

03,16

Исследование структурных и оптических характеристик халькогенидных сплавов на основе теллура методами инфракрасной и рамановской спектроскопии

© В.А. Рыжов¹, Л.П. Казакова^{1,2}, С.Н. Гарипова³

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

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

³ Институт физики Национальной академии наук Азербайджана,
Баку, Азербайджан

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

Поступила в Редакцию 12 декабря 2025 г.

В окончательной редакции 24 декабря 2025 г.

Принята к публикации 24 декабря 2025 г.

Инфракрасный и рамановский спектры поликристаллических и стеклообразных материалов системы германий-сульфа-теллур (GST) составов $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20.5}\text{Te}_{51}$, $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ были измерены в спектральном диапазоне $20\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре, а также проанализированы на основе теоретических расчетов и литературных данных. Сочетание дальней инфракрасной и рамановской спектроскопии используется для идентификации колебательных мод, а также изменений структуры в расположении атомов халькогенидных полупроводников при фазовом переходе „аморфное состояние–кристалл“. Сделанные отнесения и выявленные различия в спектрах аморфных и кристаллических образцов позволяют предположить вероятный молекулярный механизм обратимых аморфно–кристаллических превращений в изученных фазопеременных материалах.

Ключевые слова: халькогенидные полупроводники, локальная структура, фононы и Бозе-пик, ориентационный фазовый переход, far-infrared и Раман-спектроскопия.

DOI: 10.61011/FTT.2026.01.62576.344-25

1. Введение

Халькогенидные тройные сплавы Ge-Sb-Te привлекли большое внимание из-за их способности обратимо переключаться между аморфной и кристаллической фазой [1–3]. Большой контраст физических свойств (оптическая отражательная способность, электропроводность и т.д.) между этими двумя фазами позволяет легко считывать природу фазы, которая была вызвана различными способами: термическим нагревом, импульсами электрического тока или оптическими импульсами. Более того, этот процесс переключения может быть очень быстрым (в диапазоне десятков ns), что открывает возможности для широкого применения тройных сплавов GST как активных элементов энергонезависимой памяти и позволяет использовать их для создания перезаписываемых CD, DVD, а также дисков Blu-ray [4].

Стабильная структура GST является тригональной, но при кристаллизации из аморфной фазы GST кристаллизуется в метастабильной кубической фазе. Кристаллизация из аморфной фазы остается ограничивающим по времени процессом в памяти на основе фазового перехода, и детальное понимание и моделирование кинетики кристаллизации имеет решающее значение. Поэтому данные о структурных свойствах системы GST и самом

механизме фазового перехода продолжают накапливаться и активно обсуждаться [5–9].

Так, метод расширенной рентгеновской абсорбционной спектроскопии (EXAFS) показал, что локальная структура GST (деформированная 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 делается вывод, что структурный переход в GST связан с локальным окружением атома Ge, который переключается из октаэдрического окружения в кристаллическом состоянии с 6-ю ближайшими соседями и связующими углами порядка 90° в тетраэдрическое окружение с 4-мя ближайшими соседями и связующими углами порядка 109° [5]. Эта картина противоречит интерпретации других данных EXAFS [6], из которых следует, что при фазовом переходе атом Ge остается в октаэдрической симметрии. В то же время моделирование молекулярной динамики в аморфном GST показывает [8,9], 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 дефективное октаэдрическое окружение. И в Раман-спектре тетраэдрическая структура должна проявляться на частотах выше 190 cm^{-1} , тогда как основные пики

при ~ 120 и $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$ следует отнести к проявлению колебаний атомов в дефектных октаэдрах [10]. Это значит, что, кроме расчета, до сих пор не представлены экспериментальные доказательства идентификации тетраэдрического Ge в аморфном GST.

Драматические различия в физических свойствах между аморфной и кристаллической системой GST объясняются не только изменением геометрии (координации) окружения, но и изменением характера химической связи ковалентной в аморфной и резонансной в кристаллической фазе [11]. Рассматривается также роль высокой концентрации дефектов [12] и Пайерлс-искажения в октаэдрической среде атомов Ge [13].

По сравнению с представленными выше современными методами исследования локальной атомной структуры и взаимодействий в GST, инфракрасная (ИК) спектроскопия используется реже. Опубликовано всего две работы [14,15] с ИК-спектрами поглощения материалов системы GST на тех же частотах, что и в Раманспектрах, на которые, в основном, опираются заключения о молекулярном механизме фазового перехода в этой системе [16]. Привлечение ИК-спектроскопии, имеющей большой опыт в интерпретации колебательных спектров кристаллических и аморфных веществ, представляется совершенно естественным — как для определения структуры ближнего порядка, так и для изучения динамики отдельных структурных единиц и их взаимосвязи [17], особенно в терагерцовом диапазоне, где проявляется многофононное поглощение в группах ближнего порядка, а также решеточное поглощение в кристалле и поглощение, индуцированное беспорядком в аморфной среде [18].

