

〈综述与评论〉

GeTe 薄膜的性质、应用及其红外探测研究进展

赵逸群^{1,4}, 唐利斌^{1,2,3}, 张玉平^{2,3}, 姬荣斌², 杨盛谊¹

(1. 北京理工大学 物理学院, 北京 100081; 2. 昆明物理研究所, 云南 昆明 650223;

3. 云南省先进光电材料与器件重点实验室, 云南 昆明 650223; 4. 昆明冶金高等专科学校 建筑工程学院, 云南 昆明 650033)

摘要: GeTe 基半导体的非晶态, α -GeTe 相和 β -GeTe 相可以相互转换, 且在一定条件下稳定存在。利用高浓度空穴掺杂改善 GeTe 热电和铁电性能, 以及非晶相和晶相间的巨大差异和快速切换, 使其在热电、自旋器件、相变开关、相变存储等多个领域具有很大的应用前景。此外, GeTe 具有窄光学带隙和高载流子迁移率, 有望用于高性能红外光电探测, 然而其在红外光电探测方面还处于初始阶段。本综述在详述其性质及在热电、相变等领域应用情况的基础上, 根据 GeTe 的光电性质, 展望了其在红外光电探测领域方面的应用。

关键词: GeTe 薄膜; 物理性质; GeTe 应用; 光电探测器

中图分类号: O434.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-8891(2020)04-0301-11

Research Progress Regarding Properties, Applications, and Infrared Detection of GeTe Thin Films

ZHAO Yiqun^{1,4}, TANG Libin^{1,2,3}, ZHANG Yuping^{2,3}, JI Rongbin², YANG Shengyi¹

(1. School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Kunming Institute of Physics, Kunming 650223, China;

3. Yunnan Key Laboratory of Advanced Photoelectric Materials & Devices, Kunming 650223, China;

4. School of Architectural Engineering, Kunming Metallurgy College, Kunming 650033, China)

Abstract: The amorphous, α -GeTe, and β -GeTe phases of GeTe can be stably converted to each other under certain conditions. Because doping-based high-concentration holes can improve the thermoelectric and ferroelectric performances of GeTe, and it can be converted quickly between its amorphous and crystalline phases, GeTe has been applied to thermoelectric devices, spintronic devices, phase change switches, phase change memory, and others. Moreover, GeTe has a narrow optical band gap and high carrier mobility, which is expected to contribute positively to the development of high-performance infrared detectors. However, its application in the infrared detector field is still new. In this paper, its physical characteristics and its applications in areas including the thermoelectric, spintronic, and phase transition fields are reported. Based on its photoelectric properties, its application in the infrared detector field is expected.

Key words: GeTe thin films, physical properties, applications of GeTe, photodetectors

0 引言

近年来, GeTe 因其独特的性能, 在热电^[1-2]、相变开关^[3-4]、相变存储^[5-6]、自旋器件^[7-8]等领域引起了人们的关注。GeTe 半导体具有窄的光学带隙, 高的载流子迁移率, 具备研制高性能红外光电探测器的基础, 然而关于 GeTe 在红外光电领域的应用鲜有报道。

本文在分析物理性质和常见应用的基础上, 结合 GeTe 光电性质, 提出其在红外光电领域应用的前景。

1 碲化锗的性质

GeTe 的应用受其性质的影响, 而性质又与其材料结构息息相关。GeTe 是一种窄带隙半导体, 具有两种晶型结构, 分别为 α -GeTe^[9] 和 β -GeTe^[10], 其相图

收稿日期: 2020-03-10; 修订日期: 2020-04-09.

作者简介: 赵逸群 (1980-), 男, 博士研究生, 研究方向是光电材料。

通信作者: 唐利斌 (1978-), 男, 研究员级高级工程师, 博士生导师, 主要从事光电材料与器件研究。E-mail: scitang@163.com.

基金项目: 国家重点研发计划 (2019YFB2203404), 中国兵器创新团队项目 (2017CX024) 和云南省教育厅科学研究基金项目 (2018JS550)。

和晶胞结构如图1所示。从图1(a)的相图^[11]可以看出,完全化学计量比的GeTe晶体,熔点为720℃,高温时(大于447℃)为 β -GeTe晶相;低温时(低于400℃)为 α -GeTe晶相;400℃~430℃范围为 α -GeTe相与 β -GeTe相转变区域。 β -GeTe是一种面心立方结构(称岩盐结构^[12]),空间群为 $Fm\bar{3}m$,晶格参数 $a=6.024\text{Å}$ ^[13],如图1(b)所示。 α -GeTe是一种斜方六面体结构(称菱形结构^[9]),空间群为 $R3m$,晶格参数 $a=b=8.343\text{Å}$ ^[14]和 $c=10.66\text{Å}$ ^[13], $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$,如图1(c)所示。除了 α -GeTe和 β -GeTe晶型外,GeTe还具有非晶态,当GeTe从液态快速冷却或在低温沉积形成薄膜时,通常为非晶态^[15-16]。

通过热处理可以改变GeTe薄膜的结构,图1(d)^[17]所示为在625K的居里温度下,GeTe自发从 β -GeTe相转变为极性 α -GeTe相,主轴变形1.65°,体胞对角线的Ge原子和Te原子沿[111]方向轻微位移变形。通过退火,GeTe可以从非晶态转变为晶态;也可以通过融化淬火,使GeTe从晶态转换为非晶态,两种形态转变时内部原子结构如图1(e)^[18]所示。热处理工艺使GeTe可以在多相间相互转换,但应注意的是不恰当的热处理工艺会导致GeTe化学计量比的变化;Rinaldi等人^[7]发现,高温下Te有从GeTe中脱离的趋势。

此外,GeTe的载流子浓度高达 10^{21}cm^{-3} 左右,

自发呈现为p型半导体;究其机理,Levin等人^[2]认为,GeTe常以富Te相存在,具有大量的空穴,故呈现p型,但该理论无法解释富Ge的GeTe薄膜同样呈现为p型的原因。

2 碲化锗的应用

由于GeTe的组成和结构简单,且具有 α -GeTe和 β -GeTe两种相对稳定的晶相,同时还可以在非晶态与晶态间可逆转变,具有热电、铁电、快速相变等性质,从而倍受关注^[17,19]。图2所示为GeTe由于这些性质,在多个领域的广泛应用。

应用最为广泛的是热电领域,热电材料是利用物质中载流子和晶格振动间的相互作用,将电能和热能直接进行转换的功能材料,其原理如图2(a)所示。热电材料的热电性能可以由热电优值 ZT (公式(1))来评估:

$$ZT = \sigma s^2 T / (k_{el} + k_{latt}) \quad (1)$$

式中: σ 、 s 、 T 、 k_{el} 和 k_{latt} 分别为电导率、塞贝克系数、温度、电子热导率和晶格热导率^[20-21]。热电发电装置利用其内部载流子的运动直接实现热能与电能的转换,具有稳定、可靠、重量轻、体积小、无污染、寿命长、无机械磨损等优点。

