

Оптические свойства фазопеременных материалов системы германий–сурьма–теллур составов $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ и $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ в дальнем инфракрасном диапазоне

© В.А. Рыжов¹, Б.Т. Мелех¹, Л.П. Казакова^{1,2}

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

² Государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: v.ryzhov@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 26 февраля 2021 г.

В окончательной редакции 1 марта 2021 г.

Принята к публикации 1 марта 2021 г.

Инфракрасные спектры поглощения халькогенидных сплавов системы GST составов $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ и $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ в аморфном и кристаллическом состояниях были измерены и проанализированы в области волновых чисел $20\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ($0.6\text{--}12\text{ ТГц}$) при комнатной температуре. Поглощение на этих частотах обусловлено проявлением коррелированных крутильных колебаний структурных единиц аморфного сплава и фоновыми модами кристалла. Идентификация полос поглощения и выявленные различия в инфракрасных спектрах позволяют более уверенно представить возможный молекулярный механизм обратимых аморфно-кристаллических превращений в изученных фазопеременных материалах.

Ключевые слова: халькогенидная система германий–сурьма–теллур (GST), GST124, низкочастотные инфракрасные спектры, фононы и бозе-пик, ориентационный фазовый переход.

DOI: 10.21883/FTP.2021.07.51013.9639

1. Введение

Фазопеременные материалы (ФМ) на основе халькогенидных сплавов имеют большое технологическое значение из-за их способности к быстрому и обратимому переходу из аморфной фазы в кристаллическую [1]. Это свойство, сопровождаемое сильным оптическим и электронным контрастом между фазами, используется в перезаписываемых оптических и электронных носителях энергонезависимой памяти.

Тройные халькогенидные сплавы системы германий–сурьма–теллур (GST) являются наиболее востребованными из материалов со свойствами фазовой памяти, особенно GST составов $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ (GST124) и $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ (GST225), которые применяются при изготовлении оптических перезаписываемых дисков (CD, DVD) и оперативных запоминающих устройств (ОЗУ) [2,3].

Однако, несмотря на значительный технологический интерес, многие фундаментальные проблемы системы GST остаются недостаточно изученными. Данные о структурных свойствах материалов и самом механизме фазового перехода, полученные при анализе тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (метод EXAFS), рентгеновской дифракции (XRD), фотоэлектронной (ESCA) и рамановской спектроскопии, а также теоретического моделирования методом молекулярной динамики (MD), продолжают накапливаться и активно обсуждаться [4–7].

В предложенных моделях обсуждаются конкретные или косвенные предположения о микроскопической

структуре в целом или о распределении и энергетических барьерах составляющих структурных единиц GST. Так, метод EXAFS показал, что локальная структура GST (деформированная решетка *fcc*, гранецентрированная кубическая решетка) при аморфизации действительно изменяется. Среднее значение координации атома Ge уменьшается с 6-кратной в кристалле до 4-кратной в аморфном GST. Отсюда, опираясь на данные рамановского (комбинационного) рассеяния (КР), можно сделать вывод, что структурный переход в GST связан с локальным окружением атома Ge, происходит переключение из октаэдрического окружения в кристаллическом состоянии с 6 ближайшими соседями и связывающими углами $\sim 90^\circ$ в тетраэдрическое окружение с 4 ближайшими соседями и связывающими углами $\sim 109^\circ$ [4]. Эта картина противоречит интерпретации других данных EXAFS [5,6], из которых следует, что при фазовом переходе атом Ge остается в октаэдрической симметрии. В то же время моделирование методом молекулярной динамики аморфного GST показывает [7,8], что атом Ge действительно имеет 4-кратную координацию, но только треть атомов Ge находится в тетраэдрическом окружении, тогда как большинство атомов Ge и все атомы Te и Sb имеют дефектное октаэдрическое окружение. В КР-спектре тетраэдрическая структура должна проявляться на волновых числах $> 190\text{ см}^{-1}$, тогда как основные пики при 120 и 165 см^{-1} следует отнести к проявлению колебаний атомов в дефектных октаэдрах [9]. Итак, имеется расчет, но до сих пор не представлены экспериментальные доказательства идентификации тетраэдрического Ge в аморфном GST. Драматические

различия в физических свойствах между аморфной и кристаллической системами GST объясняются не только изменением геометрии (координации) окружения, но и изменением характера химической связи: ковалентная в аморфной и резонансная в кристаллической фазе [10]. Рассматривается также роль высокой концентрации дефектов [11] и искажений Пайерлса в октаэдрической среде атомов Ge [12].

Интересно, что по сравнению с представленными выше современными методами исследования локальной атомной структуры и взаимодействий в GST инфракрасная (ИК) спектроскопия используется реже. Насколько мы знаем, опубликовано всего две работы [13,14] с ИК спектрами поглощения материалов системы GST на тех же частотах, что и КР-спектры, на которые в основном опираются заключения о молекулярном механизме фазового перехода в этой системе [15].