Целью настоящей работы являлось получение ИК-спектров пропускания в области $20\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ ($0.6\text{--}7 \text{ THz}$) сплавов системы GST, содержащих 20, 15 и 14 at.% германия, 20.5, 15 и 29 at.% сурьмы, 51, 70 и 57 at.% теллура ($\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20.5}\text{Te}_{51}$, $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ соответственно) в аморфном и кристаллическом состоянии. Полученные спектры были проанализированы на основе расчета и опубликованных данных. Результаты интерпретировались в терминах решеточных колебаний (фононов) в кристаллическом и крутильно-колебательной динамики в аморфном состоянии сплава. Выполненное отнесение полос поглощения позволяет более уверенно представить возможный молекулярный механизм обратимых аморфно-кристаллических превращений в изученных материалах.

2. Образцы и методика эксперимента

Приготовления образцов $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ осуществлялось методом закалки в расплаве в откаченных запаянных кварцевых ампулах (остаточное давление $\sim 10^{-3} \text{ Pa}$). Синтез происходил при температуре 950°C в течение 6 h при скорости нагрева $3\text{--}4^\circ\text{C}/\text{min}$. В процессе синтеза для гомогенизации расплава осуществлялось его многократное перемешивание. Особен-

ность синтеза $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ состояла в том, что он проводился в откаченных запаянных кварцевых ампулах с удлиненным конусным концом [19]. Это позволило оценить стеклообразующую способность расплава по величине диаметра сечения конуса. Охлаждение расплава $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ проводилось также и в режиме закалки. Рентгенофазовый анализ показал, что основная фаза дифрактометрически близка к $\text{Ge}_{0.95}\text{Sb}_{2.01}\text{Te}_4$ с параметрами гексагональной ячейки $a = 4.23 \text{ \AA}$ и $c = 41.1 \text{ \AA}$. В закаленном образце возможна примесь эвтектики (Sb, Te).

На рис. 1 представлены рентгенограммы быстро охлажденных и термически отожженных при 200°C сплавов $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ и $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$, а также угловые распределения интенсивности рентгеновской дифракции $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20.5}\text{Te}_{51}$ при комнатной температуре.

Рентгенограмма быстро закаленных образцов показывает аморфную природу сплава, поскольку на ней нет каких-либо заметных пиков, тогда как рентгенограмма образцов после отжига показывает их поликристаллическую природу.

Халькогенидный полупроводник $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20.5}\text{Te}_{51}$ получен сплавлением элементарных веществ особой чистоты в вакуумированных до 10^{-4} mm Hg кварцевых ампулах. Синтез проводили при температуре 900°C в течение 10 h, с выдержкой, по меньшей мере, 5 h во вращающемся термостате с последующим охлаждением в режиме выключенного термостата. В качестве образцов для измерений были использованы объемные образцы толщиной 1.5 mm. На рис. 1, с представлены рентгенограммы $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20.5}\text{Te}_{51}$ при комнатной температуре и после термообработки. Наличие пиков при комнатной температуре указывает на присутствие кристаллической структуры в объемном образце.

Полученные таким образом сплавы измельчали до порошковой формы для анализа. ИК-спектры пропускания в области $150\text{--}250 \text{ cm}^{-1}$ были зарегистрированы на спектрометре FIS-21 фирмы Hitachi. Регистрация спектров в области $20\text{--}150 \text{ cm}^{-1}$ проводилась на спектрометре, разработанном в СПбГУ и модернизированном в ФТИ с помощью приемника ОАП-7 и новой системы фильтрации. Разрешение при отношении сигнала к шуму порядка 100 составляло $1\text{--}2 \text{ cm}^{-1}$. Измерения выполнены с использованием метода полиэтиленовых таблеток. Аморфные и поликристаллические образцы тщательно измельчались до среднего размера частиц $10\text{--}15 \mu\text{m}$ в сухом аргоне, чтобы исключить поверхностное окисление. Все спектры были сняты при комнатной температуре.

Рамановские спектры исследовались на трехмерном конфокальном рамановском микроскопе Nanofinder 30 (Tokyo Instr.), длина волны возбуждения составляла 532 nm. Радиус сечения падающего на пленку лазерного луча был $\sim 4 \mu\text{m}$. Приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера (-70°C), работающая в режиме счета фотонов, время экспозиции было 10–40 s при мощности лазерного излучения 9 mW, погрешность спектрального разрешения — 0.5 cm^{-1} .