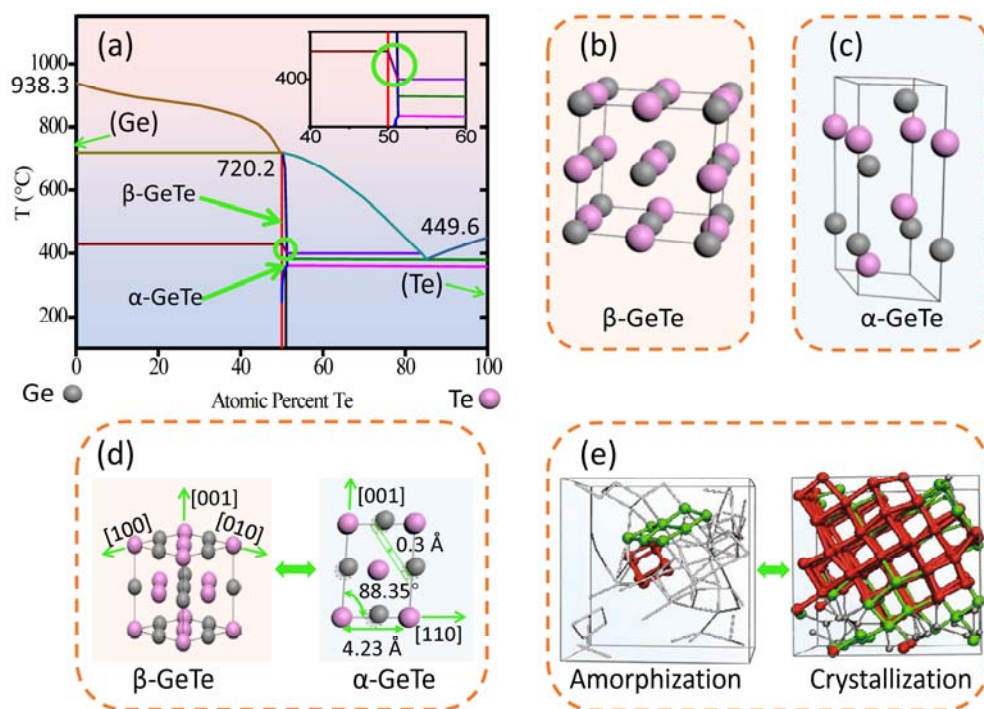


图1 GeTe相图、结构及相变: (a) GeTe相图; (b) β -GeTe; (c) α -GeTe; (d) 铁电相变; (e) 结晶非晶相变
Fig. 1 Phase diagram, the structure and phase change of GeTe: (a) Phase diagram of GeTe; (b) β -GeTe; (c) α -GeTe; (d) Ferroelectric phase change; (e) Transitions of amorphous and crystalline phase

相变材料结晶速度快,且光学反射率和电阻率在非晶态和晶态间存在很大的差异,可用作双态领域(如:相变开关或相变存储)。相变开关的工作原理如图 2(b)^[22]所示,相变存储器的工作原理如图 2(c)^[23]所示。

铁电材料是指晶体在一定温度范围内能够自发极化的物质,其极化方向和极化强度可通过外电场调控。图 2(d)^[7]所示为 GeTe 初始极化方向为表面向外的示意图,通过调整外加电场,可使其反转,能用于光学存储,对自旋编码信息进行操作可用于运算,两者结合则可用于自旋器件的研制。

此外,作为光电探测材料,GeTe 的带隙较小,常温下载流子迁移率通常在 $55\sim 70\text{ cm}^2/\text{Vs}$ 范围^[2],其窄的带隙和高的载流子迁移率有利于发展红外光电探测器,其作用原理如图 2(e)^[24]所示。Peng 等人^[25]发现在 GeTe 中掺入 Tm^{3+} 元素,具有较高的自发跃迁概率和大的发射截面,将其用于激光领域。下面结合 GeTe 的性质,详细阐述其在这几个领域的应用。

2.1 热电器件

自 1960 年以来,GeTe 被认为是一种主要的热电材料^[21],其载流子和热输运性质可以概括为:①GeTe 中,因具有高浓度空穴载流子,目前只有 p 型半导体^[2]。②GeTe 中,高浓度空穴载流子导致高热导率(如图 3(a)^[2]所示)、高电导率和低塞贝克系数。高热导率不利于获得高的 ZT 值,电导率高有利于获得高的 ZT 值^[26-27]。对于棱形相的 GeTe,塞贝克系数随温度的

升高非线性增加^[2],在 $300\sim 640\text{ K}$ 时,塞贝克系数大约为 $0.29\text{ }\mu\text{VK}^{-2}$,在 $540\sim 640\text{ K}$ 时,塞贝克系数大约为 $0.43\text{ }\mu\text{VK}^{-2}$ 。③图 3(b)^[21]显示了 GeTe 在不同温度下的功率因子。在约 700 K 时, $\beta\text{-GeTe}$ 的功率因子为 $42\text{ }\mu\text{Wcm}^{-1}\text{K}^{-2}$,是碲化物中功率因子最大的热电材料^[2]。④图 3(b)^[21]显示了 GeTe 在不同温度下的 ZT 值。纯 GeTe 材料因具有较高的热导率,最大 ZT 值约为 0.8,其 ZT 值并不高。

虽然纯 GeTe 的 ZT 值不高,热电性能不是很好,但用 $\text{Pb}^{[28-29]}$ 、 $\text{Mn}^{[30]}$ 、 $\text{Bi}^{[31]}$ 、 $\text{Sb}^{[32]}$ 等元素进行简单掺杂和替换,或在 GeTe 中添加 $\text{PbTe}^{[29]}$ 、 $\text{Bi}_2\text{Te}_3^{[33]}$ 、 $\text{AgInTe}_2^{[34]}$ 和 $\text{In}_2\text{Te}_3^{[34]}$ 等化合物进行合金化,对 GeTe 进行结构改性^[21,35],在有效降低 GeTe 晶格热导率的情况下,尽可能保持高电导率,会改善其热电性能,使 GeTe 有望成为高效 p 型热电材料中最有前景的基础材料。

其中,研究最为广泛的是 GeTe 与 AgSbTe_2 合金化形成的固溶体 $(\text{AgSbTe}_2)_{100-x}(\text{GeTe})_x$,被称为 TAGS^[36-37]。根据 GeTe 在 TAGS 中的摩尔分数 x ,被命名为 TAGS- x ,又以 TAGS-75、TAGS-80、TAGS-85 和 TAGS-90 的性能优异而倍受人们关注。在 $400^\circ\text{C}\sim 427^\circ\text{C}$ 范围,当 $x=80$ 和 85 时, TAGS 具有极低的热导率和较高的 ZT 值^[36,38]。此外,还可以通过微调 TAGS 的组成(尤其是 Ag 与 Sb 的比值^[37])和掺杂 Ce、Yb^[39] 和 Dy^[40] 使 TAGS 的 ZT 增加。

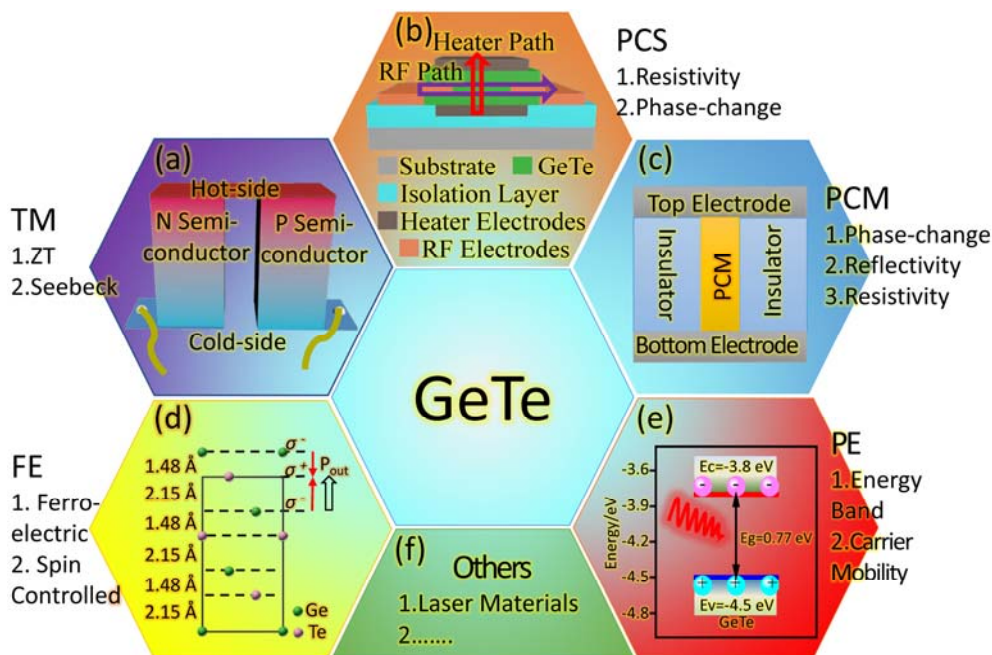


图 2 GeTe 的应用: (a) 热电应用示意图; (b) 相变开关示意图; (c) 相变存储示意图; (d) GeTe(111) 的 Te 端铁电极化示意图; (e) 光电应用示意图; (f) 其他应用

