Влияние толщины слоя на оптические параметры фазопеременного материала Sb_2Te_3

© А.А. Гавриков[1], В.Г. Кузнецов[2], Н.Е. Дядькина[1], А.В. Колобов[1]

[1] Институт физики и Научно-исследовательский институт физических исследований, Российский государственный университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия
[2] Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: agavrikov@herzen.spb.ru

Поступила в Редакцию 12 ноября 2025 г.
В окончательной редакции 2 декабря 2025 г.
Принята к публикации 9 января 2026 г.

Теллурид сурьмы (Sb_2Te_3) является одним из перспективных фазопеременных материалов, используемых в устройствах памяти и обработки информации. Слоистая структура материала позволяет реализовать предельно тонкие слои, толщиной порядка 1 нм. При этом вопрос сохранения контраста свойств между аморфной и кристаллической фазами для экстремально тонких слоев Sb_2Te_3 не исследован. В настоящей работе с помощью расчетов методом функционала плотности выполнен сравнительный анализ структуры аморфной фазы и контраста оптических свойств для слоев толщиной 1 и 2 монослоя и объемного материала. Показано, что контраст оптических свойств сохраняется вплоть до 1 монослоя.

Ключевые слова: фазопеременные материалы, Sb_2Te_3, монослой, оптический контраст, DFT метод.

DOI: 10.61011/FTP.2026.01.62900.8774

1. Введение

Фазопеременными принято называть материалы, которые могут обратимым образом переходить из аморфного состояния в кристаллическое и при этом обладают значительным контрастом свойств между этими двумя фазами [1–3]. Большинство таких материалов являются халькогенидами сурьмы и теллура. Благодаря этим качествам фазопеременные материалы нашли широкое применение в устройствах оптической памяти (перезаписываемые оптические диски от CD до Blu-ray) [4] и в энергонезависимой электронной памяти, последней имплементацией которой стала память Optane(R), выпущенная в 2015 году фирмами Intel и Micron [5,6]. В последние годы фазопеременные халькогениды рассматриваются также в качестве ведущих кандидатов для разработки электронных и фотонных нейроморфных сетей [7–9].

Традиционно в устройствах фазопеременной памяти используются составы вдоль квазибинарного разреза $GeTe$-Sb_2Te_3, в частности состав $Ge_2Sb_2Te_5$ [10,11]. Однако в последнее время все большее внимание уделяется двумерным халькогенидам, в частности дихалькогенидам переходных металлов, в которых наблюдается быстрый фотоиндуцированный переход между полупроводниковым и металлическим состояниями [12–14]. Одновременно было показано, что Sb_2Te_3, являющийся слоистым ван-дер-ваальсовым кристаллом и одной из крайних точек квазибинарного разреза, сам по себе является фазопеременным материалом [15,16]. Структура кристалла Sb_2Te_3 показана на рис. 1, *a*. Материал является слоистым или двумерным в том смысле, что он состоит из „ковалентно“ связанных слоев, соединенных между собой гораздо более слабыми силами Ван-дер-Ваальса. В англоязычной литературе такие слои принято называть пятерными (quintuple) слоями. В плане слоистой структуры двумерного материала этот слой также часто называют монослоем (monolayer, ML). Здесь мы тоже будем пользоваться этой терминологией.

Интересно отметить, что Sb_2Te_3 является классическим топологическим изолятором [17]. В этом классе

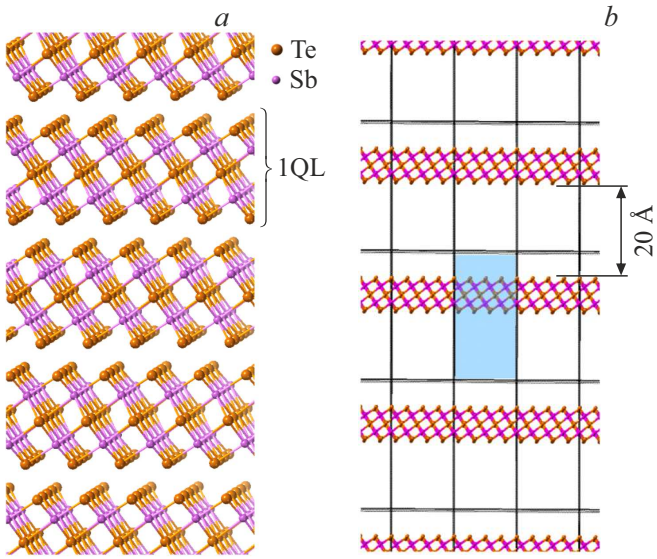


Рис. 1. Структура объемного кристалла Sb_2Te_3 (*a*) и ультратонких слоев 1QL в модели периодической пластины (*b*).

