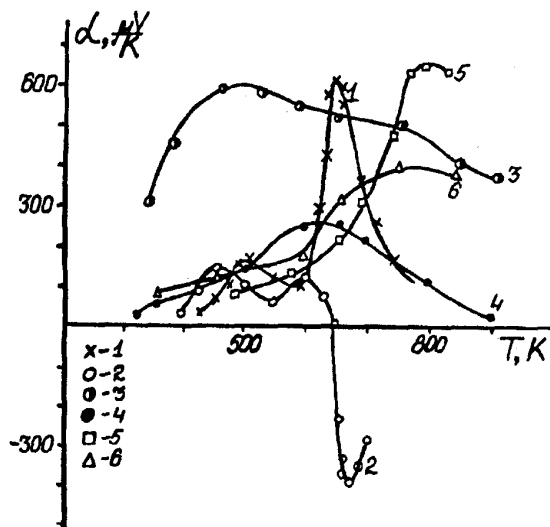


Рис. 2. Температурная зависимость термоэдс монокристаллов и сплавов:

- 1)  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$ , 2)  $\text{Ge}_{49,25}\text{Te}_{50,75}$  и сплавов:
- 3) GeTe, 4)  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$ , 5)  $(\text{GeTe})_{0,98}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,02}$ ,
- 6)  $(\text{GeTe})_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,05}$ .

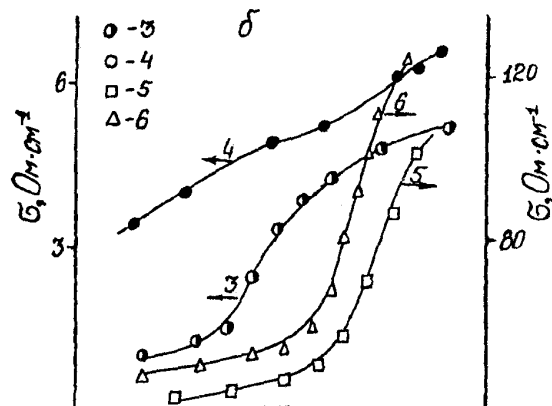
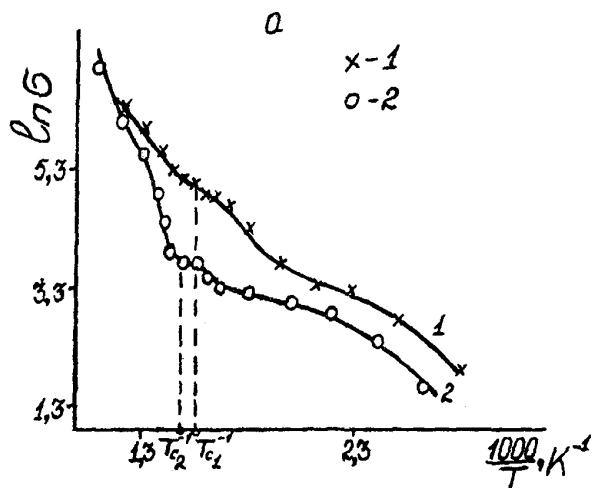


Рис.3. Температурная зависимость проводимости монокристаллических образцов (а) и сплавов (б):

1)  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$ , 2)  $\text{Ge}_{49,25}\text{Te}_{50,75}$ , 3)  $\text{GeTe}$ , 4)  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$ , 5)  $(\text{GeTe})_{0,98}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,02}$ , 6)  $(\text{GeTe})_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,05}$ .

