

03,16

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

© В.А. Рыжов<sup>1</sup>, Л.П. Казакова<sup>1,2</sup>, С.Н. Гарибова<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Государственный лесотехнический университет им. С.М. Кирова,  
Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> 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-сурьма-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  $20\text{--}250\text{ см}^{-1}$  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 считать 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  $90^\circ$  в тетраэдрическое окружение с 4-мя ближайшими соседями и связующими углами порядка  $109^\circ$  [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  $190\text{ см}^{-1}$ , тогда как основные пики

при  $\sim 120$  и  $\sim 140 \text{ см}^{-1}$  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 Раман-спектрах, 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  $20\text{--}250 \text{ см}^{-1}$  ( $0.6\text{--}7 \text{ THz}$ ) 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 откачанных запаянных кварцевых ампулах (остаточное давление  $\sim 10^{-3} \text{ Pa}$ ). Синтез происходил при температуре  $950^\circ\text{C}$  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 откачанных запаянных кварцевых ампулах с удлинённым 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).

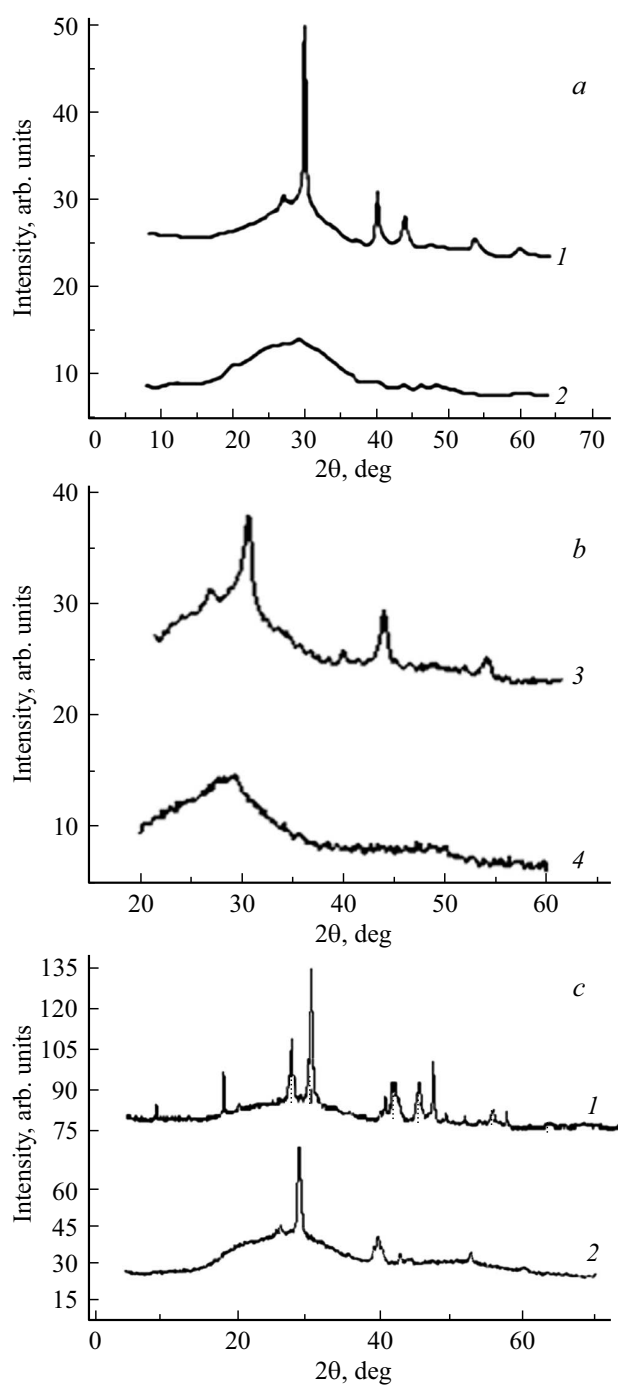
На рис. 1 представлены рентгенограммы быстро охлажденных и термически отожженных при  $200^\circ\text{C}$  сплавов  $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$  и  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ , а также угловые распределения интенсивности рентгеновской дифракции  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20.5}\text{Te}_{51}$  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  $10^{-4} \text{ mm Hg}$  кварцевых ампулах. Синтез проводили при температуре  $900^\circ\text{C}$  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  $150\text{--}250 \text{ см}^{-1}$  были зарегистрированы на спектрометре FIS-21 фирмы Hitachi. Регистрация спектров в области  $20\text{--}150 \text{ см}^{-1}$  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  $1\text{--}2 \text{ см}^{-1}$ . Измерения выполнены с использованием метода полиэтиленовых таблеток. Аморфные и поликристаллические образцы тщательно измельчались до среднего размера частиц  $10\text{--}15 \text{ }\mu\text{m}$  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  $\sim 4 \text{ }\mu\text{m}$ . Приемником излучения служила охлаждаемая CCD-камера ( $-70^\circ\text{C}$ ), работающая в режиме счета фотонов, время экспозиции было  $10\text{--}40 \text{ s}$  при мощности лазерного излучения 9 mW, погрешность спектрального разрешения —  $0.5 \text{ см}^{-1}$ .