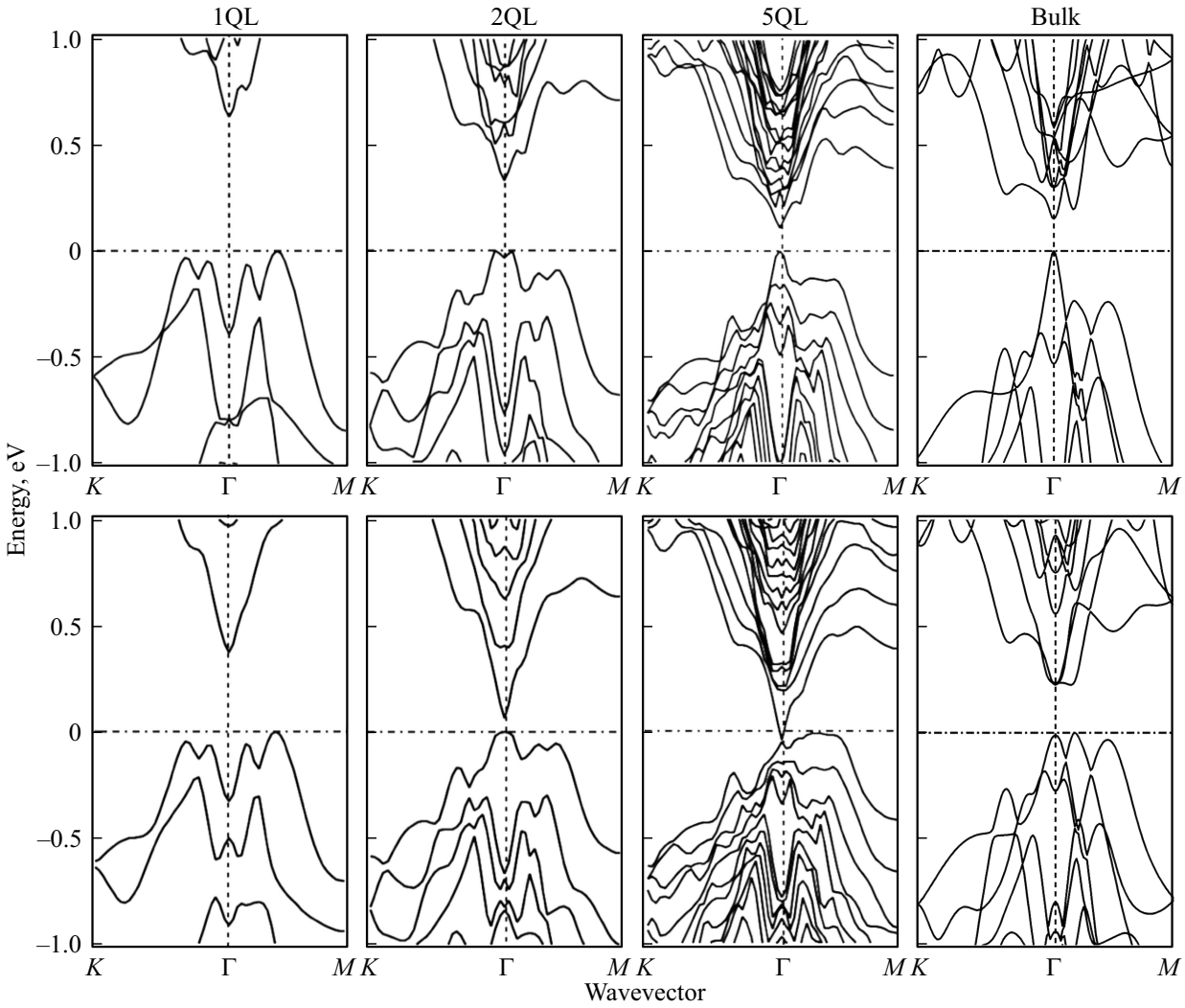


Рис. 2. Зонные диаграммы для ультратонких слоев и объемного Sb_2Te_3, рассчитанные как без учета спин-орбитального взаимодействия, так и с его учетом.

материалов особую роль играет поверхность. В отличие от обычных изоляторов или полупроводников, в которых поверхностные состояния, как правило, локализованы, в топологических изоляторах существуют защищенные поверхностные состояния, возникающие из-за топологических свойств объемной зонной структуры. На поверхности топологического изолятора электроны с противоположными спинами движутся в противоположных направлениях, что связано с сильным спин-орбитальным взаимодействием и обеспечивает устойчивость таких состояний к немагнитным примесям. Поверхностные состояния характеризуются линейной дисперсией, так называемым конусом Дирака. При этом для возникновения таких состояний толщина слоя Sb_2Te_3 должна превышать 5–6 монослоев.

На рис. 2 приведены зонные диаграммы для ультратонких слоев и объемного Sb_2Te_3, рассчитанные авторами методом density functional theory (DFT) в спин-неполяризованном варианте (Sb_2Te_3 является немагнитным материалом) как без учета спин-орбитального взаимодействия, так и с его учетом. Видно, что ширина запрещенной зоны монотонно уменьшается по мере увеличения толщины слоя и при толщинах 5–6 монослоев материал становится топологическим изолятором (формируется конус Дирака). Этот результат свидетельствует о выраженной зависимости свойств слоистого Sb_2Te_3 от его толщины. В объемном материале энергетическая щель не закрывается.

Другой яркой иллюстрацией зависимости электронной структуры (и свойств) от толщины являются слоистые дихалькогениды переходных металлов, примером которых является MoS_2. Являясь непрямозонными полупроводниками в случае объемного материала, они становятся прямозонными в пределе одного монослоя [18].