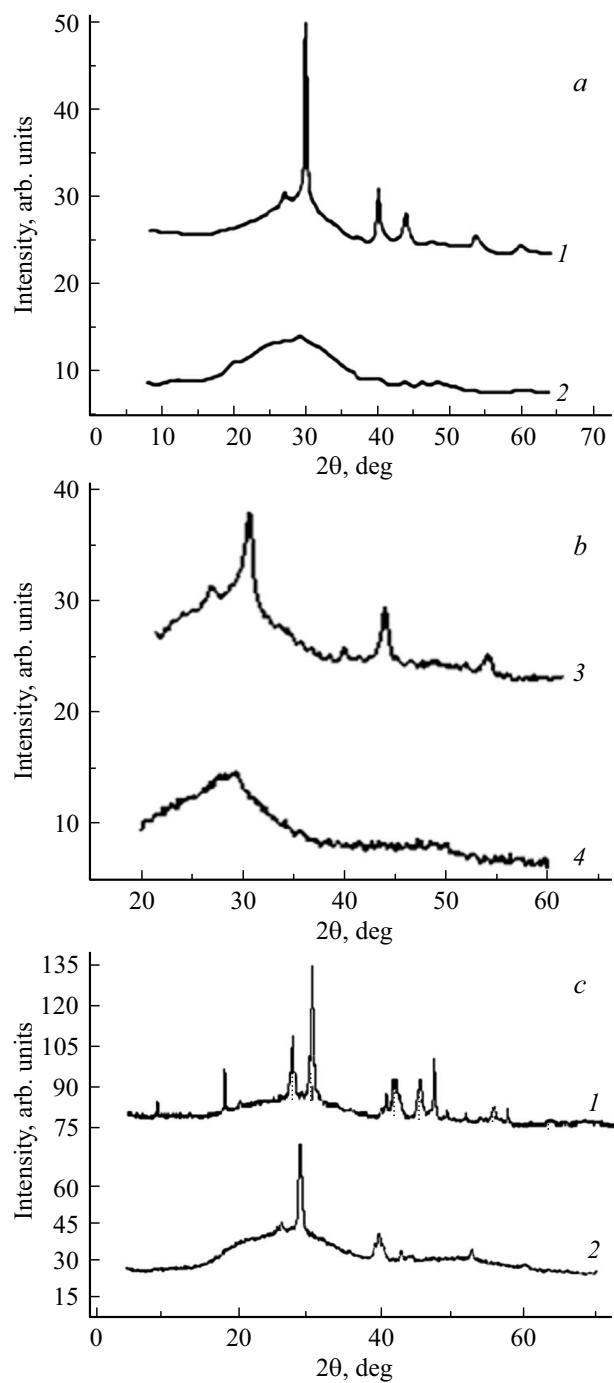


Рис. 1. *a* и *b* — рентгеновские спектры сплавов Ge₁₄Sb₂₉Te₅₇ (кривые 1, 2) и Ge₁₅Sb₁₅Te₇₀ (3, 4). Рентгеновское сканирование сплавов, закаленных в жидкокомpressedном азоте (2, 4). Рентгеновское сканирование термически отожженных сплавов при 200 °C (1, 3). *c* — угловые распределения интенсивности рентгеновской дифракции Ge₂₀Sb_{20.5}Te₅₁: при комнатной температуре (кривая 1 — объемный образец до термообработки, 2 — после термообработки).

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 2 представлены низкочастотные ИК-спектры пропускания поликристаллического и аморфного GST-

материала составов Ge₁₅Sb₁₅Te₇₀ и Ge₁₄Sb₂₉Te₅₇ в диапазоне 20–250 cm⁻¹.

На рис. 3 представлены низкочастотные ИК-спектры пропускания частично кристаллического GST-материала состава Ge₂₉Sb₂₀Te₅₁ в диапазоне 20–250 cm⁻¹.

Видно, что спектры представленных сплавов в аморфном и в кристаллическом состоянии на частотах выше 100 cm⁻¹ практически одинаковы. Основное их различие — в диапазоне проявления внешних колебательных мод: в аморфных образцах вместо полос кристаллической решетки одна аномально широкая полоса поглощения.

ИК-спектры пропускания сплавов системы GST состава Ge₂₀Sb₂₀Te₅₁ в интервале длин волн от 20 до 250 cm⁻¹ представляют собой бесструктурное плато, на фоне которого можно выделить несколько пиков перекрывающихся полос поглощения. Наиболее интенсивные из них в спектрах кристаллических образцов лежат при 51, 66, 79, 96, 117, 123, 148, 164, 183, 215 cm⁻¹ и при 45, 56, 66, 86, 92, 109, 127, 142, 152, 214 cm⁻¹ в спектрах частично