Привлечение ИК спектроскопии, имеющей большой опыт в интерпретации колебательных спектров кристаллических и аморфных веществ (в том числе халькогенидов) [16], в рамках данных исследований было бы совершенно естественным, как для определения структуры ближнего порядка, так и для изучения динамики отдельных структурных единиц и их взаимосвязи. В наибольшей степени это относится к низким частотам ИК диапазона, где проявляется многофононное поглощение в группах ближнего порядка, а также решеточное поглощение в кристалле и поглощение, индуцированное беспорядком в аморфной среде [17]. Использование низкочастотного (терагерцового) диапазона ($20\text{--}250\text{ см}^{-1}$) позволяет помимо традиционных в ИК спектроскопии задач непосредственно анализировать молекулярную динамику, взаимодействия и получать информацию о слабых возмущениях, которые имеют место в среде, подверженной внешнему воздействию. Изменение молекулярной подвижности связывают с проявляющимися в терагерцовом диапазоне низкоэнергетическими возбуждениями типа малоуглового крутильно-колебательного движения молекул [18], коррелированного (связанного) вращательного движения структурных единиц („бозе-пик“ в рамановских спектрах) [19,20] и с переориентационными процессами, представляющими уже релаксационные явления [21].

До недавнего времени об оптических свойствах системы GST было известно только то, что эти материалы имеют высокую прозрачность в диапазоне от электронного края поглощения до многофононного края вблизи 30 мкм . При этом отмечалось [22], что спектры оптического пропускания сплавов GST с разным составом аморфного и кристаллического состояния резко различаются. Для аморфных пленок только частотно-независимый член в формуле Друде необходим для правильного описания их спектров пропускания. Для образцов гексагональных и гранцентрированных кубических структур спектры пропускания показывают металлическое и полуметаллическое поведение соответственно. Было также установлено, что основные изменения оптических констант происходят именно в дальнем ИК

диапазоне. То, что дальняя ИК спектроскопия представляется удобным экспериментальным методом для непосредственного изучения структуры и динамики систем GST, показали результаты сравнительного исследования и анализ инфракрасных спектров четырех различных ФМ системы GST в аморфном и кристаллическом состояниях [21]. В спектрах аморфных соединений наблюдали динамические особенности, соответствующие колебаниям, которые могут рассматриваться как предшествующие фононов вследствие ближнего порядка. В спектрах кристаллической фазы такую фононную моду наблюдали при $\sim 80\text{ см}^{-1}$ (2.5 ТГц) на фоне вклада свободных носителей заряда в области $10\text{--}80\text{ см}^{-1}$. Обнаружению, но не идентификации других ИК-активных фононов в спектрах систем GST, посвящена работа [22]. В ней по изменению положения фононных пиков поглощения, отнесенных авторами к колебаниям атомов Ge и Te в октаэдрических и тетраэдрических структурах GST, делается вывод о том, что наблюдаемый контраст оптических свойств материалов с фазовой памятью обусловлен различающимися типами связывания и различным атомным расположением в аморфном и кристаллическом состояниях.

Комбинация низкочастотной инфракрасной и рамановской спектроскопии использовалась в работе [14] для исследования колебательных мод и поведения свободных носителей заряда в аморфных и кристаллических сплавах GST, эпитаксиально выращенных на кремнии.

В спектрах GST225 и GST326 установлены фононные моды A_{1g} , E_g , A_u , T_u и бозе-пик в области $30\text{--}80\text{ см}^{-1}$. Тот факт, что эти колебания представлены широкими полосами поглощения/рассеяния, свидетельствует о нарушении вследствие присутствия вакансий и дефектов в сплавах правил отбора и смешанной (в смысле ИК- и КР-активности) природе наблюдаемых фононных мод. Авторы отмечают, что интервал $30\text{--}150\text{ см}^{-1}$, в котором проявляются фононные колебания, чувствителен к трансформации решетки при фазовом переходе; область проявления свободных носителей лежит не выше 150 см^{-1} , их делокализация при переходе ведет к экранированию фононов.

В недавней работе [23] был расширен анализ ИК спектров системы GST, выполненный в работах [22,24] для дальнего ИК диапазона (от 20 см^{-1}). Эти измерения на аморфных сплавах составов GST124 и GST225 позволили выявить в их спектрах пропускания ИК-активные фононы. Отметим, что спектры аморфных образцов, как и ранее кристаллических в [13,14], были получены на тонких слоях (толщины $500\text{--}1000\text{ нм}$) с невысоким разрешением ($\Delta\nu \approx 4\text{ см}^{-1}$) и представляют собой широкие наложенные друг на друга малоконтрастные полосы, с максимумами в рамановских спектрах при волновых числах $210\text{--}230\text{ см}^{-1}$ (мода $\nu_3(F_2)$), $110\text{--}160\text{ см}^{-1}$ (мода $\nu_1(A_1)$), $60\text{--}85\text{ см}^{-1}$ (моды $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$) и $30\text{--}40\text{ см}^{-1}$ (бозе-пик) [15]. Исходя из интенсивностей фононных мод, свидетельствующих о большом эффективном заряде Борна исследованных GST, авторы заключают, что при кристаллизации должно происходить усиление резонансного связывания в ФМ.

Целями данной работы являлись получение ИК спектров пропускания в области $20\text{--}400\text{ см}^{-1}$ ($0.6\text{--}12\text{ ТГц}$) двух сплавов системы GST, содержащих 15 и 14 ат% германия, 15 и 29 ат% сурьмы, 70 и 57 ат% теллура ($\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ соответственно), в аморфном и кристаллическом состояниях, анализ спектров на основе расчета, опубликованных данных, а также нахождение связи между параметрами низкочастотных ИК спектров и молекулярными характеристиками этих ФМ. Результаты интерпретировали в терминах решеточных колебаний (фононов) в кристаллическом и крутильно-колебательной динамики ближнего и среднего порядка в аморфном состоянии сплава. Выполненная интерпретация полос поглощения и выявленные различия в спектрах позволяют более уверенно представить возможный молекулярный механизм обратимых аморфно-кристаллических превращений в изученных материалах.