Известно также, что стабильность аморфной фазы может зависеть от толщины слоя [19], что впрямую подводит нас к задаче настоящего исследования —

выяснению влияния толщины слоя Sb_2Te_3 на его фазопеременные свойства.

2. Методика расчетов

Расчеты проводились методом функционала плотности в спин-неполяризованном варианте в рамках обобщенного градиентного приближения GGA (Generalized Gradient Approximation) с обменно-корреляционным функционалом в форме PBE [20], имплементированным в плосковолновой псевдопотенциальный код CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [21,22]. Ван-дер-ваальсово (ВдВ) взаимодействие учитывалось с помощью так называемой ВдВ поправки Grimme D2 [23], а электрон-ионное взаимодействие — посредством ультрамягких пседопотенциалов USP (Ultra-Soft Pseudopotentials) Вандербильта [24].

Аморфная объемная фаза Sb_2Te_3 (a-Sb_2Te_3) была получена *in silico* методом *ab initio* молекулярной динамики (AIMD) путем плавления кристаллической фазы с применением стандартного протокола [25,26]: а) чтобы учесть термическое расширение материала при использовании в дальнейшем NVT ансамбля линейные размеры гексагональной элементарной ячейки (ЭЯ) кристалла Sb_2Te_3 были увеличены на 2%, после чего на базе такой ЭЯ была построена суперъячейка с расширением $4\times4\times1$, содержащая 240 атомов; б) далее, для разрушения дальнего порядка, характерного для кристалла, полученная структура была расплавлена и рандомизирована с использованием NVT ансамбля и термостата Ланжевена при $T = 3000$ K в течение 20 пс с шагом 2 фс; в) рандомизированная структура была охлаждена до температуры $T = 1000$ K (немного выше температуры плавления $T_m = 900$ K) со скоростью 100 K/пс и эквилибрирована при этой температуре с шагом 2 фс в течение 20 пс; г) затем была проведена закалка полученной структуры со скоростью охлаждения 100 K/пс до комнатной температуры $T = 300$ K в течение 14 пс с шагом 2 фс.

Аморфные слои, состоящие из одного (1QL) и двух (2QL) пятерных монослоев, рассматривались в суперъячеечном приближении в модели периодической пластины с числом атомов соответственно 80 и 160 в суперъячейке с расширением $4\times4\times1$ и также генерировались *in silico* методом AIMD с помощью протокола, аналогичного описанному выше, с той лишь разницей, что на стадии плавления 1QL и 2QL пятерных монослоев при $T = 3000$ K, с целью предотвращения „испарения“ материала, вакуум в суперячейке $4\times4\times1$, используемой для расчета в модели периодической пластины, равномерно заполнялся атомами инертного газа (аргона).

Расчеты оптических констант всех исследуемых в работе кристаллических и аморфных структур выполнялись с USP псевдопотенциалами. Для верификации результатов был также проведен один расчет со сгенерированными на лету сохраняющими норму (более „дорогими“ в смысле ресурсоемкости вычислений) псевдопотенциалами OTF-NCP (On The Fly Norm-Conserving Pseudopotentials) [21,22], и из рис. 3 видно, что результаты различаются незначительно.

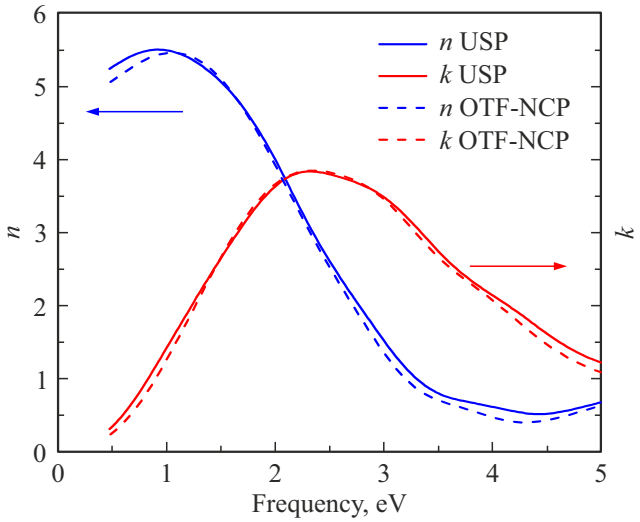


Рис. 3. Оптические константы, рассчитанные с псевдопотенциалами USP и OTF-NCP.