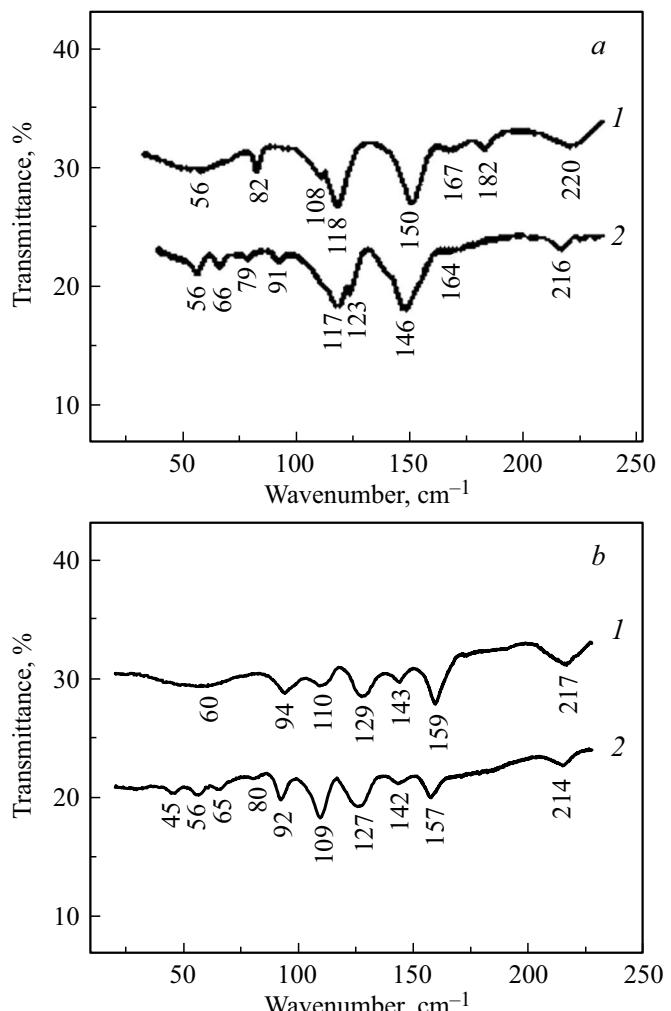


Рис. 2. ИК-спектры пропускания сплавов системы GST: *a* — спектры сплава Ge₁₄Sb₂₉Te₅₇; *b* — спектры сплава Ge₁₅Sb₁₅Te₇₀. Кривые 1 — в аморфном, 2 — в кристаллическом состоянии.

Частоты нормальных колебаний GeTe_4 и SbTe_3 в фононных спектрах сплава GST
составов $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ и $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$

Образец	Частоты нормальных колебаний, cm^{-1}									
	$\nu_1(\text{A}_1)^*$		$\nu_2(\text{E})$		$\nu_3(\text{F}_2)$		$\nu_4(\text{F}_2)$		$\nu_r(\text{F}_1)$	
	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
$\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ [23]	117	148	96	123	216	148	79	96	66	56
$\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}^{**}$	109	152	92	127	214	142	80	92	66	45
$\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$	110	165	92	117	225	149	81	92	65	51

Примечание. * ν_1 и ν_3 — валентные моды симметричных и антисимметричных колебаний, ν_2 и ν_4 — симметричные и антисимметричные деформационные моды, ν_r и ν_t — внешние моды для свободного вращения и трансляции. ** Данные настоящей работы.

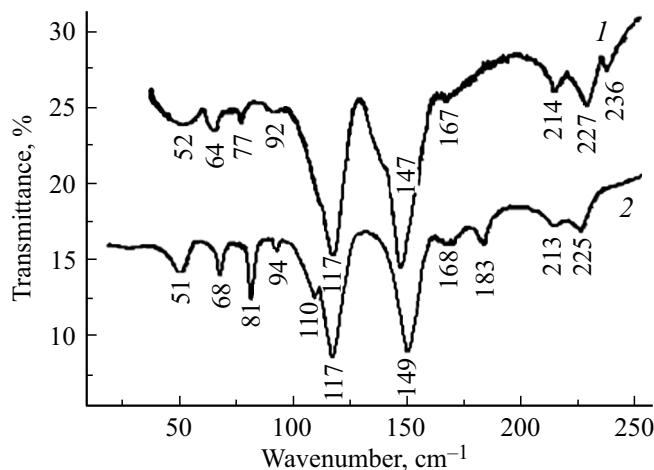


Рис. 3. ИК-спектры пропускания сплава системы GST состава $\text{Ge}_{29}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$: кривая 1 — в частично кристаллическом, 2 — в кристаллическом состоянии.

криスタллических („массивных“) образцов, соответственно. В спектрах „массивных“ образцов полосы незначительно (на $2\text{--}3 \text{ cm}^{-1}$) смещены к высоким частотам и перераспределены по интенсивности.

Отнесение полос в представленных спектрах проводилась на основании расчета, в котором сплав GST рассматривался как пространственно-трехмерный неорганический полимер, имеющий состав в виде двух ковалентно построенных структурных единиц областей ближнего порядка: тетраэдров GeTe_4 и тригональных пирамид Sb_2Te_3 . Идентичность колебательных спектров простых молекул и спектров твердых тел, содержащих те же или аналогичные структурные группы, оправдывает такой подход [20].

Пятиатомная тетраэдralная „молекула“ GeTe_4 , кристаллизующиеся в симметрии Td , имеет 15 активных в ИК- и рамановских мод подвижности, включающих 3 вращательных и 3 трансляционных моды. Активными ИК-модами будут 2 акустические моды симметрии A_{1u} и E и 4 оптические $2A_{1u}$ и $2E_u$. Для центра зоны Бриллюэна полное представление выражается как $G = A_1 + E + F_1 + 3F_2$, где моды A_1 и E соответствуют

ют внутримолекулярным валентным и деформационным колебательным модам Au и Eu , а моды F_1 и 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. Предсказываемые теорией группы моды для тетраэдрической симметрии и рассчитанные частоты фононов в точке G (Td) приведены в таблице; как видно из таблицы, согласуются с отнесением полос в спектре GeI_4 [21,22], который по массовому соотношению близок к GeTe_4 .