Fig. 2 The applications of GeTe: (a) The schematics of thermoelectric materials; (b) Phase change switch; (c) Phase change memory; (d) Ferroelectric polarization of GeTe (111) with the Te termination; (e) Photoelectric; and (f) Others

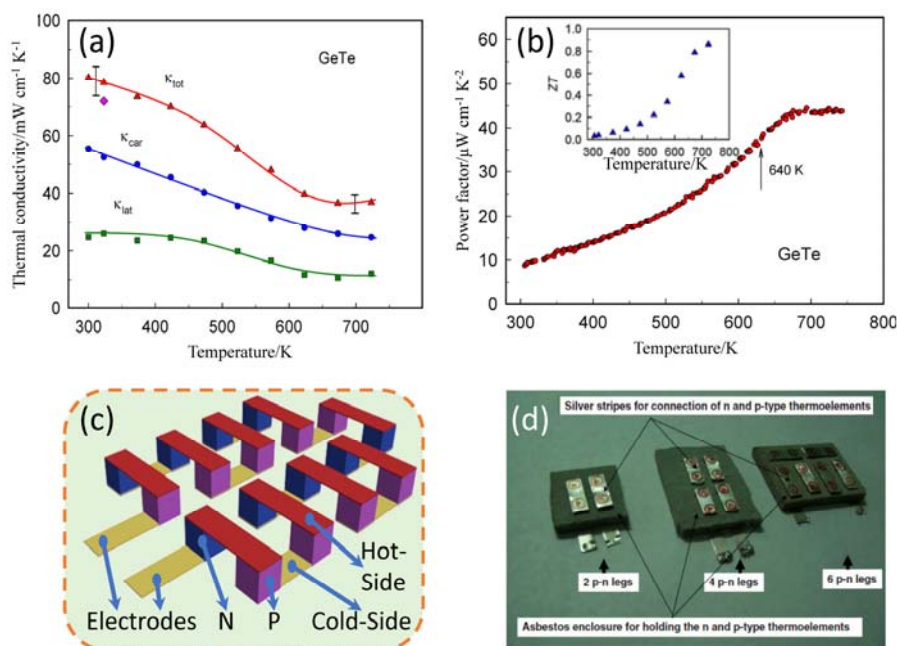


图3 GeTe在热电领域的应用：基于GeTe的(a)热导率；(b)功率因子；(c)热电器件原理；(d)热电器件

Fig. 3 The applications of GeTe in the thermoelectric field: (a) The curve of thermal conductivity; (b) The curve of power factor;

(c) Principle of thermoelectric devices; and (d) The photo of thermoelectric devices based on GeTe

另一种研究较多的固溶体是PbTe与GeTe合金化形成的 $\text{Ge}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ ，简称，GPT^[41]。在GPT中通过Pb的供体作用，降低载流子浓度，ZT值可高达2~2.2^[21, 42]，塞贝克系数可增加到 $\sim 57 \mu\text{W/K}$ ^[28]。同时在GPT合金中可以通过加入 Bi_2Te_3 ^[43]来增强Pb在合金中的溶解度以获得较高热电性能。GPT虽然在机械稳定性和热电性能方面具有很高的潜力，但Pb的使用限制了GPT的大规模应用^[21, 31]。

此外，GeTe与 Bi_2Te_3 ^[26, 43]（简称，GBT）、 Sb_2Te_3 ^[35]（简称，GST）、 AgSbSe_2 ^[44]（简称，TAGSSe- x ， x 为GeTe在TAGSSe中的摩尔分数）和 In_2Te_3 ^[35]的合金化也显著提升了GeTe合金的ZT值。为便于比较，表1^[30-32, 36, 41, 45-53]列出了近年来一些常见的基于GeTe的热电材料的ZT值。

如图2(a)所示，p型和n型热电材料组成一对热电支脚，热电器件一般由一对或多对热电支脚组成，p型和n型支脚的连接，按电串联和热并联的方式结合在一起^[54]，其原理如图3(c)所示。Levin等人^[55]认为，热电转换效率很大程度上取决于模块中热电支脚对的数量、热电材料的热电性质、接触材料的热电特性以及整个模块的既定温差。Singh等人^[54]，研制了具有n型PbTe和p型TAGS-85的热电模块，在410℃的温差下，两对热电支脚组成的热电器件获得了输出功率为1.2 W，效率为6%的性能，器件实物如图3(d)^[54]所示。尽管热电材料的研究在最近十年已经取得了重要发展，应用前景广阔，但还存在热电转换效率低和应用

成本高等问题，在发电领域还无法取代传统热机。

2.2 相变开关器件

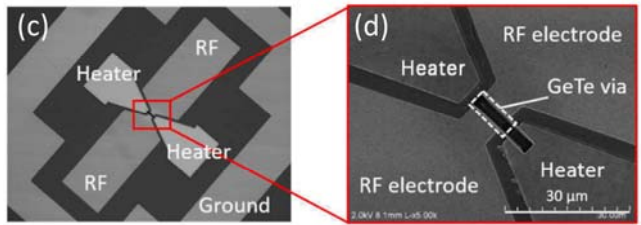
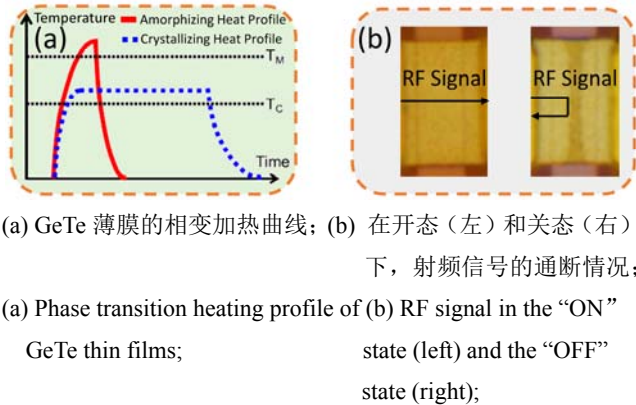
由于通过激光脉冲、电脉冲和热驱动可实现GeTe晶态与非晶态之间的相变转换^[15]，而且相变引起电阻率高达4~5个数量级的变化。所以，将GeTe集成到射频电路中，当GeTe处于低阻态（“开”态）时，图4(b)^[4]左图所示的输入的射频信号可以传输到输出端；当GeTe处于高阻态（“关”态）时，图4(b)^[4]右图所示的输入的射频信号无法传输，这样利用GeTe两相间电阻的差异，就实现了对射频信号的控制和选择。加热控制电路可根据图4(a)^[4]所示加热曲线，来改变GeTe薄膜的非晶态或晶态。图中，红色实线为熔化/淬火，将GeTe设置为无定形（关）状态；蓝色虚线为结晶，将GeTe薄膜设置为（开）状态。