В рамках DFT подхода оптические спектры, возникающие в результате одночастичных электронных переходов между занятыми и незанятыми состояниями Кона–Шэма, можно рассматривать [27] как комбинированную (Joint) плотность состояний между валентной зоной и зоной проводимости, взвешенную с вероятностью межзонных оптических переходов с учетом правил отбора. CASTEP сначала вычисляет $\varepsilon_2(\omega) = Im\big(\varepsilon(\omega)\big)$ (мнимую часть диэлектрической постоянной) с помощью выражения, аналогичного золотому правилу Ферми для зависящих от времени возмущений [21,22]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{2e^2\pi}{\epsilon_0\Omega}\sum_{k,v,c}|\langle\psi_k^c|\mathbf{u}\cdot\mathbf{r}|\psi_k^v\rangle|^2\delta(E_k^c - E_k^v - \hbar\omega), \quad (1)$$

где $\mathbf{u}$ — единичный вектор поляризации электрического поля падающего фотона, $\mathbf{r}$ — оператор координаты, e — заряд электрона, Ω — объем элементарной ячейки (суперъячейки), ε_0 — диэлектрическая постоянная вакуума. Волновые функции ψ_k^c и ψ_k^v описывают состояния зоны проводимости и валентной зоны с собственными значениями E_k^c и E_k^v соответственно, получаемыми как самосогласованные решения уравнений Кона–Шэма [21,22] в псевдопотенциальном формализме для оптимизированной геометрии структуры. Интегрирование по зоне Бриллюэна (ЗБ) проводилось на дискретном наборе k-точек сетки Монхорста–Пэка [28], разбиение которой для всех рассчитываемых структур выбиралось таким образом, чтобы расстояние между соседними k-точками ЗБ (actual k-spacing) было равным ~ 0.03 A^{-1}, что обеспечивало согласованную точность расчетов для разных структур. Энергии обрезания E_{cutoff} кинетической

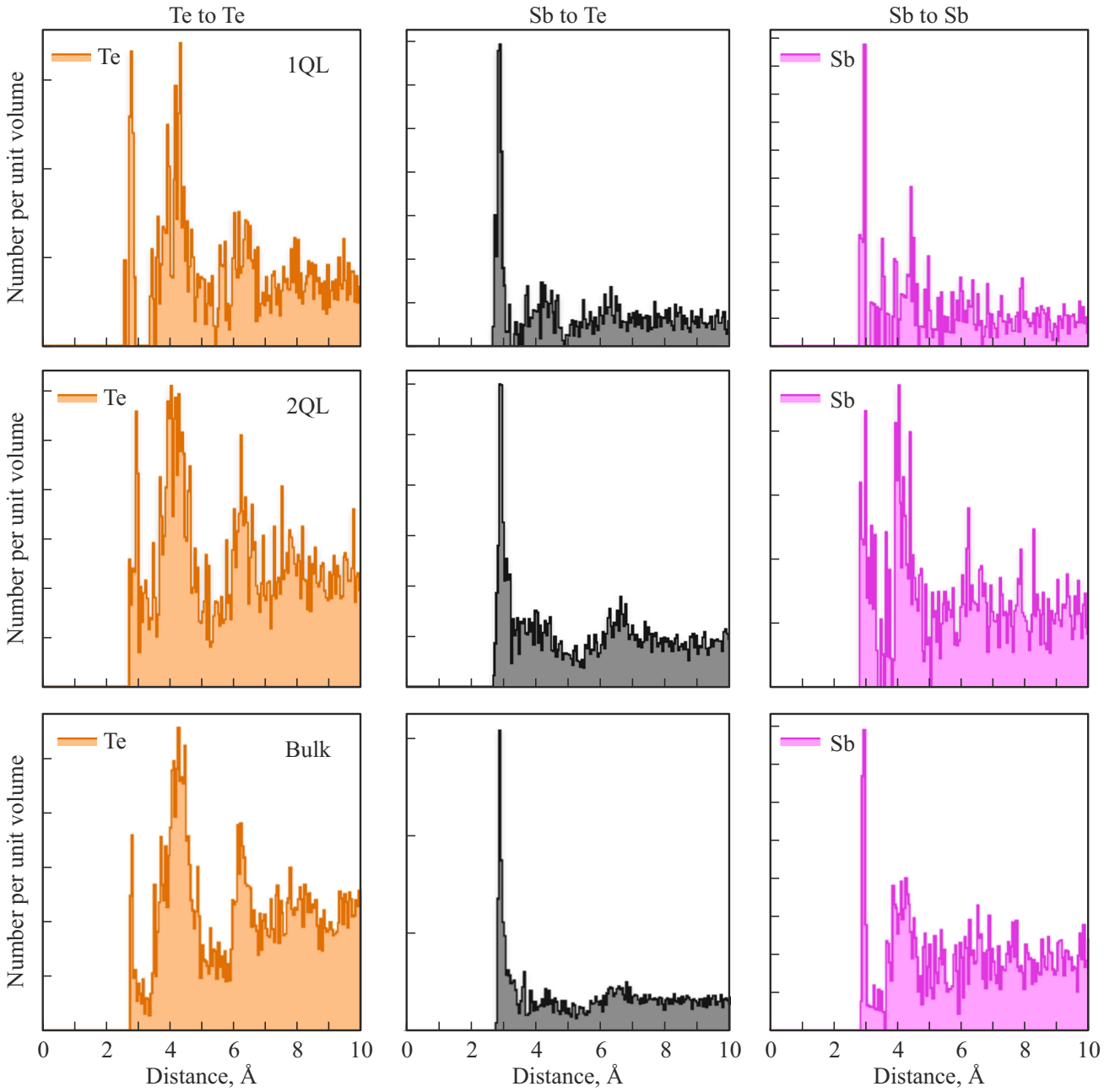


Рис. 4. Корреляционные функции для центральных атомов Sb и Te в аморфной фазе для ультратонких слоев и объемного материала.