Видно также, что из-за нарушения правил отбора в ИК-спектрах молекул типа GeX_4 проявляются, кроме ИК-активных мод ν_3 и ν_4 , и другие предсказываемые фундаментальные моды, подтверждая, что кристаллическость GST сплава несовершенна [2].

Четырехатомная молекула SbTe_3 кристаллизуется в структуре с симметрией $C3v$ и имеет 12 фононных мод, включая внешние R- и T-моды для волнового вектора K . Для $K = 0$ теоретико-групповой анализ дает следующее полное представление: $G(C3v) = 2A1g + 2A1u + 2Eg + 2Eu$, включающее акустические ИК- и Раман-моды: $G_a = A1u + Eu$, $G_R = 2A1g + 2Eg$ и $G_{IR} = A1u + Eu$, где $A1u$ соответствует чистому вращению (ν_r), а Eu — чистой трансляции (ν_t). Валентные моды обозначены как ν_1 и ν_3 для полностью симметричных и антисимметричных колебаний соответственно. Моды деформационные обозначены как $\nu_2(A1)$ и $\nu_4(E)$. Все эти четыре колебания являются как ИК-, так и Раманактивными.

Предсказываемые теорией группы мод для пирамидальной симметрии и рассчитанные на ее основе частоты фононов в точке G ($C3v$) даны в таблице. Они хорошо согласуются с положением полос в спектре SbI_3 [24], что позволяет уверенно отнести фононные частоты и для SbTe_3 . Приведенное в таблице отнесение подтверждается при сравнении отношения между частотами валентных (ν_3/ν_1) и деформационных (ν_4/ν_2) мод для SbI_3 с аналогичными значениями, полученными при расчете. Видно, что эти отношения частот практически одинаковы для SbI_3 и SbTe_3 .

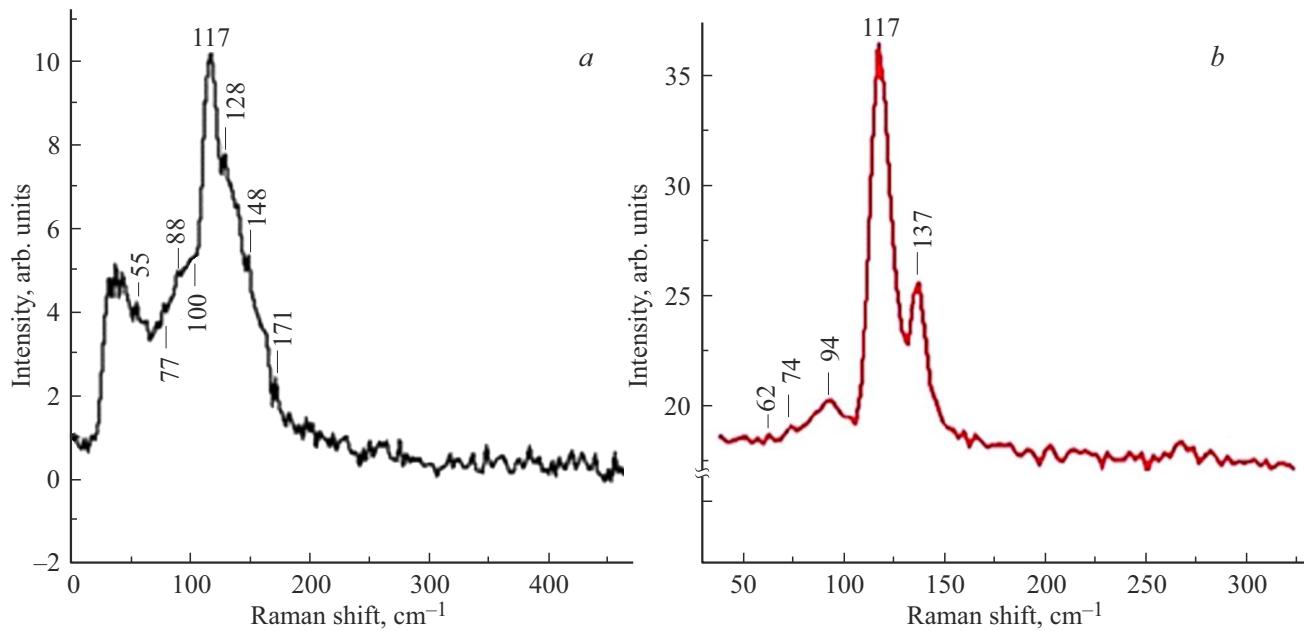


Рис. 4. Рамановские спектры объемного образца Ge₂₀Sb₂₀Te₅₁: *a* — до термообработки, *b* — после термообработки.