2010年Chua等人^[56]将GeTe作为射频开关的相变材料，并认为GeTe是晶态硫系化合物中电阻率最低的材料。在激光脉冲、电脉冲和热驱动等多种相变触发手段中，Bastard等人^[3]使用70 mW的激光脉冲将无定形点引入晶态GeTe中，并认为激光脉冲诱导具有功率传输过程简单和相变效率高的优势。热驱动触发手段主要有直接加热型和间接加热型两种，El-Hinnawy等人^[4]为了改善直接加热型开关的缺陷，设计并制备了基于GeTe的间接加热型相变开关，并展开了持续研究^[57-58]。Rais-Zadeh等人^[22, 59]2013年开始也报道了多篇基于GeTe的直接加热和间接加热型相变射频开关。

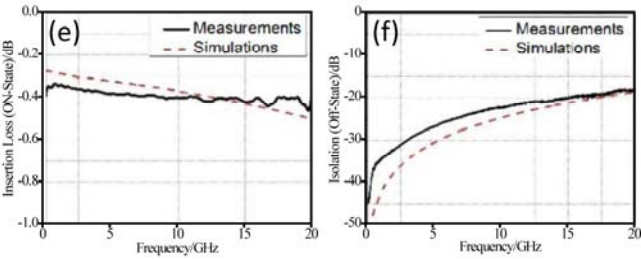
表 1 常见的基于 GeTe 的热电材料的 ZT 值
Table 1 The ZT value of the common GeTe-based thermoelectric materials

Materials	Temperature/°C	ZT	Year	Ref.
Ge _{0.9} Sb _{0.1} Te	452	1.85	2015	[32]
Ge _{0.95} Mn _{0.05} Te	500	1.3	2014	[30]
Ge _{0.99} Ag _{0.01} Te	500	0.85	2017	[45]
In _{0.02} Ge _{0.98} Te	355	1.3	2017	[46]
Ge _{0.94} Bi _{0.06} Te	452	1.3	2015	[31]
Bi _{0.05} Ge _{0.99} Te	413	2	2019	[47]
GBT	450	0.56	2018	[48]
GBT(Cu)	450	1.1	2018	[48]
GBT(Ag)	450	0.86	2018	[48]
TAGS-80	500	1.75	2017	[49]
TAGS-90	400	0.91-1.08	2015	[50]
TAGS-90	400	1.56	2017	[51]
TAGS-85	420	1.36	2009	[36]
TAGS-85	500	1.2-1.4	2017	[49]
TAGS-85	400	1.2	2015	[52]
TAGS-85(Ce orYb)	400	1.8	2015	[52]
TAGS-85(Ce orDy)	500	1.5-1.6	2017	[49]
Ge _{0.55} Pb _{0.45} Te _{0.5} Se _{0.5}	400	1.55	2016	[53]
Ge _{0.87} Pb _{0.13} Te	400	2.2	2016	[41]

Rais-Zadeh 等人^[22]通过图 4(c)和图 4(d)所示的 TEM (transmission electron microscopy) 图, 了解所设计的射频开关中加热电路和射频电路的结构和相对位置, 并测试了在不同频率下的接入损耗(如图 4(e)) 和隔离度(如图 4(f))。Rais-Zadeh 等人^[22]认为直接加热型开关具有更高的功率效率, 但直接加热型开关的电阻率比有限; 而间接加热型开关虽然加热效率低, 但电阻率比更好, 工艺更简单, 只需要沉积一次 GeTe 薄膜。



直接加热射频开关的: (c) SEM 图及其(d)局部放大图;
(c) The SEM image of direct-heating RF switches (d) Partial enlargement of direct-heating RF switches



直接加热射频开关在不同频率下的: (e)接入损耗; (f) 隔离度
Direct-heating RF switches at different frequencies: (e) Insertion loss and (f) Isolation

图 4 GeTe 在相变开关领域的应用
Fig. 4 The applications of GeTe in the phase change switch field

2.3 相变存储器件

相变存储器在非挥发性数据存储领域的适用性取决于其独特的物理性质：首先，非晶态和结晶态间的光学反射率和电阻率有很大的差异^[5]。其次，两相间的相变可通过可控触发，并在纳秒时间尺度上完成^[16,19]。

GeTe 具有结晶温度高、数据保存时间长、非晶相稳定性高、两相间物理性质差异大（如图 5(a)^[60]所示）、在电脉冲（如图 5(b)^[23]所示）或激光脉冲的作用下，两相转变迅速等众多优点，在相变存储领域具有巨大的应用潜力。图 5(c)^[23]为传统平面相变存储单元的结构示意图，图 5(d)^[61]为 Reset 状态下，相变存储单元的 TEM 图。从图 5(e)^[62]GeTe 相变存储单元的耐久性测试可以看出其耐久度达到 10^7 次。

GeTe 基固溶体中，GeSbTe（简称 GST）系统的研究最为广泛，例如：Raoux 等人^[9]以 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 作为相变存储材料，发现 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 在数十纳秒内结晶，结晶温度 (T_x) 约为 150°C 。Ren 等人^[63]以 $\text{Ge}_{50}\text{Se}_{13}\text{Te}_{37}$ 作为相变存储材料，研究其耐久性和读写速度，发现其可擦写次数超过 4×10^4 次（如图 5(f)所示），在 208.5°C 的环境下，存储数据也可保持 10 年，读写速度在数百纳秒量级。虽然，部分相变材料已成功应用于商用生产，但相变存储材料的微观结构特征和快速

相变的过程机理尚未完全清晰，这些机理的研究有利于进一步提升相变存储器件的性能。

2.4 自旋器件

自旋电子学是进一步提高电子设备计算能力的有效方法，其应用将会给计算机领域带来一场新的革命^[64]。自旋器件在性能上具有的优势有^[64]：①尺寸小，特征尺寸仅几纳米，远小于传统半导体。②能耗低、发热量小，电荷在材料中运动需要克服晶格散射等各种作用力，所需能量远大于改变电子自旋方向所需能量。③运行速度快，电子自旋方向的改变，相较于电荷运动速度更快，具有更高逻辑处理速度。④非易失性，由于材料的磁性在断电之后依然保持，自旋状态与断电之前相同。

实现对材料自旋的电学控制是自旋器件的应用基础，对于 GeTe 而言，由于剩余的铁电极化会破坏反转对称性，产生出巨大 Rashba 自旋分裂的块状带，从而实现自旋的铁电控制^[7,65]。这一特性可用于制备自旋器件，从而引起了人们对 GeTe 铁电特性的研究。Fukuma 等人^[8]，2001 年通过往 GeTe 中掺入磁性离子，发现不仅薄膜的光学和电学特性会随着相变表现出较大的差异，其磁性也随着相变而改变。Chen 等人^[66]2008 年制得的 GeMnTe 稀磁半导体，将其居里温度提高到 180°C 。