энергии брались равными 300 эВ для USP псевдопотенциалов и 700 эВ для OTF-NCP псевдопотенциалов.

Следует иметь в виду, что при вычислении $\varepsilon_2(\omega)$ по формуле (1) использованы следующие приближения: а) электрическое дипольное приближение для матричных элементов оптических переходов; б) не учитываются эффекты локального поля (влияние поляризуемости кристалла на электрическое поле внутри материала); в) не учитываются экситонные эффекты; г) приближение, связанное с использованием при вычислении матричных элементов оптических переходов псевдоволновых функций вместо полноэлектронных волновых функций [21,22].

Действительная и мнимая части диэлектрической функции $\varepsilon(\omega)$ связаны преобразованием Крамерса–Кронига [29]:

$$Re\big(\varepsilon(\omega)\big) = 1 + \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{Im\big(\varepsilon(\omega')\big)\omega' d\omega'}{\omega'^2 - \omega^2}, \qquad (2)$$

с помощью которого затем вычисляется $\varepsilon_1(\omega) = Re\big(\varepsilon(\omega)\big)$ (действительная часть диэлектрической

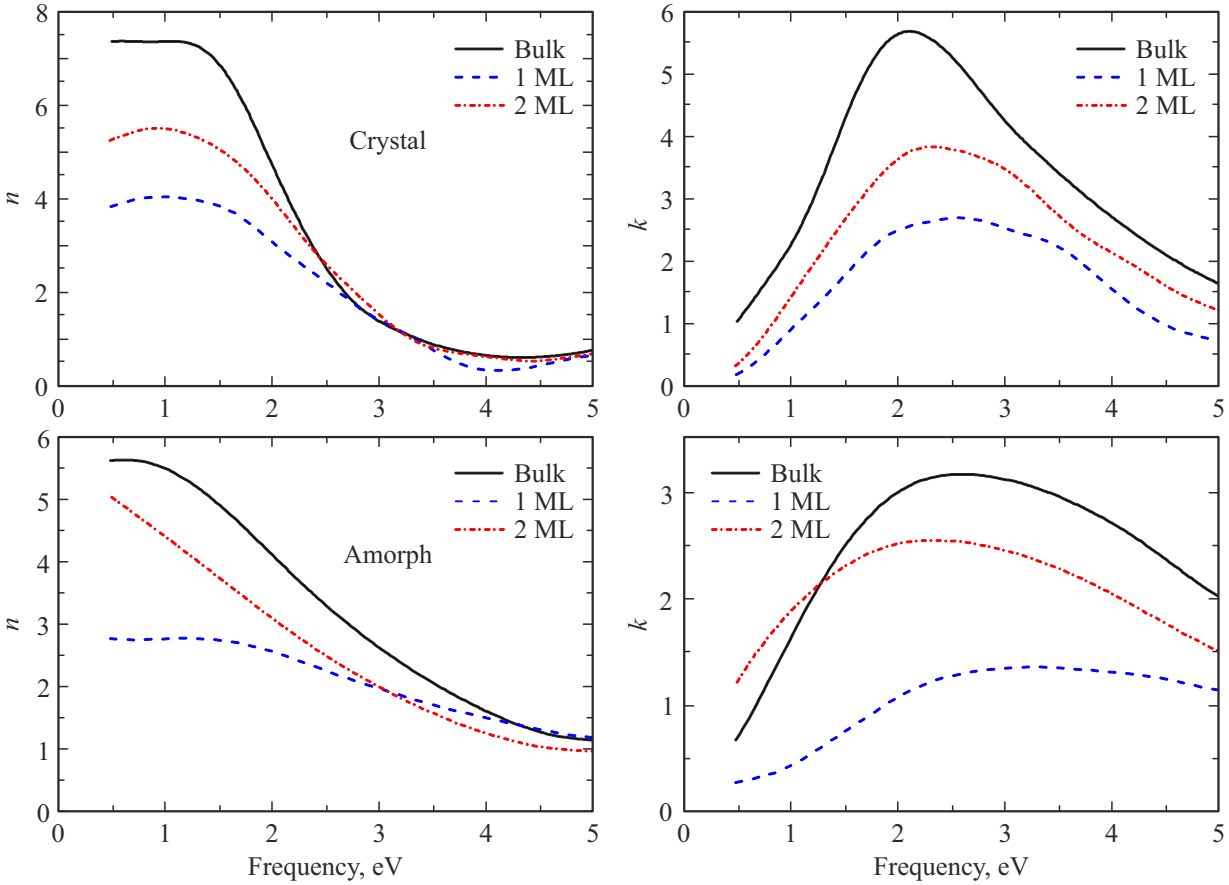


Рис. 5. Оптические константы для ультратонких слоев и объемного материала в кристаллической и аморфной фазах.