2. Образцы и методика эксперимента

Образцы $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ и $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ были приготовлены с использованием исходных материалов (Ge, Se, Sb, Te) марки ОСЧ методом закалки в расплаве. Материалы были взвешены в соответствии с их атомным содержанием и герметизированы в откачанных запаянных кварцевых ампулах (остаточное давление $\sim 10^{-3}$ Па). Синтез происходил при температуре $850\text{--}950^\circ\text{C}$ в течение $5\text{--}6$ ч при скорости нагрева $3\text{--}4^\circ\text{C}/\text{мин}$. В процессе синтеза для гомогенизации расплава осуществляли его многократное перемешивание. Охлаждение расплавов проводили в режиме быстрой закалки в жидком азоте для обеспечения аморфизации сплава. Особенность синтеза $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ состояла в том, что он проводился в откачанных запаянных кварцевых ампулах с удлиненным конусным концом [25]. Это позволило оценить стеклообразующую способность расплава по величине диаметра сечения конуса. Стеклообразное состояние идентифицировали по характерному раковистому излому, отсутствию линий на дебаеграммах и повышенной по сравнению с кристаллическим состоянием величиной удельного электрического сопротивления. Охлаждение расплава $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ проводили также в режиме закалки на воздухе при охлаждении со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{ч}$. Рентгенофазовый анализ показал, что основная фаза в них одинакова и дифрактометрически близка к $\text{Ge}_{0.95}\text{Sb}_{2.01}\text{Te}_4$ с параметрами гексагональной ячейки: $a = 4.23$, $c = 41.1$ Å. В закаленном образце возможна примесь эвтектики (Sb, Te) $_{\beta}$.

Чтобы получить кристаллические образцы в случае $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$, его объемные образцы были отожжены в инертной атмосфере в течение 120 мин при температуре, превышающей на $\sim 20^\circ$ температуру перехода в фазу *fcc*. Точка перехода определялась методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Природа приготовленных образцов подтверждалась рентгенограммами, полученными на дифрактометре

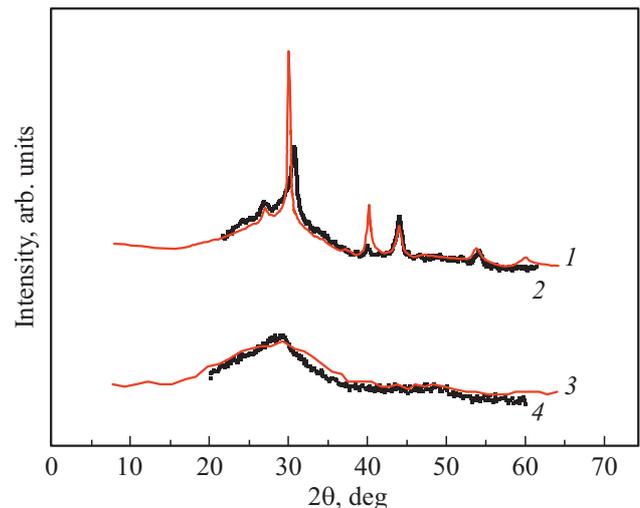


Рис. 1. Рентгеновские спектры сплавов $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ (1, 3) и $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ (2, 4). (3, 4) — сплавы, закаленные в жидком азоте, (1, 2) — сплавы, термически отожженные при 200°C .

Rigaku-D/MAX с $\text{CuK}\alpha$ -излучением (длина волны $\lambda = 0.15406$ нм). На рис. 1 представлены рентгенограммы быстро охлажденных и термически отожженных при 200°C сплавов. Рентгенограмма быстро закаленных образцов показывает аморфную природу сплава, поскольку на ней нет каких-либо заметных пиков, в то время как рентгенограмма образцов после отжига показывает их поликристаллическую природу.

Полученные таким образом сплавы измельчали до порошковой формы для анализа. ИК спектры пропускания в области $150\text{--}400\text{ см}^{-1}$ были зарегистрированы на спектрометре FIS-21 фирмы „Hitachi“. Регистрация спектров в области $20\text{--}200\text{ см}^{-1}$ проводилась на спектрометре, разработанном в ЛГУ и модернизированном с помощью приемника ОАП-7, и новой системы фильтрации в ФТИ. Разрешение при отношении сигнала к шуму ~ 100 составляло $1\text{--}2\text{ см}^{-1}$. Точность определения максимума полос пропускания была $2\text{--}3\text{ см}^{-1}$. Измерения выполнены с использованием метода полиэтиленовых таблеток. Аморфные и поликристаллические образцы тщательно измельчали до среднего размера частиц $10\text{--}15\text{ мкм}$ в сухом аргоне, чтобы исключить поверхностное окисление. Таблетки были изготовлены путем смешивания 2 мг образца с 200 мг полиэтилена спектроскопического качества. Смесь уплотнялась гидравлическим прессом ($10\text{ т}/\text{см}^2$) в течение 5 мин в вакууме. Все спектры были сняты при комнатной температуре. Спектр поглощения полиэтилена из них вычитался при регистрации автоматически.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены низкочастотные ИК спектры пропускания поликристаллических и аморфных