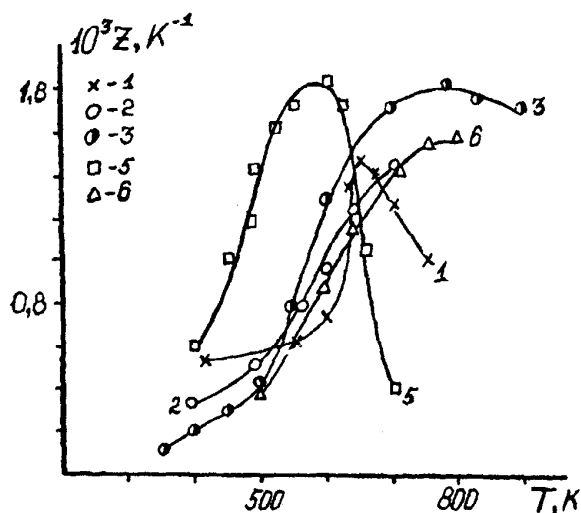


Рис. 4. Температурная зависимость термоэлектрической добротности монокристаллов 1)  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$ , 2)  $\text{Ge}_{49,25}\text{Te}_{50,75}$ , и сплавов: 3)  $\text{GeTe}$ , 4)  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$ , 5)  $(\text{GeTe})_{0,98}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,02}$ , 6)  $(\text{GeTe})_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,05}$ .

$\beta$  модификацию совпадает с температурой сегнетоэлектрического ФП  $T_c$ . Если исследования структурных модификаций, физико-химических и термоэлектрических свойств в области структурного ФП в  $\beta$  модификацию проводились многими авторами [2-6], то работ по изучению роли сегнетоэлектрического ФП у свойствах  $\text{GeTe}$  очень мало. Это обусловлено двумя причинами: а) для исследований полиморфных преобразований и их проявления на свойствах вполне подходят поликристаллы и сплавы; б) считалось [2, с.7], что "в отличие от классических сегнетоэлектриков-диэлектриков в сегнетоэлектриках-полупроводниках группы  $A^4B^6$  спонтанная поляризация кристаллической решетки микроскопически не проявляется из-за высокой проводимости кристаллов". Для опровержения пункта "б" необходимо было получить совершенные высокоомные монокристаллические образцы  $\text{GeTe}$ .

В большинстве работ в качестве исходных веществ как правило были использованы германий марки ГЭС 40/3.0 и теллур с содержанием основного вещества 99.999 ат.% [2], иногда теллур предварительно очищался капельным методом [4]. Нами же были использованы элементы следующей чистоты: германий ГПЗ с суммарным количеством примесей, не превышающем  $10^{-4}$  ат.%, теллур марки ТВЧ с общим

количеством примесей  $<10^{-4}$  ат.%, который в ряде случаев, особенно при получении монокристаллов, дополнительно очищался методом вакуумной переплавки и сублимации легко летучих окислов. Легирующие добавки брали марки ОСЧ.

Исходные компоненты загружались в кварцевые ампулы, которые откачивались до давления 0.013 Па. Синтез соединений в системе Ge-Te проводили в несколько этапов, в отличие от простого ампульного синтеза [3,4]. Особенность состояла также в том, что заключительная выдержка синтезированного теллурида германия в расплавленном состоянии продолжалась 4÷5 часов, после чего ампулу с расплавом подвергали механической вибрации с целью удаления газовых включений, последующее охлаждение проводили со скоростью 150 К/ч до температуры 620К. При этой температуре все синтезированные образцы подвергались гомогенизирующему отжигу в течение не менее 340 часов. Полученные сплавы идентифицировались РФА. Для выращивания монокристаллов использован метод Бриджмена-Стокбаргера, скорость роста 0.3 мм/ч. Выращенные кристаллы подвергались термическому отжигу при 640 К в течение 10-15 суток с последующим охлаждением со скоростью 8-10 К/ч до комнатной температуры.

Использованная нами для физических исследований экспериментальная установка позволяла независимо измерять термоэдс  $\alpha$ , удельную электропроводность  $\sigma$  и термоэлектрическую добротность  $Z$  ( $Z \approx \alpha^2 \sigma / \chi$ , где  $\chi$  - коэффициент теплопроводности), причем  $Z$  определялось модифицированным методом Хармана [9].