функции). И наконец, CASTEP вычисляет спектральные зависимости показателей преломления n и коэффициентов экстинкции k с помощью простых формул, выражающих n и k через $\varepsilon_1(\omega)$ и $\varepsilon_2(\omega)$:

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2}}, \qquad (3)$$

$$k = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2}}. \qquad (4)$$

Оптические свойства ультратонких слоев рассчитывались нами в *модели периодической пластины*, традиционно применяемой для исследования низкоразмерных структур [30], в рамках которой в периодически повторяемую суперъячейку, содержащую пластину, добавляется слой вакуума. В наших расчетах размер вакуума, разделяющий пластины из разных периодически повторяемых суперъячеек (см. рис. 1, *b*), был достаточно велик (20 Å), чтобы можно было пренебречь взаимодействием образов из разных суперъячеек и считать, что используемый подход корректно описывает оптические свойства экстремально тонких двумерных систем. Отдельно отметим, что других модельных представлений при расчете оптических свойств 2D структур в данной работе не вводилось.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 4 приведены корреляционные функции для центральных атомов сурьмы и теллура в аморфной фазе для ультратонких слоев и объемного материала. Рассмотрим сначала общие закономерности. Прежде всего интересно отметить, что для аморфной фазы прослеживаются сильные корреляции Te-Te вплоть до 3–4 координационных сфер, при том что корреляции Sb-Sb выше второй координационной сферы практически отсутствуют. Этот результат позволяет высказать предположение о том, что структурообразующим элементом является подрешетка теллура. По-видимому, процесс кристаллизации можно рассматривать как первоначальное упорядочение подрешетки теллура с последующим выстраиванием подрешетки сурьмы.

При этом интересно отметить, что концентрация связей Te-Te и Sb-Sb (интенсивность пика на расстояниях ~ 3 Å) в аморфной структуре существенно меньше таковой для связей Sb-Te, что позволяет говорить о том, что аморфная фаза остается в значительной степени

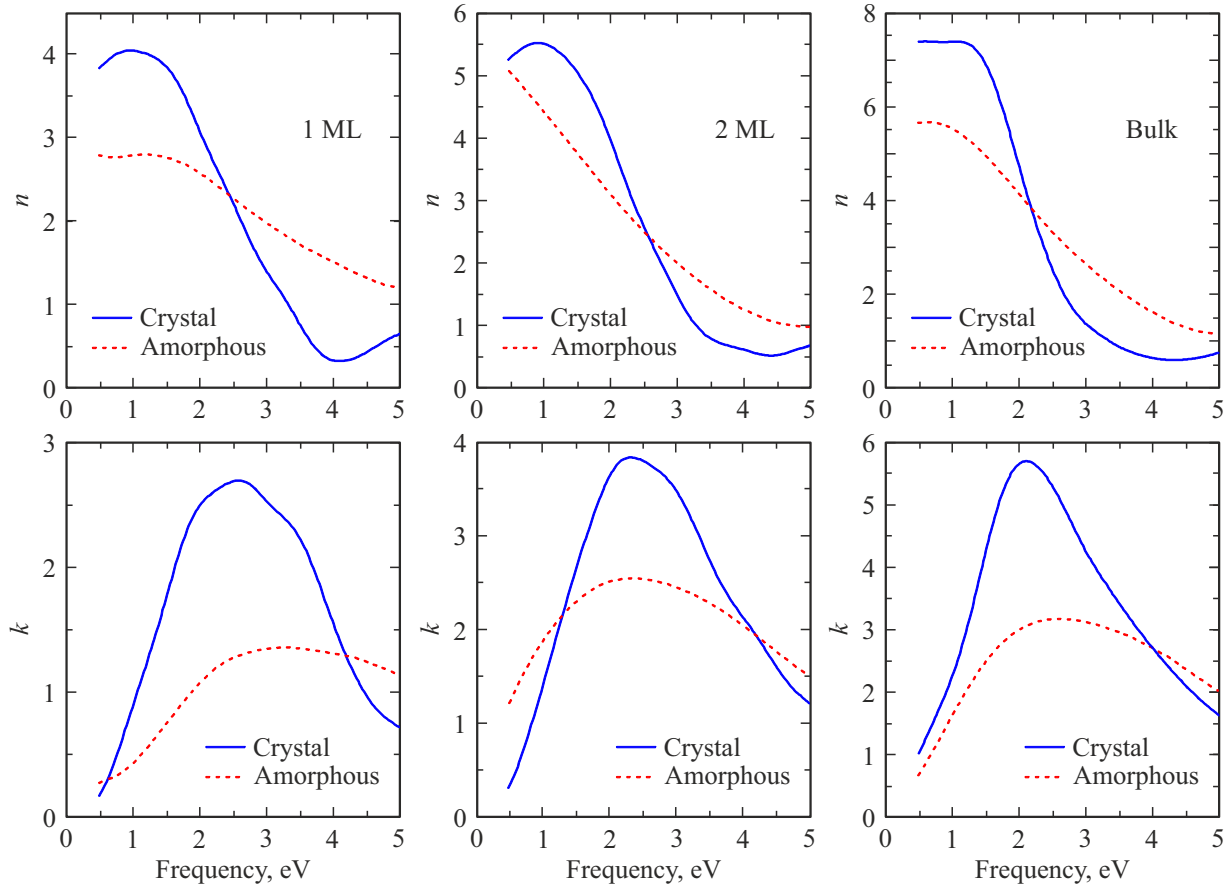


Рис. 6. Сравнение оптических констант для кристаллической и аморфной фаз слоев 1QL, 2QL и объемного материала.