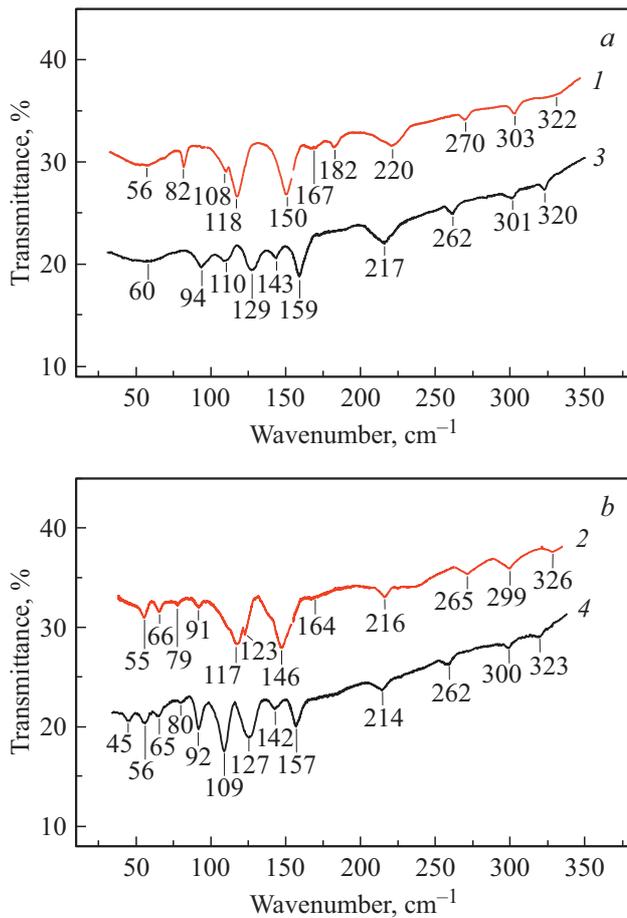


Рис. 2. ИК спектры пропускания сплавов системы GST в аморфном (a) и кристаллическом (b) состояниях. 1, 2 — $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$; 3, 4 — $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$. Приведено точное положение полос в см^{-1} .

GST составов $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ в диапазоне $20\text{--}400\text{ см}^{-1}$. В интервале волновых чисел от 20 до 350 см^{-1} они представляют собой бесструктурное плато, на фоне которого можно выделить несколько пиков перекрывающихся полос поглощения. Наиболее интенсивные из них в спектрах кристаллических сплавов $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ и $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ лежат при $55, 66, 79, 91, 117, 124, 146, 164\text{ см}^{-1}$ и $45, 56, 65, 80, 92, 109, 127, 142$ и 157 см^{-1} соответственно. В спектрах же сплавов в аморфном состоянии эти полосы незначительно (на $2\text{--}3\text{ см}^{-1}$) смещены к высоким частотам и перераспределены по интенсивности. Особенно это заметно в области $< 80\text{ см}^{-1}$, где вместо полос кристаллической решетки в спектрах аморфных сплавов присутствует одна аномально широкая полоса с максимумом при $\sim 60\text{ см}^{-1}$.

Идентификация полос в полученных спектрах проводилась на основании расчета, в котором сплав GST рассматривался как пространственно трехмерный неорганический полимер. Его состав был выражен в виде двух ковалентно построенных структурных единиц областей

ближнего порядка — тетраэдров GeTe_4 и тригональных пирамид Sb_2Te_3 . Тесная связь между колебательными спектрами простых молекул и спектрами твердых тел, содержащих те же или аналогичные структурные группы, оправдывает такой подход [26].

Кристаллизующиеся в симметрии T_d 5-атомная тетраэдральная „молекула“ GeTe_4 имеет 15 активных ИК и КР-мод подвижности, включая 3 чисто вращательные и 3 трансляционные моды. Из них активными в ИК поглощении будут две акустические моды симметрии A_{1u}, E_u и 4 оптические $2A_{1u}, 2E_u$. В записи для центра зоны Бриллюэна полное представление выражается как $\Gamma = A_1 + E + F_1 + 3F_2$, где моды $A_1(\nu_1), E(\nu_2)$ соответствуют внутримолекулярным валентным и деформационным колебательным модам A_u и E_u , а моды F_1, F_2 — внешним, вращательной (либрационной) моде $F_1(\nu R)$ и трансляционной моде $F_2(\nu T)$. Моды $A_1 + E + 2F_2$, обозначаемые обычно как ν_1, ν_2, ν_3 и ν_4 , соответственно являются внутренними модами тетраэдров GeTe_4 сплавов GST.

Моды, предсказываемые теорией групп для тетраэдрической симметрии и рассчитанные на ее основе волновые числа фононов в точке Γ (T_d), приведены в табл. 1. Они, как показано в табл. 1, хорошо согласуются с полосами в спектре GeI_4 [28,29], который по массовому соотношению близок к GeTe_4 . Также видно, что из-за нарушения правил отбора в ИК спектрах тетраэдрических молекул типа GeX_4 проявляются, кроме ИК-активных мод ν_3 и ν_4 , все предсказываемые фундаментальные моды, подтверждая, что структура кристаллического GST сплава является только „rock salt like“ [2].