Нами исследованы термоэлектрические свойства монокристаллов составов  $\text{Ge}_{49,25}\text{Te}_{50,75}$  и  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$ , относящихся к противоположным краям области гомогенности. Результаты этих исследований приведены на рис.2. Из кривой 1 видно, что в квазистатическом режиме (каждая точка при фиксированном режиме выдерживалась 4 min) в области  $T_c$   $\alpha$  имеет четко выраженный максимум, величина термоэдс в котором более чем на порядок превышает значение  $\alpha$  вдали от фазового перехода. Если повернуть образец на  $180^\circ$ , сохранив при этом направление градиента температуры, то при  $T < T_c$  термоэдс ведет себя аналогично как на кривой 1, а в области фазового перехода меняет знак на отрицательный, но при  $T_c$  имеет четко выраженный максимум. Для увеличения информативности это иллюстрируется кривой 2, полученной для монокристалла  $\text{Ge}_{49,25}\text{Te}_{50,75}$ . Такой характер температурной зависимости может быть объяснен только большим вкладом в величину  $\alpha$  в области  $T_c$  напряжения термодеполяризации спонтанной поляризации. Этот эффект смог проявиться благодаря тому, что проводимость исследованных образцов почти на два порядка меньше (рис.3), чем у образцов, исследованных другими авторами [2, рис. 23а, рис. 24а]. Кроме этого, как видно из рис. 3, полученные нами монокристаллические образцы имели полупроводниковый характер температурной зависимости проводимости, что особенно четко проявляется при  $T > T_c$ , в то время как в работах других авторов образцы проявляли преимущественно металлический характер проводимости [2, 8, 10, 14].

В пользу сегнетоэлектрического происхождения высокотемпературных максимумов термоэдс свидетельствует и то обстоятельство, что температуры максимумов  $\alpha$  совпадают с температурами сегнетоэлектрического фазового перехода для соответствующих составов [12, рис. 7.3].

На рис.4 представлены зависимости коэффициента термоэлектрической добротности от температуры для  $\text{Ge}_{49,25}\text{Te}_{50,75}$  и  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$  (кр. 1 и 2 соответственно). Для  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$  в области  $T_c = 650\text{К}$  проявляется четко выраженный максимум, а для термоэдс в них в 3-10 раз выше, а для  $\text{Ge}_{49,25}\text{Te}_{50,75}$  в окрестности  $T_c$  наблюдается только тенденция к увеличению  $Z$ .

Для проверки нашей методики и убеждения в достоверности результатов, нами проведены исследования термоэдс, проводимости и термоэлектрической добротности для сплавов стехиометрического состава GeTe (кр. 3 на рис. 2, 3, 4), а также  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$

(кр. 4 на рис. 2, 3, 4),  $(\text{GeTe})_{0,98}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,02}$  (кр.5 на рис. 2, 3, 4),  $(\text{GeTe})_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,05}$  (кр.6 на рис. 2, 3, 4) - сплавов, полученных из более чистых материалов, чем образцы, синтезированные и исследованные другими авторами.

Для стехиометрического состава GeTe обращает на себя внимание более чем в 10 раз большее значение  $\alpha$  при  $T=(300+400)\text{K}$ , по сравнению с данными [2, рис. 37.а], а также сохранение высоких значений термоэдс (400-570  $\mu\text{V/K}$ ) в широком температурном интервале (375 - 850) K, что может найти свое практическое применение. Для сплава  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$  (рис. 2 кр. 4) значения соответствуют литературным данным, но характер кривой куполообразный (с вершиной в окрестности  $T_c$ ). Легированные же сплавы, по термоэдс значительно ( в 1.5 - 3 раза) превышают известные нам результаты при  $T>T_c$ .