химически упорядоченной. Видно также, что в объемном материале интенсивность пика Te-Te несколько меньше, чем интенсивность пика Sb-Sb, несмотря на более высокое содержание атомов теллура, что свидетельствует об энергетической невыгодности таких связей. Заметим также, что отношение интенсивностей пиков ($I_{\text{Te-Te}}/I_{\text{Sb-Sb}}$) повышается при переходе от слоя 1QL к слою 2QL, что, по-видимому, связано с тем, что в последнем при аморфизации атомные слои, сформированные атомами теллура по разные стороны ван-дер-ваальсовой щели, начинают химически взаимодействовать между собой.

Перейдем к рассмотрению влияния толщины на оптические константы слоев Sb_2Te_3. При этом заметим, что оптические константы были рассчитаны без учета спин-орбитального взаимодействия, поскольку учет спин-орбиты в расчетах оптических свойств не имплементирован в используемый нами код CASTEP, несмотря на то что влияние спин-орбиты на оптические свойства материала и представляет определенный интерес.

Начнем с кристаллической фазы (рис. 5). Показатель преломления n монотонно возрастает с увеличением толщины слоя в области энергий < 2 эВ, в то время как в области энергий > 2.5 эВ зависимость показателя преломления от толщины практически исчезает. Что касается коэффициента экстинкции k, то его значение возрастает во всей области энергий, при этом пиковое значение несколько смещается в область низких энергий (от 2.5 эВ для 1QL до 2.1 эВ для объемного материала). Такое изменение оптических констант хорошо коррелирует с уменьшением ширины запрещенной зоны слоя Sb_2Te_3 по мере увеличения толщины слоя.

В аморфной фазе тенденции в изменении оптических констант от толщины слоя в целом сохраняются, но для слоя 2QL наблюдаются некоторые особенности. В частности, в то время как для слоя 1QL и объемного материала в области низких энергий значение показателя преломления снижается или переходит в насыщение, для слоя 2QL оно продолжает увеличиваться при уменьшении энергии. Заметим, что практического значения это отличие не имеет, так как в приборных структурах используется свет с бóльшими энергиями фотонов.

На рис. 6 приведено сравнение оптических констант для кристаллической и аморфной фаз слоев 1QL, 2QL и объемного материала. Здесь прежде всего следует отметить, что контраст оптических свойств сохраняется вплоть до минимально возможной толщины слоя Sb_2Te_3 (1QL). Качественно зависимости для слоев разной толщины похожи, но обращает на себя внимание тот факт, что в области ~ 1 эВ — а именно в этой области работают линии оптической коммуникации — наиболь-

ший оптический контраст наблюдается для слоя 1QL, что свидетельствует о перспективности применения ультратонких слоев фазопеременного Sb_2Te_3 в устройствах перестраиваемой фотоники и фотонных нейроморфных сетях [8]. Практической сложностью на пути реализации таких систем может оказаться необходимость прецизионного контроля толщины, поскольку, как видно из рис. 6, слой толщиной 2QL не обладает необходимым контрастом свойств.

4. Заключение

В работе исследована зависимость оптических констант фазопеременного материала Sb_2Te_3 от толщины слоя. Наблюдалось монотонное увеличение показателя преломления и коэффициента экстинкции кристаллической фазы при увеличении толщины материала, что находится в хорошем согласии с уменьшением ширины запрещенной зоны. Продемонстрировано, что в процессе аморфизации–кристаллизации изменение контраста оптических констант в целом не зависит от толщины слоя и сохраняется вплоть до слоев толщиной в один монослой, что свидетельствует о перспективности использования предельно тонких фазопеременных слоев в устройствах перестраиваемой фотоники.

Обнаружено также, что подрешетка теллура в аморфной фазе является существенно более упорядоченной, чем подрешетка сурьмы, что указывает на структурообразующую роль теллура.