Молекула SbTe_3 кристаллизуется в структуре с симметрией $C3v$. В элементарной ячейке 4 атома, и, следовательно, SbTe_3 имеет 12 фононных мод, включая внешние R - и T -моды для каждого волнового вектора K . Теоретико-групповой анализ дает для $K = 0$ следующее полное представление: $\Gamma(C3v) = 2A_{1g} + 2A_{1u} + 2E_g + 2E_u$, которое включает акустические, ИК- и КР-активные оптические моды:

Таблица 1. Частоты нормальных колебаний тетраэдров GeI_4 и GeTe_4 в фононных спектрах сплавов GST составов $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$

Соединение	Частоты нормальных колебаний, см^{-1} *					
	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_2 (E)$	$\nu_3 (F_2)$	$\nu_4 (F_2)$	$\nu R (F_1)$	$\nu T (F_2)$
GeI_4	159	60	264	80	56 [19]	—
GeTe_4	125	87	209	78	60	55
$\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ **	127	92	214	80	65	60
$\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ ***	117	91	216	79	66	55

Примечание. * ν_1 и ν_3 — валентные моды для симметричных и антисимметричных колебаний; ν_2 и ν_4 — деформационные моды симметричных и антисимметричных колебаний; νR и νT — внешние моды свободного вращения и трансляции. ** Данные работы [27]. *** Данные настоящей работы.

Таблица 2. Частоты нормальных колебаний пирамид SbI_3 и SbTe_3 в фоннных спектрах сплавов GST составов $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{28}\text{Te}_{56}$

Соединение	Частоты нормальных колебаний, см^{-1} *							
	$\nu_1 (A_1)$	$\nu_2 (E)$	$\nu_3 (F_2)$	$\nu_4 (F_2)$	$\nu R (F_1)$	$\nu T (F_2)$	ν_3/ν_1	ν_4/ν_2
SbI_3	177	89	147	71	67.5	45.5	0.83	0.80
SbTe_3	164	122	145	106	53	46	0.88	0.86
$\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ **	157	127	142	109	56	45	0.90	0.87
$\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{28}\text{Te}_{56}$ ***	164	123	146	96	55	44	0.89	0.75

Примечания. *, **, *** — см. табл. 1.

Таблица 3. Частоты нормальных колебаний GeTe_4 и SbTe_3 в фоннных спектрах сплава GST составов $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$

Образец	Частоты нормальных колебаний, см^{-1} *									
	$\nu_1 (A_1)$		$\nu_2 (E)$		$\nu_3 (F_2)$		$\nu_4 (F_2)$		$\nu R (F_1)$	
	GeTe_4	SbTe_3	GeTe_4	SbTe_3	GeTe_4	SbTe_3	GeTe_4	SbTe_3	GeTe_4	SbTe_3
GeTe_4 [15]	125		87		209		78		60	
SbTe_3 [16]		164		122		145		106		53
$\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ **	127	157	92	127	214	142	80	109	65	56
$\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ ***	117	164	91	123	216	146	79	96	66	55

Примечание. *, **, *** — см. табл. 1 и 2.

$\Gamma_{ac} = A_{1u} + E_u$, $\Gamma_{\text{Raman}} = 2A_{1g} + 2E_g$ и $\Gamma_{\text{IR}} = A_{1u} + E_u$, где A_{1u} соответствует чистому вращению (обозначаемому здесь как νR), а E_u — чистой трансляции (обозначенной здесь как νT). Следуя принятым спектроскопическим обозначениям, валентные моды мы обозначили как ν_1 и ν_3 для полностью симметричных и антисимметричных (двукратно вырожденных) колебаний соответственно. Аналогично, моды деформационные обозначены как $\nu_2(A_1)$ и $\nu_4(E)$. Отметим, что все эти четыре колебания являются как ИК-, так и КР-активными.

Моды, предсказываемые теорией групп для пирамидальной симметрии и рассчитанные на ее основе частоты фононов в точке $\Gamma(C3v)$, приведены в табл. 2. Они, как показано в табл. 2, хорошо согласуются с положением полос в спектре SbI_3 [30], что позволяет уверенно провести идентификацию фоннных частот и для SbTe_3 . Приведенная в табл. 2 интерпретация дополнительно подтверждается при сравнении соотношения между экспериментальными частотами валентных (ν_3/ν_1) и деформационных (ν_4/ν_2) мод для SbI_3 с аналогичными значениями, полученными при расчете фоннных мод для SbTe_3 . Видно, что эти отношения частот (ν_3/ν_1), (ν_4/ν_2) практически одинаковы для SbI_3 и SbTe_3 .

Полное отнесение полос в низкочастотных ИК спектрах системы GST, основанное на расчете нормальных колебаний тетраэдров GeTe_4 и пирамид SbTe_3 , входящих в состав сплавов $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$, представлено в табл. 3.