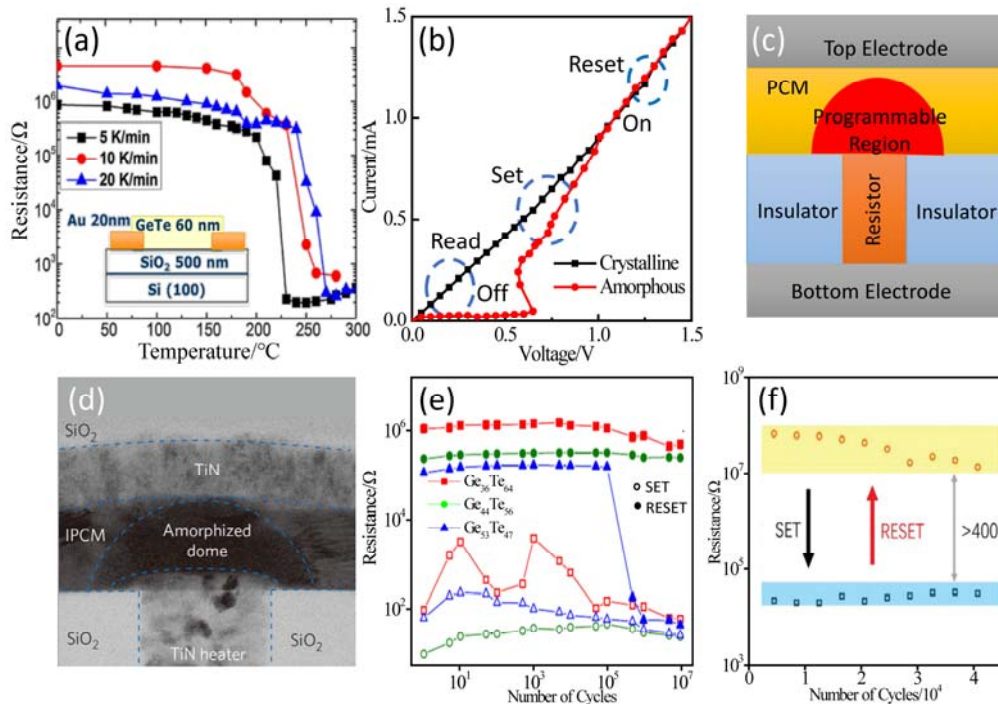


图5 GeTe 在相变存储领域的应用：(a) 不同升温速率下 GeTe 薄膜的电阻曲线；(b) 相变存储单元在两相转变下的 I - V 曲线；(c) 传统平面相变存储单元；(d) Reset 模式下的 TEM 图像；(e) GeTe 和 (f) GST 相变存储单元的耐久性

Fig. 5 The applications of GeTe in phase change memory: (a) The curve of GeTe films' resistance measured with different increasing heating rate; (b) The I - V curve of a PCM cell in the crystalline and the amorphous states; (c) The structure of a conventional planar PCM cell; and (d) The TEM image in the Reset state; Durability of PCM cell of (e) GeTe and (f) GST

Rinaldi 等人^[7]通过铁电图案化研究 GeTe 薄膜中纳米量级的自旋织构的控制, 器件具有纯电力控制、可重构的计算功能。图 6(a)^[7]和(b)^[7]为使用 0.5 μm 和 1.5 μm 的同心方块图案, 在 +7 V (−7 V) 电压下, GeTe 薄膜 (111) 晶面 Te 端表面和 Ge 端表面各自极化图像的变化; 图 6(c)^[7]和(d)^[7]为相应的原始极化状态和铁电磁滞回线。图 6(e)^[7]为使用插图所示图案, 在 +10 V (−10 V) 电压下, GeTe 薄膜表面的极化状态。虽然, GeTe 自旋器件成为最近几年的一个研究热点, 但距离自旋器件的实现还有许多理论和实验上的工作尚未完成。

2.5 红外光电器件

红外波段涵盖了广泛的应用, 包括光纤通信、安全、制药和生物等多个领域, 高性能、小尺寸、高集成度、高温 (室温, 甚至高于室温) 下工作是红外探测器的重要发展方向。不同材料、不同类型的高性能红外探测器一直是人们持续研究的热点, 其中量子点探测器、二维材料光电探测器等低维探测器成为研究

热点。近年来, 硫系材料因其能隙较窄, 非常适合于红外探测, 因而倍受关注。

目前, 人们对 GeTe 的研究主要集中在热电、相变开关、相变存储、自旋器件等领域, 鲜见 GeTe 在红外光电领域应用的研究报道。GeTe 带隙是否在红外波段, 是 GeTe 能否应用于红外光电领域的基础。Vadkhiya 等人^[67], 计算的 α -GeTe 能带结构如图 7(a) 所示, 态密度 (DOS, density of states) 如图 7(b) 所示。GeTe 价带主要由 Te 5p 轨道组成, 而导带主要由 Ge 4p 轨道组成, 由于晶体中 Te 5p 轨道和 Ge 4p 轨道的重叠, 使 GeTe 晶体趋向于窄带隙半导体。由于对 GeTe 带隙的研究针对不同的应用领域, 所建模型和实验条件也有所不同, 所以, 对 GeTe 带隙的报道也存在很大差异。可以认为 α -GeTe 的电学带隙在 0.4 eV ~ 0.7 eV 范围, β -GeTe 的电学带隙在 0.1 eV ~ 0.4 eV, 非晶态的光学带隙为 0.85 eV, 晶态的光学带隙为 0.64 eV ~ 0.95 eV^[2, 27, 68-69]。

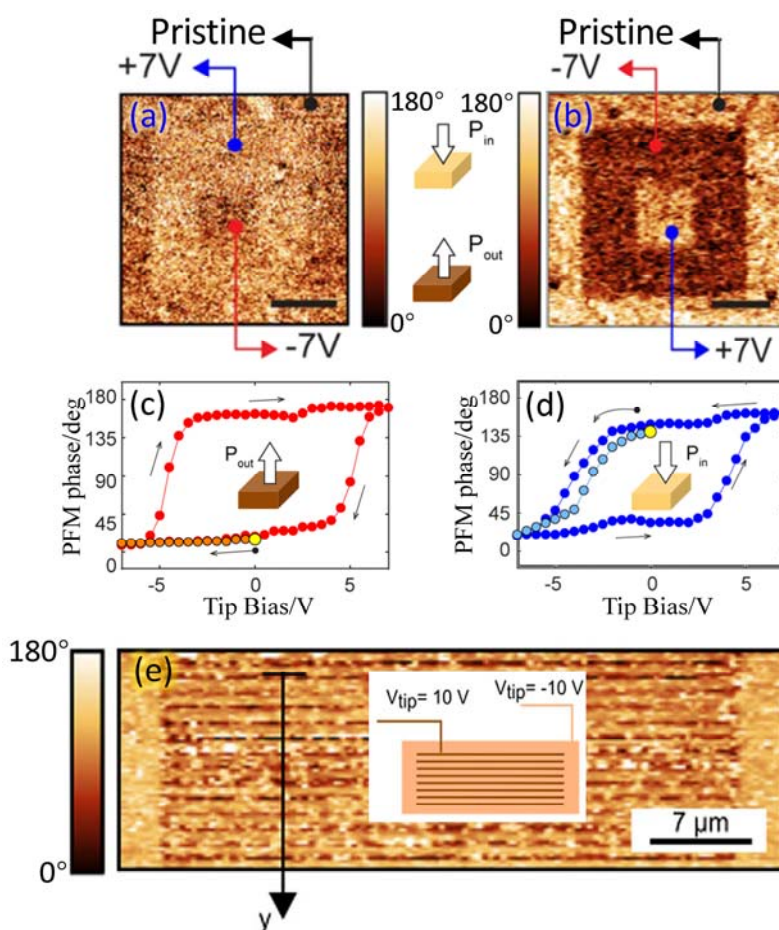


图6 在+7 V (−7 V) 电压下, GeTe 薄膜的(a) Te 端和(b) Ge 端表面的极化图像; (c) Te 端和(d) Ge 端相应的原始极化状态和铁电磁滞回线; (e) 使用插图所示图案, 在 +10 V (−10 V) 电压下, GeTe 薄膜的极化图案

Fig. 6 With the tip at +7 V (−7 V), the GeTe thin films' images recorded on (a) Te and (b) Ge termination, respectively; The corresponding pristine polarization state and the corresponding ferroelectric hysteresis loop of (c) Te and (d) Ge termination; (e) With the tip at +10 V (−10 V), the image of GeTe thin film, using the insetted image