Благодарности

АВК благодарен Герценовскому университету за поддержку данного исследования в рамках внутреннего гранта № 57-ВГ; ВГК выполнял работу в рамках госзадания Минобрнауки РФ (тема FFUG-2024-0042). Часть расчетов проводилась на суперкомпьютере ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] S. Raoux, M. Wuttig (eds). *Phase-change materials: Science and Applications* (Springer New York, N.Y., 2009).
[2] A.V. Kolobov, J. Tominaga. *Chalcogenides: metastability and phase-change phenomena* (Springer Cham, 2012).
[3] A. Redaelli (ed). *Phase Change Memory: Device Physics, Reliability and Applications* (Springer Verlag, Berlin–Heidelberg, 2018) p. 330.
[4] T. Ohta, S.R. Ovshinsky. *Photo-induced metastability in amorphous semiconductors*, ed. by A.V. Kolobov (WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2003) p. 310.
[5] https://www.galex.ru/news/it/3256/
[6] https://club.dns-shop.ru/blog/t-101-ssd-nakopiteli-2-5/36065-chto-takoe-intel-optane-v-ssd-nakopitelyah-i-dlya-chego-eto-nujno/?utm_referrer=https://www.google.com/
[7] M. Xu, X. Mai, J. Lin, W. Zhang, Y. Li, Y. He, H. Tong, X. Hou, P. Zhou, X. Miao. Adv. Funct. Mater., **30**, 2003419 (2020). DOI: 10.1002/adfm.202003419
[8] X. Chen, Y. Xue, Y. Sun, J. Shen, S. Song, M. Zhu, Z. Song, Z. Cheng, P. Zhou. Adv. Mater., **35**, 2203909 (2023). DOI: 10.1002/adma.202203909
[9] V. Bhatnagar, A. Kumar. Energy Storage, **7**, e70272 (2025). DOI: 10.1002/est2.70272
[10] N. Yamada. MRS Bulletin, **21**, 48 (1996). DOI: 10.1557/S0883769400036368
[11] N. Yamada. Rev. Laser Eng., **28**, 585 (2000). DOI: 10.2184/lsj.28.585
[12] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga. Phys. Rev. B, **94**, 094114 (2016). DOI: 10.1103/PhysRevB.94.094114
[13] H.K. He, Y.B. Jiang, J. Yu, Z.Y. Yang, C.F. Li, T.Z. Wang, D.Q. Dong, F.W. Zhuge, M. Xu, Z.Y. Hu, R. Yang. Mater. Horizons, **9**, 1036 (2022). DOI: 10.1039/D1MH01772A
[14] M.Y. Zhang, Z.X. Wang, Y.N. Li, L.Y. Shi, D. Wu, T. Lin, S.J. Zhang, Y.Q. Liu, Q.M. Liu, J. Wang, T. Dong. Phys. Rev. X, **9**, 021036 (2019). DOI: 10.1103/PhysRevX.9.021036
[15] X.-P. Wang, X.-B. Li, N.-K. Chen, B. Chen, F. Rao, S. Zhang. Adv. Sci., **8**, 2004185 (2021). DOI: 10.1002/advs.202004185
[16] K. Ding, B. Chen, F. Rao. Mater. Sci. Semicond. Process., **134**, 105999 (2021). DOI: 10.1016/j.mssp.2021.105999
[17] H. Zhang, C.X. Liu, X.L. Qi, X. Dai, Z. Fang, S.C. Zhang. Nature Physics, **5**, 438 (2009). DOI: 10.1038/nphys1270
[18] K.F. Mak, C. Lee, J. Hone, J. Shan, T.F. Heinz. Phys. Rev. Lett., **105**, 136805 (2010). DOI: 10.1103/PhysRevLett.105.136805
[19] D. Dragoni, J. Behler, M. Bernasconi. Nanoscale, **13**, 16146 (2021). DOI: 10.1039/D1NR03432D
[20] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett., **77**, 3865 (1996). DOI: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
[21] M.D. Segall, P.J.D. Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark, M.C. Payne. J. Phys. Condens. Matter, **14**, 2717 (2002). DOI: 10.1088/0953-8984/14/11/301
[22] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.I.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, Z. Krist. Cryst. Mater., **220**, 567 (2005). DOI: 10.1524/zkri.220.5.567.65075
[23] S. Grimme. J. Comput. Chem., **27**, 1787 (2006). DOI: 10.1002/jcc.20495
[24] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B, **41**, 7892 (1990). DOI: 10.1103/PhysRevB.41.7892
[25] F.C. Mocanu, K. Konstantinou, J. Mavračić, S.R. Elliott. Phys. Status Solidi RRL, **15**, 2000485 (2021). DOI: 10.1002/pssr.202000485
[26] V.G. Kuznetsov, A.A. Gavrikov, M. Krbal, V.A. Trepakov, A.V. Kolobov. Nanomaterials, **13**, 896 (2023). DOI: 10.3390/nano13050896
[27] Питер Ю, М. Кардона. *Основы физики полупроводников* (М., Физматлит, 2002).
[28] H.J. Monkhorst, J.D. Pack. Phys. Rev. B, **13** (12), 5188 (1976). DOI: 10.1103/PhysRevB.13.5188
[29] А.И. Ансельм. *Введение в теорию полупроводников* (М., Наука, 1978).
[30] D.S. Sholl, J.A. Steckel. *Density Functional Theory: a practical introduction* (John Wiley & Sons, N.J.).

Редактор Г.А. Оганесян

The effect of layer thickness on the optical parameters of phase-change material Sb_2Te_3

A.A. Gavrikov[1], *V.G. Kuznetsov*[2], *N.E. Dyad'kina*[1], *A.V. Kolobov*[1]

[1] Institute of Physics,
Herzen State Pedagogical University of Russia,
191186 St. Petersburg, Russia
[2] Ioffe Institute,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Antimony telluride (Sb_2Te_3) is one of the promising phase-change materials used in memory and data processing devices. Its layered structure allows for the fabrication of extremely thin layers with a thickness of about 1 nm. However, the issue of maintaining the contrast of properties between the amorphous and crystalline phases in extremely thin layers of Sb_2Te_3 has not yet been studied. In this study, the density functional theory calculations were used to perform a comparative analysis of the amorphous phase structure and optical property contrast for layers with a thickness of 1ML, 2ML and the bulk material. It was demonstrated that the optical property contrast is preserved down to 1 monolayer.