Расчетное описание ИК полос в спектрах кристаллических составов $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$, приведенное в табл. 3, качественно сопоставимо с идентификацией полос в КР-спектрах материалов GST, известной из литературы [31,32]. Так, наиболее интенсивные полосы в КР-спектрах при 127 и 157 см^{-1} в кубическом $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ (GST225) были связаны с валентными модами тетраэдров GeTe_4 и пирамид SbTe_3 соответственно. Выполненный в исследовании теоретический расчет при этом уточняет, что в полосу с максимумом при 127 см^{-1} (колебание $\nu_1(A_1)$ GeTe_4) также дает вклад мода $\nu_2(E_u)$ SbTe_3 . Интервал 85–115 см^{-1} в ИК спектрах изученных сплавов сформирован по крайней мере двумя перекрывающимися менее интенсивными полосами при ~ 90 и 100 см^{-1} , которые, согласно расчету, были отнесены к деформационным модам $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F_2)$ GeTe_4 и SbTe_3 соответственно. Примерно такие же по интенсивности как минимум четыре пика при ~ 215 , 265, 300 и 325 см^{-1} можно различить в высокочастотном диапазоне ИК спектров изученных сплавов (см. рис. 2). Первый из них, при ~ 215 см^{-1} , по-видимому, можно отнести к моде $\nu_3(F_2)$ — асимметричному колебанию растяжения тетраэдра GeTe_4 . Аналогичная идентификация этого пика в КР-спектре кристаллического GeTe (изоструктурного $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$) предложена в [33]. Полосы при ~ 265 и 325 см^{-1} , вполне вероятно, являются следствием так называемого двухфононного поглощения, возникающего в результате одновременного возбуждения двух основных мод валентных колебаний $2\nu_1(A_1)$ GeTe_4 (при 127 см^{-1})

и $2\nu_1(A_1)$ SbTe_3 (при 157 см^{-1}) соответственно. Полоса поглощения вблизи 300 см^{-1} может быть отнесена к колебанию Ge–Ge этаноподобного кластера [34]. Полосы с максимумами при 92 и 142 см^{-1} , которые здесь были отнесены к модам $\nu_2(E)$ и $\nu_3(E)$ GeTe_4 и SbTe_3 соответственно, в ИК спектре $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ — соединения с повышенным содержанием теллура — могут также иметь вклад от фрагментов, состоящих только из атомов теллура [35].

Предложенная идентификация полос в ИК спектрах изученных поликристаллических сплавов может быть использована для идентификации полос в спектрах тех же сплавов в аморфном (стеклообразном) состоянии. Это возможно потому, что спектры сплавов кристаллического и аморфного состояний (как это видно из сравнения рис. 2, *a, c* и 2, *b, d*), не сильно отличаются друг от друга, особенно при $\nu > 100\text{ см}^{-1}$, где проявляются внутримолекулярные моды структурных единиц, за исключением незначительного красного смещения и изменения формы полос в ИК спектре кристаллических образцов¹.

Как правило, кристаллическая фаза более упорядочена, чем аморфная, но отмеченное подобие спектров показывает необычное сходство аморфной и кристаллической структур ближнего порядка в исследованных системах GST и приводит к предположению о схожей степени топологического „беспорядка“ между этими двумя состояниями. Иными словами, локальная архитектура строительных блоков (тетраэдров и пирамид) системы GST остается в основном неизменной при фазовом переходе из кристаллической в аморфную фазу.

В то же время анализ рис. 2 хорошо показывает, что фазовый переход приводит к радикальным изменениям в ИК спектрах исследованных GST в области $< 70\text{ см}^{-1}$, где проявляются колебания кристаллической решетки, связанные с внешними степенями свободы структурных единиц кристалла.

Согласно расчетам и идентификации пиков поглощения (пропускания) при 65 , 56 , 45 см^{-1} в спектре кристаллического $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и при 65 , 56 , 45 см^{-1} в спектре кристаллического $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ — это моды $\nu R(F_1)$, $\nu T(F_2)$ и $\nu T(E)$, обусловленные проявлением крутильных колебаний (либраций) и трансляций тетраэдров и пирамид на межмолекулярных связях.

ИК спектры аморфных сплавов $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ на этих частотах содержат только одну аномально широкую полосу с максимумом при

¹ Появление новой полосы при $\sim 90\text{ см}^{-1}$ в КР-спектре кристаллического GST225, которую связывают со смещением моды $\nu_1(A_1)$ GeTe_4 (125 см^{-1}) при изменении тетраэдрической координации атома Ge на октаэдрическую (и с основным механизмом фазового перехода [26]), на самом деле может отражать лишь рост интенсивности полосы деформационного колебания связи Ge–Te при 92 см^{-1} (мода $\nu_2(E)$) и ее сдвиг на 2 см^{-1} при кристаллизации. Такие же небольшие низкочастотные смещения испытывают, как уже отмечалось, и другие „внутримолекулярные“ моды: $A_1(\text{Ge–Te})$ $129 \rightarrow 127\text{ см}^{-1}$; $A_1(\text{Sb–Te})$ $158 \rightarrow 157\text{ см}^{-1}$; $E(\text{Sb–Te})$ $127 \rightarrow 125\text{ см}^{-1}$; $F_2(\text{Ge–Te})$ $220\text{–}217\text{ см}^{-1}$ в спектрах изученных аморфных сплавов.

$\sim 60\text{ см}^{-1}$, которую можно уверенно отнести к известной полосе, присутствующей в низкочастотных ИК [36] и КР-спектрах [14,15,37] аморфных твердых веществ, называемой бозе-пиком.