Отнесение ИК-полос в спектрах кристаллических составов Ge₁₅Sb₁₅Te₇₀ и Ge₁₄Sb₂₉Te₅₇, представленное в таблице, сопоставимо с известным из литературы [25,26] отнесением частот в Раман-спектрах GST-материалов. Так, самые интенсивные полосы в Раман-спектрах при 117 и 157 cm⁻¹ в кубическом Ge₂₂Sb₂₂Te₅₆ (GST 225) были связаны с валентными модами тетраэдров GeTe₄ и пирамид SbTe₃ соответственно. На рис. 4 представлены Раман-спектры Ge₂₀Sb₂₀Te₅₁ до и после термообработки при 400 °C.

Спектр объемного образца при комнатной температуре состоит из широкой полосы, охватывающей интервал частот 75–175 cm⁻¹, со слабыми максимумами при 88, 148 и 171 cm⁻¹. Максимумы при 62, 74 и 94 cm⁻¹ в спектре термообработанного образца представлены в спектре объемного образца широкой полосой с максимумом при ~50 cm⁻¹, тогда как максимумы при 117 и 74–90 cm⁻¹ присутствуют в спектре всех образцов.

Работы [25,27–32], посвященные исследованию особенностей рамановских спектров аморфных и кристаллических образцов Ge₂₀Sb₂₀Te₅₁, приписывали пик 117 cm⁻¹ к колебаниям дефектных октаэдрических структурных элементов на основе Ge. Полоса, локализованная на частоте 150 cm⁻¹ (в наших исследованиях при 147 cm⁻¹), непосредственно связана со структурным элементом Sb₂Te₃ и частично связана с пирамидальным структурным элементом SbTe₃ [27]. В исследованиях полоса с максимумами 145–150 cm⁻¹ связывалась с колебаниями связи Sb–Te в пирамидальном структурном элементе SbTe₃ [18] или же в октаэдрически координированных атомах Sb [31]. Широкая полоса при 137 cm⁻¹ также наблюдалась в работе [33] и связывалась с колебаниями гомеополярной связи Te–Te. Авторы указанной работы отметили, что данная полоса наблюдается только

в образцах, подвергшихся низкотемпературному отжигу. Пик при 137 cm⁻¹, соответствующий модам растяжения связи Te–Te, не проявлялся в рамановском спектре объемных образцов Ge₂₀Sb₂₀Te₅₁ [29], что считалось признаком хорошей кристаллизации.

Выполненный в исследовании расчет при этом уточняет, что в полосу с максимумом при 127 cm⁻¹ (колебание $\nu_1(A1)$ GeTe₄) также дает вклад мода $\nu_2(Eu)$ SbTe₃, тогда как частотный интервал 85–115 cm⁻¹ в ИК-спектрах сформирован, по крайней мере, двумя полосами при ~90 и 100 cm⁻¹, которые, согласно расчету, были отнесены к деформационным модам $\nu_2(E)$ и $\nu_4(F2)$ GeTe₄ и SbTe₃ соответственно. Пик при ~215 cm⁻¹, по-видимому, можно отнести к моде $\nu_3(F2)$ — асимметричному колебанию растяжения тетраэдра GeTe₄. Аналогичное отнесение этого пика в Раман-спектре кристаллического GeTe (изоструктурного Ge₂₂Sb₂₂Te₅₆), сделано в [34]. Полосы с максимумами при 92 и 142 cm⁻¹, которые здесь были отнесены к модам $\nu_2(E)$ и $\nu_3(E)$ GeTe₄ и SbTe₃ соответственно, в ИК-спектре Ge₁₅Sb₁₅Te₇₀ — соединения с повышенным содержанием теллура — могут также иметь вклад фрагментов, состоящих только из атомов теллура [35].

Отнесение полос в ИК-спектрах изученных поликристаллических сплавов было использовано для отнесения полос в спектрах тех же сплавов в аморфном (стеклообразном) состоянии. Так как спектры сплавов кристаллического и аморфного состояния (как это видно из рис. 2, *a*, кривые 1 и 2, и 2, *b*, кривые 1 и 2), не сильно отличаются друг от друга, особенно при $\nu > 100$ cm⁻¹, где проявляются внутримолекулярные моды структурных единиц.

Поскольку кристаллическая фаза более упорядочена, чем аморфная, этот факт показывает необычное сход-

ство аморфной и кристаллической структуры ближнего порядка в исследованных GST-системах, и приводит к выводу о сходной степени топологического „беспорядка“ между этими двумя состояниями. Т.е. локальная архитектура тетраэдров и пирамид системы GST остается неизменной при фазовом переходе.

В то же время анализ рис. 2 и 3 показывает, что фазовый переход приводит к радикальным изменениям в ИК-спектрах исследованных GST на частотах ниже 70 cm^{-1} , где проявляются колебания, связанные с внешними степенями свободы структурных единиц кристалла.