В отличие от литературных данных, исследованные нами поликристаллические сплавы имели на один-два порядка меньшую электропроводность с полупроводниковым характером ее температурной зависимости (рис. 3б, кр. 3-6). Величина энергии активации, определенная из зависимости  $\ln\sigma=f(10^3/T)$ , для  $T>T_c$  была в пределах (0.6÷1.2) эВ в зависимости от состава, технологии получения и количества циклов нагрев - охлаждение образца.

Характер температурной зависимости  $Z(T)$  для поликристаллических образцов стехиометрического состава GeTe (рис. 4 кр. 3) практически идентичен с данными, проведенными в работе [11], но в нашем случае в области максимума термоэлектрическая эффективность почти в два раза выше. Легированные сплавы  $(\text{GeTe})_{0,98}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,02}$  имеют более высокие значения  $Z_{\text{max}}=1.8 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$ , против  $Z_{\text{max}} = 1.5 \cdot 10^{-3}\text{K}^{-1}$  для сплава  $(\text{GeTe})_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,05}$  (рис.4 кр. 5, 6), но в более узком интервале температур. В основном же, полученные нами значения  $Z$  совпадают с литературными данными для этих сплавов [1, 2]

. По комплексу электрофизических свойств, сплав  $(\text{GeTe})_{0,98}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,02}$  лучше удовлетворяет требованиям, предъявляемым к термоэлектрическим материалам, чем  $(\text{GeTe})_{0,95}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,05}$ . Поэтому, подтверждается мысль о том, что количество легирующих компонентов, которые вводятся в GeTe, должно быть по возможности минимальным [2]. Сплав  $(\text{GeTe})_{0,98}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0,02}$  целесообразно использовать в термоэлектрических преобразователях, работающих в области 450-650K. Для области 600-900K более целесообразно использовать образцы стехиометрического состава GeTe и  $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$  ( $x>0.02$ ), хотя последние могут иметь несколько меньшую термоэлектрическую добротность, но зато их свойства более стабильны к термическому циклированию образцов.

Несмотря на високоомность и полупроводниковый характер температурной зависимости проводимости, на поликристаллических сплавах изменение сегнетоэлектрической спонтанной поляризации при  $T=T_c$  на температурной зависимости термоэлектрических свойств в виде четко выраженных максимумов практически не проявляется, что согласуется с данными других авторов, полученными для низкоомных сплавов и монокристаллов. Для високоомных же монокристаллических образцов изменение спонтанной поляризации при  $T \sim T_c$  приводит к появлению четко выраженных максимумов  $\alpha$  и  $Z$ . Если сравнить температуры максимумов термоэдс и термоэлектрической добротности и связать их с  $\alpha \rightarrow \beta$  фазовым переходом, то из полученных нами результатов следует, что в обоих случаях температура максимумов одинаковая, и для состава  $\text{Ge}_{49,85}\text{Te}_{50,15}$   $T_c \sim 650\text{K}$  (кр.1 на рис.2 и 4).

Величина максимумов  $\alpha$  в области температур 400-450K, их температурные положения зависят от времени выдержки при  $T>T_c$  и скорости последующего охлаждения образца до 300 K, а также от состава образцов. По данным работы [15] в этом интервале температур наблюдались аномалии относительного изменения объема и коэффициента теплового расширения для составов GeTe с 50.4 - 50.8 ат.% Te. Для всех

этих составов при быстром охлаждении превалирует  $\alpha$ -фаза. При нагреве образцов от 300К в области 420 - 450К имеет место фазовый переход из  $\alpha$  в  $\gamma$ -фазу, сопровождающийся уменьшением концентрации свободных дырок. Последний факт авторы [15] связывают с замораживанием акцепторных вакансий при охлаждении образца в  $\alpha$ -фазе, а при последующем нагреве в области температуры  $\alpha \rightarrow \gamma$  - перехода происходит перестройка кристаллической решетки, способствующая отжигу вакансий, соответственно уменьшению концентрации свободных дырок. В пользу последнего утверждения свидетельствует и наблюдаемое нами замедление температурного роста проводимости в интервале температур 400-500К (рис. 3а, кр 1,2). Исходя из изложенного, правдоподобно связать наблюдаемые нами максимумы  $\alpha$  на монокристаллических образцах в области температур 400-450К с  $\alpha \rightarrow \gamma$  - переходом.