Появление бозе-пика в ИК и КР-спектрах аморфных твердых веществ на частотах спектра кристаллической решетки связывают с нарушением правил отбора и ростом плотности колебательных состояний при аморфизации [38]. Система связанных гармонических осцилляторов (фононы типа $\nu T(F_2, E)$ и $\nu R(F_1)$) с потерей дальнего порядка становится системой разориентированных ангармонических осцилляторов, сохраняющих лишь ограниченную коррелированность крутильно-колебательного движения, т.е. средний порядок на масштабах $10\text{–}30\text{ \AA}$ [37]. Отнесение бозе-пика к проявлению этого кооперативного крутильно-колебательного движения (либрации) нескольких молекулярных групп обсуждается в работах [19,39].

Таким образом, в то время как в ИК спектрах поликристаллических и аморфных материалов GST в диапазоне, где проявляются *внутримолекулярные* моды структурных единиц $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$, практически отсутствуют данные о контрасте локальных структур между фазами, наличие бозе-пика на частотах *межмолекулярных* мод прямо указывает на существование в аморфных сплавах среднего порядка, подобного кристаллическому без ориентационной упорядоченности.

Спектральные изменения, выявленные на низких (терагерцовых) частотах ИК спектра, позволяют предположить следующий сценарий фазового перехода в системах $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$. Локальные искажения, присущие „тетраэдрическим“ и „пирамидальным“ структурным единицам в этих аморфных сплавах, способствующие образованию связей Ge–Ge и Ge–Sb [40], а также коррелированные крутильные колебания (либрации) этих структур при заметной доле вакансий способствуют формированию среднего (цепеподобного) порядка в системе. Об этом свидетельствует наличие бозе-пика в ИК спектрах аморфных сплавов. Для осуществления перехода такой системы GST в метастабильное упорядоченное состояние не требуется разрыва химических связей и перестройки локальных структур, достаточно ослабления межмолекулярных взаимодействий и перерождения имеющихся блоков.

В сущности переход порядок–беспорядок в данном случае является релаксационным переходом по механизму быстрой β -релаксации Джохари–Гольдштейна [41]. Подобный переход реализуется с преодолением минимальных потенциальных барьеров и имеет наносекундное время релаксации.

4. Заключение

В настоящей работе ИК спектры пропускания поликристаллических и стеклообразных материалов системы

GST составов $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ были измерены в спектральном диапазоне $20\text{--}400\text{ см}^{-1}$ при комнатной температуре, а также проанализированы на основе теоретических расчетов и литературных данных.

Приведенную здесь идентификацию полос в полученных нами спектрах, естественно, можно рассматривать как предварительную, и альтернативные интерпретации могут быть предложены. Приведенная идентификация полос и выявленные различия в спектрах аморфных и кристаллических образцов позволяют предположить следующий вероятный молекулярный механизм обратимых аморфно-кристаллических превращений в изученных ФМ.

Согласно большинству существующих моделей, присутствие бозе-пика — признака наличия среднего порядка в структуре аморфного тела — в низкочастотных ИК и рамановских спектрах обусловлено корреляцией крутильно-колебательного движения (либрации) фрагментов этой структуры. Эти фрагменты структуры среднего порядка могут играть роль центров кристаллизации на наномасштабе, а их крутильно-колебательное движение может рассматриваться как предшествующее появлению фононов в кристалле.

В соответствии с этой моделью кристаллизация аморфной фазы осуществляется путем тепловой переориентации случайно ориентированных структурных фрагментов, обеспечивающей им энергетически выгодное положение и дальний порядок в системе. В этом случае кристаллизация GST не затрагивает всей ковалентной сети, но больше похожа на так называемую β -релаксацию, когда релаксируют только ее фрагменты. Этот процесс не требует больших атомных смещений и происходит быстро (вплоть до 10^{-12} с).