Согласно расчетам, пики поглощения при 79, 66 и 56 cm^{-1} в спектре кристаллического $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ и при 80, 66 и 45 cm^{-1} в спектре кристаллического $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ — это моды $\nu_t(\text{F}2)$, $\nu_t(\text{F}1)$ и $\nu_r(\text{F}1)$, обусловленные проявлением крутильных колебаний (либраций) и трансляций тетраэдров и пирамид.

В ИК-спектрах аморфных сплавов $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ и $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$ в этом же частотном диапазоне — только одна аномально широкая полоса с максимумом при $\sim 60\text{ cm}^{-1}$, которая может быть уверенно отнесена к Бозе-пiku в низкочастотных ИК- [36] и Раман-спектрах [14,15,37] аморфных твердых веществ.

Происхождение Бозе-пика в ИК- и Раман-спектрах аморфных твердых веществ связывают с нарушением правил отбора и ростом плотности колебательных состояний при аморфизации [36]. С потерей дальнего порядка система связанных гармонических осцилляторов (фонов типа $\nu_t(\text{F}2)$ и $\nu_r(\text{F}1)$) становится системой разориентированных ангармонических осцилляторов, сохраняющих лишь ограниченную коррелированность, т.е. средний порядок, на масштабах $10\text{--}30\text{ \AA}$ [37]. Отнесение Бозе-пика к проявлению этого коррелированного крутильно-колебательного движения (либрации) нескольких молекулярных групп обсуждается в работах [19,38].

Таким образом, в то время как в ИК-спектрах поликристаллических и аморфных GST-материалов в диапазоне, где проявляются *внутримолекулярные* моды, 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, но без ориентационной упорядоченности.

Выявленные на терагерцовых частотах изменения в спектрах позволяют предположить следующий сценарий фазового перехода в сплавах GST: присущие „тетраэдрическим“ и „пирамидальным“ структурным единицам в этих сплавах локальные искажения способствуют образованию связей Ge–Ge и Ge–Sb [39]. Скоррелированные либрации этих структур при заметной доле вакансий приводят к формированию среднего (цепочечного) порядка в системе. (Об этом свидетельствует наличие Бозе-пика в ИК-спектрах). Для осуществления перехода такой GST-системы в упорядоченное состояние не требуется разрыва химических связей и перестройки локальных структур; достаточно переориентации имеющихся блоков.

Такой переход порядок–беспорядок, в сущности, является релаксационным переходом по механизму быстрой β -релаксации Джохари–Гольдштейна [40]. Подобный переход реализуется с преодолением минимальных потенциальных барьеров и с минимальным временем релаксации.

4. Заключение

В настоящей работе ИК-спектры пропускания поликристаллических и стеклообразных материалов системы GST состава $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$, $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ и $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$ были измерены в спектральном диапазоне $20\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ при комнатной температуре, а также проанализированы на основе расчетов и литературных данных.

Сделанные отнесения и выявленные различия в спектрах аморфных и кристаллических образцов позволяют предположить следующий вероятный молекулярный механизм обратимых аморфно-кристаллических превращений в сплавах GST. Согласно большинству существующих моделей, присутствие в низкочастотных ИК- и Раман-спектрах Бозе-пика — признака наличия среднего порядка в структуре аморфного тела — обусловлено скоррелированным крутильно-колебательным движением (либрацией) фрагментов этой структуры. Эти фрагменты структуры среднего порядка могут играть роль центров кристаллизации в нано-масштабе, а их либрация может рассматриваться как предшествующая появлению фонаров 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 системе. В этом случае кристаллизация GST не затрагивает всей ковалентной сети, но больше похожа на т.н. β -релаксацию, когда релаксируют только ее фрагменты. Этот процесс не требует больших атомных смещений и происходит с наносекундным временем релаксации.

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. A.V. Kolobov. Berlin, Wiley-VCH (2003). Ch. 18.
- [2] A.V. Kolobov, J. Tominaga. Chalcogenides: Metastability and Phase Change Phenomena. Berlin, Springer-Verlag (2012).
- [3] F.C. Mocanu, K. Konstantinou, T.H. Lee, N. Bernstein, V.L. Deringer, G. Csányi, S.R. Elliott. J. Phys. Chem. B **122**, 38, 8998 (2018).
- [4] D. Lencer, M. Salina, M. Wuttig. Adv. Mater. **23**, 18, 2030 (2011).