为了了解 GeTe 的光学带隙, 确定其能否应用于红外探测领域, 本课题组^[24]根据实验得到图 7(c)所示的吸收光谱, 利用 Tauc 公式^[70], 计算出 GeTe 薄膜如图 7(f)所示的光学带隙。从图中可以看出, 非晶态时光学带隙为 0.85 eV, 晶态时为 0.77 eV, 位于红外波段。同时可以看出, GeTe 的吸收系数大约为 10^5 cm^{-1} , 结合 GeTe 薄膜的高载流子迁移率, 有望制备出红外光电探测器。根据 Hoffman 提出的晶界散射理论^[71], 在多晶薄膜中运动的电子在每个晶粒界面上都将受到散射, 在 λ (λ 为电子在薄膜中运动的路程) 中将受到 (λ/D) 次散射 (D 为晶粒尺寸), 所以, 使用 GeTe 薄膜制备红外探测器时, 晶态薄膜载流子的平均自由程更大。

在此基础上, 本课题组^[24]研制的基于 GeTe 的光导型探测器如图 8(a)所示, 根据图 8(c)和(d)可以看出 GeTe 在 850 nm 波段的响应率可以达到 10^2 A/W ; 探测率可以达到 10^{13} Jones 。在近红外波段, 其响应率和外量子效率随波长的变长而降低。图 8(b)所示为, GeTe 与其他硫族化合物探测器^[72-76]在近红外波段的响应率。从图中可以看出, GeTe 红外探测器的响应率虽并不具有明显的优势, 但探测率也达到了 10^{13} Jones 。由于该研究只对基于 GeTe 的原型器件在大气环境中进行器件测试, 未进行器件优化, 可以认为 GeTe 作为红外探测器材料具有一定的研究价值。

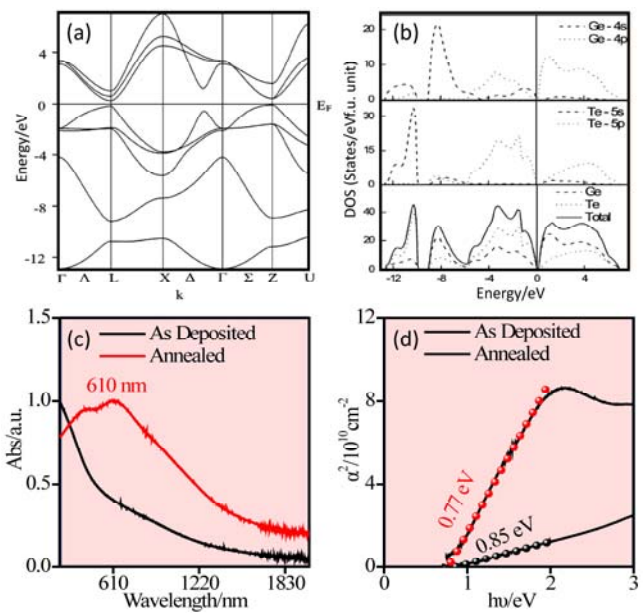


图7 GeTe 薄膜的能带结构及光学带隙: (a) GeTe 的能带结构; (b) Te 和 Ge p 轨道的部分态密度图; GeTe 薄膜退火前后 (c)归一化 UV-Vis-NIR 吸收光谱和(d) α^2 与 $h\nu$ 的关系曲线
Fig. 7 The band structure and optical band gap of GeTe films: (a) Band structure of GeTe; (b) Partial DOS for Te and Ge p orbitals; (c) Normalized UV-Vis-NIR absorption spectra and (d) Plot of α^2 versus photon energy ($h\nu$) of the GeTe films before and after annealing

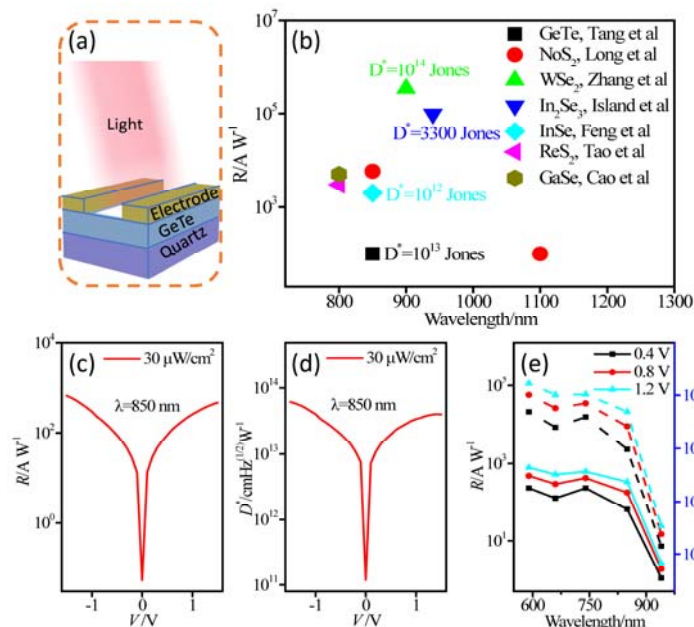


图8 GeTe 基光电探测器: (a) 基于 GeTe 的光导型探测器结构; (b) 硫系材料红外探测器的响应率; GeTe 探测器的 (c) 响应率和(d) 探测率; (e) GeTe 在近红外波段的响应率和外量子效率
Fig. 8 GeTe-based photodetector: (a) The photoconductive photodetector structure based on GeTe films; (b) Responsivity (R) of infrared photodetectors based on different chalcogenide materials; (c) The R - V and (d) D^* - V plots of GeTe based photodetector; (e) The R and EQE(external quantum efficiency) vs wavelength plot of the GeTe based photodetector

3 结论及展望

GeTe 薄膜是一种窄带隙铁电 p 型半导体, 凭借其独特性质, 在热电、相变存储、相变开关、自旋器件等多个领域均有大的应用前景。GeTe 的光学带隙在红外波段, 载流子迁移率为 $55\sim 70\text{ cm}^2/\text{Vs}$, 在近红外波段具有较高的吸收系数, 与非晶态相比, 晶态 GeTe 薄膜中载流子具有更大的平均自由程, 有望应用于红外光电探测。目前关于 GeTe 的研究主要集中在热电和存储领域, 在红外光电领域的研究鲜有报道。因此, GeTe 在红外光电探测领域尚有很大的研究空间, 是值得关注的一个研究方向。

参考文献:

- [1] Snyder G J, Toberer E S. Complex thermoelectric materials[J]. *Nat. Mater.*, 2010, **7**: 101-110.
- [2] Levin E M, Besser M F, Hanus R. Electronic and thermal transport in GeTe: A versatile base for thermoelectric materials[J]. *J. Appl. Phys.*, 2013, **114**(8): 083713.
- [3] Bastard A, Bastien J C, Hyot B, et al. Crystallization study of “melt quenched” amorphous GeTe by transmission electron microscopy for phase change memory applications[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2011, **99**(24): 243103.
- [4] El-Hinnawy N, Borodulin P, Wagner B, et al. A four-terminal, inline, chalcogenide phase-change RF switch using an independent resistive heater for thermal actuation[J]. *IEEE Electron Device Lett.*, 2013, **34**(10): 1313-1315.
- [5] Wuttig M, Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage[J]. *Nat. Mater.*, 2007, **6**: 824.
- [6] ZHOU X, DONG W, ZHANG H, et al. A zero density change phase change memory material: GeTe-O structural characteristics upon crystallisation[J]. *Sci. Rep.*, 2015, **5**: 11150.
- [7] Rinaldi C, Varotto S, Asa M, et al. Ferroelectric Control of the Spin Texture in GeTe[J]. *Nano Lett.*, 2018, **18**(5): 2751-2758.
- [8] Fukuma Y, Nishimura N, Asada H, et al. Appearance of ferromagnetism by crystallizing $\alpha\text{-Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ film[J]. *Physica E*, 2001, **10**(1-3): 268-272.
- [9] Raoux S, Muñoz B, Cheng H-Y, et al. Phase transitions in Ge-Te phase change materials studied by time-resolved x-ray diffraction[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(14): 143118.
- [10] Lencer D, Salinga M, Grabowski B, et al. A map for phase-change materials[J]. *Nat. Mater.*, 2008, **7**(12): 972-977.
- [11] Okamoto H. Ge-Te (Germanium-Tellurium)[J]. *Journal of Phase Equilibria*, 2000, **21**(5): 496-496.
- [12] Shaltaf R, Durgun E, Raty J Y, et al. Dynamical, dielectric, and elastic properties of GeTe investigated with first-principles density functional theory[J]. *Phys. Rev. B*, 2008, **78**(20): 205203.
- [13] Giussani A, Perumal K, Hanke M, et al. On the epitaxy of germanium telluride thin films on silicon substrates[J]. *Phys. Status Solidi B*, 2012, **249**(10): 1939-1944.
- [14] Kim B S, Kim I H, Lee J K, et al. Electron transport properties of rapidly solidified $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}$ pseudobinary thermoelectric compounds[J]. *Electron. Mater. Lett.*, 2010, **6**(4): 181-185.
- [15] King M R, Wagner B P, Jones E B, et al. Development of cap-free sputtered GeTe films for inline phase change switch based RF circuits[J]. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 2014, **32**(4): 041204.
- [16] Sittner E-R, Siegert K S, Jost P, et al. $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ phase-change thin films as potential thermoelectric materials[J]. *Phys. Status Solidi A*, 2013, **210**(1): 147-152.
- [17] Polking M J, Han M-G, Yourdkhani A, et al. Ferroelectric order in individual nanometre-scale crystals[J]. *Nat. Mater.*, 2012, **11**(8): 700-709.
- [18] ZHANG W, Mazzarello R, Wuttig M, et al. Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing[J]. *Nat. Rev. Mater.*, 2019, **4**(3): 150-168.
- [19] Bruns G, Merkelbach P, Schlockermann C, et al. Nanosecond switching in GeTe phase change memory cells[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2009, **95**(4): 043108.
- [20] GE Z H, ZHAO L D, WU D, et al. Low-cost, abundant binary sulfides as promising thermoelectric materials[J]. *Mater. Today*, 2016, **19**(4): 227-239.
- [21] Perumal S, Roychowdhury S, Biswas K. High performance thermoelectric materials and devices based on GeTe[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2016, **4**(32): 7520-7536.
- [22] WANG M, Rais-Zadeh M. Development and evaluation of germanium telluride phase change material based ohmic switches for RF applications[J]. *J. of Micromech. and Microeng.*, 2017, **27**(1): 013001.
- [23] GUO P, Sarangan A, Agha I. A review of germanium-antimony-telluride phase change materials for non-volatile memories and optical modulators[J]. *Appl. Sci.*, 2019, **9**(3): 530.
- [24] ZHAO Y, TANG L, YANG S, et al. Infrared photodetector based on GeTe nanofilms with high performance[J]. *Opt. Lett.*, 2020, **45**(4): 1108-1111.
- [25] PENG Y P, GUO Y Y, ZHANG J J. Efficient $1.8\text{ }\mu\text{m}$ emission of a novel Tm^{3+} doped germanate-tellurite glass[J]. *Chinese Physics Letters*, 2013, **30**(5): 054207.
- [26] Christakudi T A, Plachkova S K, Christakudis G C. Electrical resistivity and thermoelectric power of $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_x$ solid solutions ($0\leq x\leq 0.05$) in the temperature interval from 80 to 350 K[J]. *Phys. Status Solidi B*, 1996, **195**(1): 217-225.

- [27] Hoang K, Mahanti S D, Kanatzidis M G. Impurity clustering and impurity-induced bands in PbTe-, SnTe-, and GeTe-based bulk thermoelectrics[J]. *Phys. Rev. B*, 2010, **81**(11): 115106.
- [28] Gelbstein Y, Dado B, Ben-Yehuda O, et al. Highly Efficient Ge-Rich $\text{Ge}_x\text{Pb}_{1-x}\text{Te}$ Thermoelectric Alloys[J]. *J. Electron. Mater.*, 2009, **39**(9): 2049-2052.
- [29] LI S P, LI J Q, WANG Q B, et al. Synthesis and thermoelectric properties of the $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{PbTe})_x$ alloys[J]. *Solid State Sciences*, 2011, **13**(2): 399-403.
- [30] Lee J K, Oh M W, Kim B S, et al. Influence of Mn on crystal structure and thermoelectric properties of GeTe compounds[J]. *Electron. Mater. Lett.*, 2014, **10**(4): 813-817.
- [31] Perumal S, Roychowdhury S, Biswas K. Reduction of thermal conductivity through nanostructuring enhances the thermoelectric figure of merit in $\text{Ge}_{1-x}\text{Bi}_x\text{Te}$ [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, **3**(1): 125-132.
- [32] Perumal S, Roychowdhury S, Negi D S, et al. High thermoelectric performance and enhanced mechanical stability of p-type $\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x\text{Te}$ [J]. *Chem. Mater.*, 2015, **27**(20): 7171-7178.
- [33] Gelbstein Y, Ben-Yehuda O, Pinhas E, et al. Thermoelectric properties of $(\text{Pb}, \text{Sn}, \text{Ge})\text{Te}$ -based alloys[J]. *J. Electron. Mater.*, 2009, **38**(7): 1478-1482.
- [34] Schröder T, Rosenthal T, Giesbrecht N, et al. TAGS-related indium compounds and their thermoelectric properties-the solid solution series $(\text{GeTe})_x(\text{AgIn}_y\text{Sb}_{1-y}\text{Te}_2)$ ($x=1-12$; $y=0.5$ and 1)[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **2**(18): 6384-6395.
- [35] Rosenthal T, Welzmler S, Oeckler O. The solid solution series $\text{Ge}_{12}\text{M}_2\text{Te}_{15}$ ($M=\text{Sb}, \text{In}$): Nanostructures and thermoelectric properties[J]. *Solid State Sciences*, 2013, **25**: 118-123.
- [36] Salvador J R, YANG J, SHI X, et al. Transport and mechanical property evaluation of $(\text{AgSbTe})_{1-x}(\text{GeTe})_x$ ($x=0.80, 0.82, 0.85, 0.87, 0.90$)[J]. *J. Solid State Chem.*, 2009, **182**(8): 2088-2095.
- [37] CHEN Y, Jaworski C M, GAO Y B, et al. Transport properties and valence band feature of high-performance $(\text{GeTe})_{85}(\text{AgSbTe}_2)_{15}$ thermoelectric materials[J]. *New J. Phys.*, 2014, **16**(1): 013057.
- [38] YANG S H, ZHU T J, SUN T, et al. Nanostructures in high-performance $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbTe}_2)_{1-x}$ thermoelectric materials[J]. *Nanotechnology*, 2008, **19**(24): 245707.
- [39] Levin E M, Cook B A, Harringa J L, et al. Analysis of Ce- and Yb-Doped TAGS-85 Materials with Enhanced Thermoelectric Figure of Merit[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**(3): 441-447.
- [40] Levin E M, Bud'ko S L, Schmidt-Rohr K. Enhancement of thermopower of TAGS-85 high-performance thermoelectric material by doping with the rare earth Dy[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2012, **22**(13): 2766-2774.
- [41] Sadia Y, Ohaion-Raz T, Ben-Yehuda O, et al. Criteria for extending the operation periods of thermoelectric converters based on IV-VI compounds[J]. *J. Solid State Chem.*, 2016, **241**: 79-85.
- [42] Gelbstein Y, Davidow J, Girard S N, et al. Controlling metallurgical phase separation reactions of the $\text{Ge}_{0.87}\text{Pb}_{0.13}\text{Te}$ alloy for high thermoelectric performance[J]. *Adv. Energy Mater.*, 2013, **3**(6): 815-820.
- [43] WU D, ZHAO L D, HAO S, et al. Origin of the high performance in GeTe-based thermoelectric materials upon Bi_2Te_3 doping[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**(32): 11412-11419.
- [44] Samanta M, Roychowdhury S, Ghatak J, et al. Ultrahigh average thermoelectric figure of merit, low lattice thermal conductivity and enhanced microhardness in nanostructured $(\text{GeTe})_x(\text{AgSbSe}_2)_{100-x}$ [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, **23**(31): 7438-7443.
- [45] Srinivasan B, Gautier R, Gucci F, et al. Impact of coinage metal insertion on the thermoelectric properties of GeTe solid-state solutions[J]. *J. Phys. Chem. C*, 2017, **122**(1): 227-235.
- [46] WU L, LI X, WANG S, et al. Resonant level-induced high thermoelectric response in indium-doped GeTe[J]. *NPG Asia Materials*, 2017, **9**(1): e343-e343.
- [47] DONG J, SUN F H, TANG H, et al. Medium-temperature thermoelectric GeTe: vacancy suppression and band structure engineering leading to high performance[J]. *Energy Environ. Sci.*, 2019, **12**(4): 1396-1403.
- [48] Guttman G M, Gertner R, Samuha S, et al. Thermoelectric and mechanical properties of Ag and Cu doped $(\text{GeTe})_{0.96}(\text{Bi}_2\text{Te}_3)_{0.04}$ [J]. *MRS Communications*, 2018, **8**(3): 1292-1299.
- [49] Kumar A, Vermeulen P A, Kooi B J, et al. Phase transitions of thermoelectric TAGS-85[J]. *Inorg. Chem.*, 2017, **56**(24): 15091-15100.
- [50] Kim H S, Madavali B, Hong S J, et al. Effect of milling time on the microstructure and thermoelectric properties of P-type TAGS-90 alloys by HEM and SPS[J]. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2016, **13**(2): 239-244.
- [51] Aswal D K, Basu R, Singh A. Key issues in development of thermoelectric power generators: high figure-of-merit materials and their highly conducting interfaces with metallic interconnects[J]. *Energy Convers. Manage.*, 2016, **114**: 50-67.
- [52] Cook B A, Chan T E, Dezsai G, et al. High-performance three-stage cascade thermoelectric devices with 20% efficiency[J]. *J. Electron. Mater.*, 2015, **44**(6): 1936-1942.
- [53] LI J, WU H, WU D, et al. Extremely low thermal conductivity in thermoelectric $\text{Ge}_{0.55}\text{Pb}_{0.45}\text{Te}$ solid solutions via Se substitution[J]. *Chem. Mater.*, 2016, **28**(17): 6367-6373.
- [54] Singh A, Bhattacharya S, Thinakaran C, et al. Development of low resistance electrical contacts for thermoelectric devices based on n-type PbTe and p-type TAGS-85 $((\text{AgSbTe}_2)_{0.15}(\text{GeTe})_{0.85})$ [J]. *J. Phys. D*, 2009, **42**(1): 015502.
- [55] Levin E M, Kramer M J, Schmidt-Rohr K. Local composition and carrier