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T. Ohta, S.R. Ovshinsky. In: *Photo-induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, ed. by A.V. Kolobov (Berlin, Wiley-VCH, 2003) chap. 18.
- [2] A.V. Kolobov, J. Tominaga. *Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena* (Berlin, Springer Verlag, 2012).
- [3] C. Felix, F. Mocanu, K. Konstantinou, T.H. Lee, N. Bernstein, V. Volker, L. Deringer, G. Csányi, S.R. Elliott. *J. Phys. Chem. B*, **122** (38), 8998 (2018).
- [4] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga. *Nature Materials*, **3**, 703 (2004).
- [5] D.A. Baker, M.A. Paesler, G. Lucovsky, S.C. Agarwal, P.C. Taylor. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 255501 (2006).
- [6] S. Kahara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 201910 (2006).
- [7] S. Caravati, M. Bernasconi, T.D. Kühne, M. Krack, M. Parrinello. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 171906 (2007).
- [8] J. Akola, R.O. Jones. *Phys. Rev. B*, **76**, 235201 (2007).
- [9] R. Mazzarello, S. Caravati, S. Angioletti-Uberti, M. Bernasconi, M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.*, **104**, 085503 (2010).
- [10] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig. *Nature Materials*, **7** (8), 653 (2008).
- [11] M. Wuttig, D. Lusebrink, D. Wamwangi, W. Welnic, M. Gilleben, R. Dronskowski. *Nature Materials*, **6** (2), 122 (2007).
- [12] J.Y. Raty, V. Godlevsky, P. Ghosez, C. Bichara, J.P. Gaspard, J.R. Chelikowsky. *Phys. Rev. Lett.*, **85**, 1950 (2000).
- [13] K.V. Shportko, E.F. Venger. *Nanoscale Res. Lett.*, **10**, 33 (2015).
- [14] V. Bragaglia, K. Holldack, J.E. Boschker, F. Arciprete, E. Zallo, T. Flissikowski, R. Calarco. *Sci. Rep.*, **6**, 28560 (2016).
- [15] K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, G.A. Voyiatzis, A.V. Kolobov, M. Ribes, J.J. Tominaga. *J. Phys.: Condens. Matter*, **18**, 965 (2006).
- [16] K. Möller, W. Rothchild. *Far Infrared Spectroscopy* (N.Y., Wiley, 1971).
- [17] В.С. Либов, Т.С. Перова. Тр. ГОИ. Т. 81(215) (СПб., тип. ГОИ им. С.И. Вавилова, 1992) с. 3.
- [18] M.W. Evans, G.J. Evans, W.T. Coffey, P. Gricolini. *Molecular Dynamics and Theory of Band Spectra* (Wiley Interscience Publ., N.Y., 1982).
- [19] S.D. Bembek, B.B. Laird. *J. Chem. Phys.*, **114**, 2340 (2001).
- [20] T. Nakayama. *Rep. Progr. Phys.*, **65** (8), 1195 (2002).
- [21] P. Lunckerheimer, U. Schneider, R. Brand, A. Loidl. *Contemp. Phys.*, **41**, 15 (2000).
- [22] A. Mendoza-Galvan, J. Gonzalez-Hernandez. *J. Appl. Phys.*, **87**, 760 (2000).
- [23] C. Chen, P. Jost, H. Volker, M. Kaminski, M. Wirtsohn, U. Engelmann, K. Kruger, F. Schlich, C. Schlockermann, R.P. Lobo, M. Wuttig. *Phys. Rev. B*, **95**, 094111 (2017).
- [24] F. Kadlec, C. Kadlec, P. Kuzel. *Solid State Commun.*, **152** (10), 852 (2012).
- [25] V.B. Voloshinov, N. Gupta, L.A. Kulakova, V.S. Khorkin, B.T. Melekh, G.A. Knyazev. *J. Opt.*, **18**, 025402 (2016).
- [26] А. Фельц. *Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела* (М., Мир, 1986).
- [27] В.А. Рыжов, Б.Т. Мелех. *ФТП*, **52** (2), 221 (2018).
- [28] H. Stammreich, R. Forneris, Tavares Yara. *J. Chem. Phys.*, **25**, 12 (1956).
- [29] M.L. Delwaulle. *C.R. Acad. Sci.*, **238**, 84 (1954).
- [30] W.Z. Kiefer. *Naturforsch.*, **25a**, 1101 (1970).
- [31] P. Nemeč, V. Nazabal, A. Moreac, J. Gutwirth, L. Bene, M. Frumar. *Mater. Chem. Phys.*, **136**, 35 (2012).
- [32] S. Kozyukhin, M. Veres, H.P. Nguyen, A. Ingram, V. Kudoyarova. *Phys. Procedia*, **44**, 82 (2013).
- [33] M. Upadhyay, S. Murugavel, M. Anbarasu, T.R. Ravindran. *J. Appl. Phys.*, **110**, 083711 (2011).
- [34] J. Koblar, B. Arlin, G. Shau, D.V. Porezag, M.R. Pederson. *Phys. Rev. B*, **60**, R14985 (1999).
- [35] P. Grosse, W. Richter. In: *Landolt-Brnstein, Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, ed. by O. Madelung (Springer, Berlin, 1983) v. 17.
- [36] M. Naftaly, E.R. Miles. *J. Non-Cryst. Sol.*, **351**, 3341 (2005).
- [37] G.P. Johari. *J. Non-Cryst. Sol.*, **307–310**, 114 (2002).
- [38] T.S. Grigera, V. Martin-Mayor, G. Parisi, P. Verrocchio. *Nature*, **422**, 289 (2003).
- [39] J. Baran, N.A. Davydova, A.J. Pietraszko. *Molec. Structure*, **744–747**, 301 (2005).
- [40] A.V. Kolobov, M. Krbal, P. Fons, J. Tominaga, T. Uruga. *Nature Chemistry*, **3**, 311 (2011).
- [41] G.P. Johari. *J. Non-Cryst. Sol.*, **307–310**, 317 (2002).

Редактор Л.В. Шаронова

Optical properties of phase-change materials of the GST system compositions $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ and $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ in the far infrared range

V.A. Ryzhov¹, B.T. Melekh¹, L.P. Kazakova^{1,2}

¹ Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

² St. Petersburg State Forest Technical University
named after S.M. Kirov,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Infrared absorption spectra of chalcogenide alloys of the GST system with the compositions $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ and $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ in amorphous and crystalline states were measured and analyzed in the spectral range of $20\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ ($0.6\text{--}12\text{ THz}$) at room temperature. Absorption at these frequencies is due to the manifestation of correlated torsional vibrations of structural units of the amorphous alloy and phonon modes of the crystal. The performed identification of absorbance bands and the revealed differences in the infrared spectra make it possible to represent more confidently the possible molecular mechanism of reversible amorphous-crystalline transformations in the studied phase-changing materials.