В исследованных нами монокристаллических образцах низкотемпературный  $\alpha$  - фазовый переход происходит только в части объема образца, ибо при наличии антисегнетоэлектрической фазы спонтанной поляризации не могло бы быть, а, значит, отсутствовали бы аномально большие значения величины термоэдс в области сегнетоэлектрического  $\alpha \rightarrow \gamma$ - фазового перехода. При наличии же областей с  $\alpha$ -фазой вплоть до  $T_c$ , а возможность сосуществования  $\alpha$  и  $\gamma$  фаз для GeTe из области гомогенности согласуется с данными рентгеноструктурных исследований [3], вклад токов термодеполяризации у величину термоэдс в области  $T_c$  при  $\alpha \rightarrow \beta$ -переходе будет весьма существенным, что согласуется с данными, приведенными на рис.2, кр. 1 и 2.

Таким образом, нами получены совершенные монокристаллические образцы GeTe с полупроводниковым характером температурной зависимости проводимости. В отличие от сплавов и монокристаллов с металлическим характером проводимости в этих образцах на величине термоэдс очень сильно проявляется сегнетоэлектрическая природа  $\alpha \rightarrow \beta$  фазового перехода, они чувствительны к  $\alpha \rightarrow \gamma$  фазовому переходу. Имеющиеся у нас косвенные данные дают основание предположить, что в таких образцах для получения  $\alpha$  - фазы при 300К не требуется больших скоростей охлаждения (заковки) из области  $T > T_c$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Анатычук Л.И. Термоэлементы и термоэлектрические устройства. Справочник. К. (1979), 766 с.
2. Коржуев М.А. Теллурид германия и его физические свойства. М. (1986), 102 с.
3. Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х., Коржуев М.А. Рентгенографическое исследование и свойства полиморфных модификаций теллурида германия. - В кн.: Кристаллическая структура и свойства металлических сплавов. М. (1978), с. 40-50.
4. Абрикосов Н.Х., Коржуев М.А., Шелимова Л.Е. Границы растворимости компонентов и электрические свойства теллурида германия.- В кн.: Свойства легированных полупроводников. М. (1977), с. 72-77.
5. Абрикосов Н.Х., Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Коржуев М.А. Изв. АН СССР. Неорганические материалы 13, 12, 2160 (1977).
6. Коржуев М.А., Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е. ДАН СССР 220, 2, 403 (1975).
7. Блинц Р., Женш Б. Сегноэлектрики и антисегноэлектрики. М. (1975), 400 с.
8. Hartman T.C., Cahn J.H., Logan M.I. J.Appl. Phys. 30.9. 1351 (1959).
9. Коржуев М.А. ФТТ 35, 11, 3043 (1993).
10. Лебедев А.И., Случинская И.А. ФТТ 35, 3, 629 (1993).
11. Miller R.C. Survey of known thermoelectric materials.- In: Heikes R.R., Ure R.W. Thermoelectricity: Science and engineering. N.Y.; 434 (1961).
12. Кочелап В.А., Соколов В.Н., Венгалис Б.Ю. Фазовые переходы в полупроводниках с деформационным электрон - фононным взаимодействием. К. (1977), 180 с.
13. Новиков С.И., Абрикосов Н.Х., Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г. ФТТ 19, 4, 1171 (1977).
14. Алтухов В.И. ФТТ 26, 11, 3426 (1984).
15. Карпинский О.Г., Шелимова Л.Е., Абрикосов Н.Х., Коржуев М.А. ДАН СССР. Физ.химия. 234, 2, 365 (1977).