- concentration in $\text{Pb}_{0.7}\text{Ge}_{0.3}\text{Te}$ and $\text{Pb}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}\text{Te}$ alloys from ^{125}Te NMR and microscopy[J]. *J. Phys. Chem. Solids*, 2014, **75**(11): 1269-1276.
- [56] Chua E K, SHI L P, ZHAO R, et al. Low resistance, high dynamic range reconfigurable phase change switch for radio frequency applications[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 2010, **97**(18): 183506.
- [57] Borodulin P, El-Hinnawy N, Graninger A L, et al. Operation of a latching, low-loss, wideband microwave phase-change switch below 1 K[J]. *J. Low Temp. Phys.*, 2018, **194**(3-4): 273-284.
- [58] King M R, El-Hinnawy N, Salmon M, et al. Morphological analysis of GeTe in inline phase change switches[J]. *J. Appl. Phys.*, 2015, **118**(9): 094501.
- [59] Shim Y, Hummel G, Rais-Zadeh M, RF switches using phase change materials[C]//*International Conference on Micro Electro Mechanical Systems*, 2013: 237-240.
- [60] SUN X, Thelander E, Gerlach J W, et al. Crystallization kinetics of GeTe phase-change thin films grown by pulsed laser deposition[J]. *J. Phys. D*, 2015, **48**(29): 295304.
- [61] Kooi B J, Momand J. High resolution imaging of chalcogenide superlattices for data storage applications: progress and prospects[J]. *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, 2019, **13**(4): 1800562.
- [62] Navarro G, Sousa V, Persico A, et al. Material engineering of $\text{Ge}_x\text{Te}_{100-x}$ compounds to improve phase-change memory performances[J]. *Solid-State Electronics*, 2013, **89**: 93-100.
- [63] REN K, ZHU M, SONG W, et al. Electrical switching properties and structural characteristics of GeSe-GeTe films[J]. *Nanoscale*, 2019, **11**(4): 1595-1603.
- [64] 宋笠. 镍铁掺杂的 GeTe 基磁性相变材料模拟计算研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2015.
- SONG Li. Simulation of Ni and Fe doped GeTe-based magnetic phase change material[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2015.
- [65] Liebmann M, Rinaldi C, Di Sante D, et al. Giant Rashba-Type Spin Splitting in Ferroelectric GeTe(111)[J]. *Adv. Mater.*, 2016, **28**(3): 560-565.
- [66] CHEN W Q, Lim S T, Sim C H, et al. Optical, magnetic, and transport behaviors of $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ferromagnetic semiconductors grown by molecular-beam epitaxy[J]. *J. Appl. Phys.*, 2008, **104**(6): 063912.
- [67] Vadkhiya L, Arora G, Rathor A, et al. Electron momentum density and band structure calculations of α - and β -GeTe[J]. *Radiat. Phys. Chem.*, 2011, **80**(12): 1316-1322.
- [68] Bahl S K, Chopra K L. Amorphous versus crystalline GeTe films III. electrical properties and band structure[J]. *J. Appl. Phys.*, 1970, **41**(5): 2196-2212.
- [69] Edwards A, Pineda A, Schultz P, et al. Electronic structure of intrinsic defects in crystalline germanium telluride[J]. *Phys. Rev. B*, 2006, **73**(4): 045210.
- [70] Manser J S, Christians J A, Kamat P V. Intriguing Optoelectronic Properties of Metal Halide Perovskites[J]. *Chem. Rev.*, 2016, **116**(21): 12956-13008.
- [71] Kotsalas I P, Papadimitriou D, Raptis C, et al. Raman study of photostructural changes in amorphous $\text{Ge}_x\text{Sb}_{0.4-x}\text{S}_{0.6}$ [J]. *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, **226**(1-2): 85-91.
- [72] LONG M, WANG P, FANG H, et al. Progress, challenges, and opportunities for 2D material based photodetectors[J]. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, **29**(19): 1803807.
- [73] Kufer D, Nikitskiy I, Lasanta T, et al. Hybrid 2D-0D MoS_2 -PbS Quantum Dot Photodetectors[J]. *Adv. Mater.*, 2015, **27**(1): 176-180.
- [74] ZHANG W, CHIU M-H, CHEN C H, et al. Role of metal contacts in high-performance phototransistors based on WSe_2 monolayers[J]. *ACS Nano*, 2014, **8**(8): 8653-8661.
- [75] Island J O, Blanter S I, Buscema M, et al. Gate controlled photocurrent generation mechanisms in high-gain In_2Se_3 phototransistors[J]. *Nano Lett.*, 2015, **15**(12): 7853-7858.
- [76] FENG W, WU J B, LI X, et al. Ultrahigh photo-responsivity and detectivity in multilayer InSe nanosheets phototransistors with broadband response[J]. *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**(27): 7022-7028.