- [5] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga. *Nature Mater.* **3**, 10, 703 (2004).
- [6] D.A. Baker, M.A. Paesler, G. Lucovsky, S.C. Agarwal, P.C. Taylor. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 25, 255501 (2006).
- [7] S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, K. Suzuya, H. Tanaka, Y. Moritomo, T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Tanaka, H. Suematsu, M. Takata. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 20, 201910 (2006).
- [8] S. Caravati, M. Bernasconi, T.D. Kühne, M. Krack, M. Parrinello. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 17, 171906 (2007).
- [9] J. Akola, R.O. Jones. *Phys. Rev. B* **76**, 23, 235201 (2007).
- [10] R. Mazzarello, S. Caravati, S. Angioletti-Uberti, M. Bernasconi, M. Parrinello. *Phys. Rev. Lett.* **104**, 8, 085503 (2010).
- [11] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig. *Nature Mater.* **7**, 8, 653 (2008).
- [12] M. Wuttig, D. Lusebrink, D. Wamwangi, W. Welnic, M. Gilleben, R. Dronkowski. *Nature Mater.* **6**, 2, 122 (2007).
- [13] J.Y. Raty, V. Godlevsky, P. Ghosez, C. Bichara, J.P. Gaspard, J.R. Chelikowsky. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 9, 1950 (2000).
- [14] K.V. Shportko, E.F. Venger. *Nanoscale Res. Lett.* **10**, 1, 33 (2015).
- [15] V. Bragaglia, K. Holldack, J.E. Boschker, F. Arciprete, E. Zallo, T. Flissikowski, R. Calarco. *Sci. Rep.* **6**, 1, 28560 (2016).
- [16] K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, G.A. Voyatzis, A.V. Kolobov, M. Ribes, J.J. Tominaga. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3, 965 (2006).
- [17] K.D. Möller, W.G. Rothshild. *Far Infrared Spectroscopy*. Wiley-Interscience, N.Y. (1971).
- [18] В.С. Либов, Т.С. Перова. Низкочастотная спектроскопия межмолекулярных взаимодействий в конденсированных средах. *Труды ГОИ* **81**, 215, 3 (1992).
- [19] V.B. Voloshinov, N. Gupta, L.A. Kulakova, V.S. Khorkin, B.T. Melekh, G.A. Knyazev. *J. Opt.* **18**, 2, 025402 (2016).
- [20] А. Фельц. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Мир, М. (1986). [A. Feltz. Amorphe und glasartige anorganische Festkörper. De Gruyter, Berlin/Boston (1983).]
- [21] H. Stammreich, R. Forneris, Y. Tavares. *J. Chem. Phys.* **25**, 3, 580 (1956).
- [22] M.L. Delwaille. *Comptes Rendus Acad. Sci.* **238**, 1, 84 (1954).
- [23] В.А. Рыжов, Б.Т. Мелех. *ФТП* **52**, 2, 221 (2018). [V.A. Ryzhov, B.T. Melekh. *Semiconductord* **52**, 2, 209 (2018).]
- [24] W.Z. Kiefer. *Z. Naturforsch.* **25a**, 1101 (1970).
- [25] P. Němec, V. Nazabal, A. Moreac, J. Gutwirth, L. Beneš, M. Frumar. *Mater. Chem. Phys.* **136**, 2–3, 935 (2012).
- [26] S. Kozyukhin, M. Veres, H.P. Nguyen, A. Ingram, V. Kudoyarova. *Phys. Procedia* **44**, 82 (2013).
- [27] K. Shportko, L. Revutska, O. Paiuk, J. Baran, A. Stronski, A. Gubanova, E. Venger. *Opt. Mater.* **73**, 489 (2017).
- [28] B. Liu, Z. Song, T. Zhang, S. Feng, B. Chen. *Chinese Phys.* **13**, 11, 1947 (2004).
- [29] E. Cho, S. Yoon, H.R. Yoon, W. Jo. *J. Korean Phys. Soc.* **48**, 6, 1616 (2006).
- [30] G.C. Sosso, S. Caravati, R. Mazzarello, M. Bernasconi. *Phys. Rev. B* **83**, 13, 134201 (2011).
- [31] S.A. Kozyukhin, V.H. Kudoyarova, H.P. Nguyen, A. Smirnov, V. Lebedev. *Physica Status Solidi C* **8**, 9, 2688 (2011).
- [32] G. Bulai, O. Pompilian, S. Gurlui, P. Nemec, V. Nazabal, N. Cimpoesu, B. Chazallon, C. Focsa. *Nanomaterials (Basel)* **9**, 5, 676 (2019). doi: 10.3390/nano9050676.
- [33] J. Tominaga, N. Atoda. *Jpn. J. Appl. Phys.* **38**, 3B, L322 (1999).
- [34] M. Upadhyay, S. Murugavel, M. Anbarasu, T.R. Ravindran. *J. Appl. Phys.* **110**, 8, 083711 (2011).
- [35] P. Grosse, W. Richter. In: *Landolt-Bornstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, v. 17 / Ed. O. Madelung. Springer, Berlin (1983).
- [36] M. Naftaly, E.R. Miles. *J. Non-Cryst. Solids* **351**, 40–42, 3341 (2005).
- [37] G.P. Johari. *J. Non-Cryst. Solids* **307–310**, 114 (2002).
- [38] J. Baran, N.A. Davydova, A.J. Pietraszko. *Mol. Struct.* **744–747**, 301 (2005).
- [39] A.V. Kolobov, M. Krbał, P. Fons, J. Tominaga, T. Uruga. *Nature Chem.* **3**, 4, 311 (2011).
- [40] G.P. Johari. *J. Non-Cryst. Solids* **307–310**, 317 (2002).

Редактор Е.В. Толстякова