**Рис. 1.** *a* и *b* — рентгеновские спектры сплавов  $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$  (кривые 1, 2) и  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$  (3, 4). Рентгеновское сканирование сплавов, закаленных в жидком азоте (2, 4). Рентгеновское сканирование термически отожженных сплавов при  $200^\circ\text{C}$  (1, 3). *c* — угловые распределения интенсивности рентгеновской дифракции  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20.5}\text{Te}_{51}$ : при комнатной температуре (кривая 1 — объемный образец до термообработки, 2 — после термообработки).

### 3. Результаты и их обсуждение

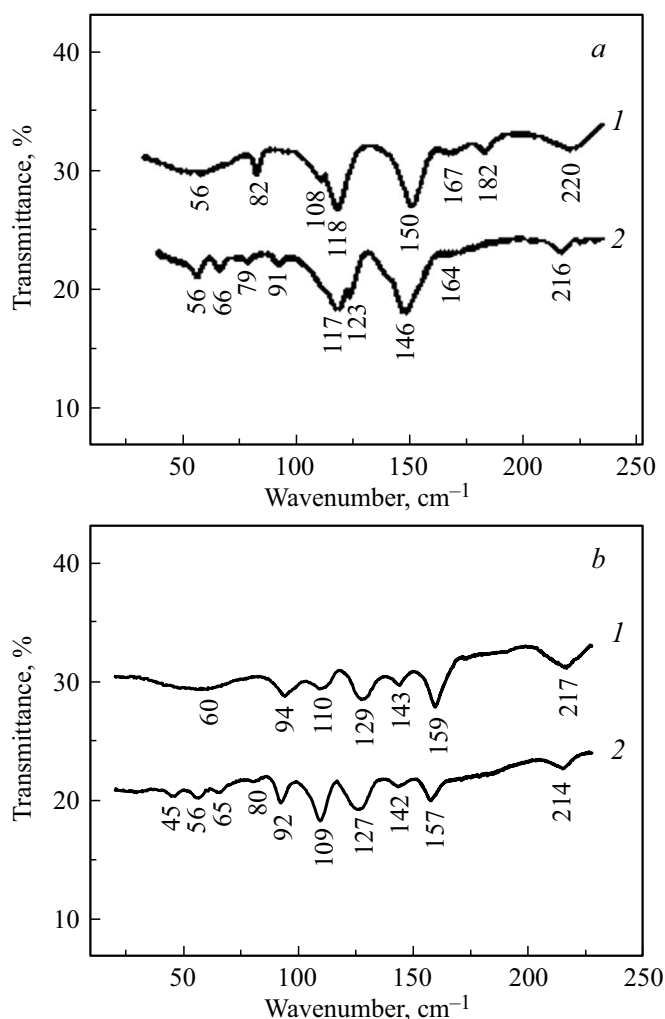
На рис. 2 представлены низкочастотные ИК-спектры пропускания поликристаллического и аморфного GST-

материала составов  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$  и  $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$  в диапазоне  $20\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ .

На рис. 3 представлены низкочастотные ИК-спектры пропускания частично кристаллического GST-материала состава  $\text{Ge}_{29}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$  в диапазоне  $20\text{--}250\text{ cm}^{-1}$ .

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

ИК-спектры пропускания сплавов системы GST состава  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$  в интервале длин волн от 20 до  $250\text{ cm}^{-1}$  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,  $215\text{ cm}^{-1}$  и при 45, 56, 66, 86, 92, 109, 127, 142, 152,  $214\text{ cm}^{-1}$  в спектрах частично



**Рис. 2.** ИК-спектры пропускания сплавов системы GST: *a* — спектры сплава  $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ ; *b* — спектры сплава  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$ . Кривые 1 — в аморфном, 2 — в кристаллическом состоянии.

Частоты нормальных колебаний  $\text{GeTe}_4$  и  $\text{SbTe}_3$  в фоновых 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, $\text{cm}^{-1}$									
	$\nu_1(\text{A}_1)^*$		$\nu_2(\text{E})$		$\nu_3(\text{F}_2)$		$\nu_4(\text{F}_2)$		$\nu_r(\text{F}_1)$	
	$\text{GeTe}_4$	$\text{SbTe}_3$	$\text{GeTe}_4$	$\text{SbTe}_3$	$\text{GeTe}_4$	$\text{SbTe}_3$	$\text{GeTe}_4$	$\text{SbTe}_3$	$\text{GeTe}_4$	$\text{SbTe}_3$
$\text{GeTe}_4$ [15]	125	—	87	—	209	—	78	—	60	—
$\text{SbTe}_3$ [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. \*  $\nu_1$  и  $\nu_3$  — валентные моды симметричных и антисимметричных колебаний,  $\nu_2$  и  $\nu_4$  — симметричные и антисимметричные деформационные моды,  $\nu_r$  и  $\nu_t$  — внешние моды для свободного вращения и трансляции. \*\* Данные настоящей работы.

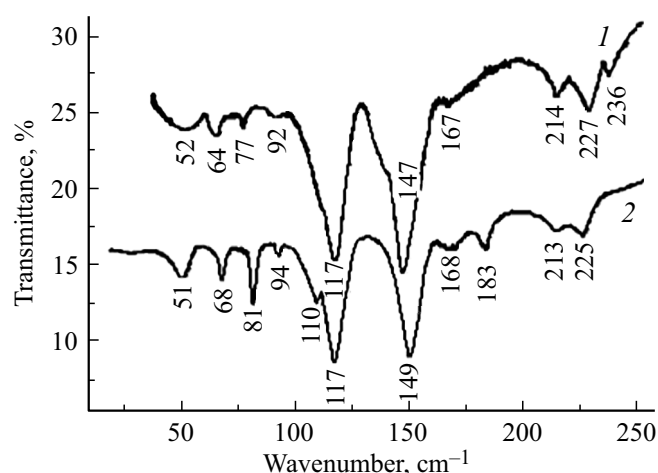


Рис. 3. ИК-спектры пропускания сплава системы GST состава  $\text{Ge}_{29}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$ : кривая 1 — в частично кристаллическом, 2 — в кристаллическом состоянии.

кристаллических („массивных“) образцов, соответственно. В спектрах „массивных“ образцов полосы незначительно (на 2–3  $\text{cm}^{-1}$ ) 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  $\text{GeTe}_4$  и тригональных пирамид  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Идентичность колебательных спектров простых молекул и спектров твердых тел, содержащих те же или аналогичные структурные группы, оправдывает такой подход [20].

Пятиатомная тетраэдральная „молекула“  $\text{GeTe}_4$ , кристаллизующиеся в симметрии  $T_d$ , имеет 15 активных в ИК- и рамановских мод подвижности, включающих 3 вращательных и 3 трансляционных моды. Активными ИК-модами будут 2 акустические моды симметрии  $\text{A}_{1u}$  и  $\text{E}_u$  и 4 оптические  $2\text{A}_{1u}$  и  $2\text{E}_u$ . Для центра зоны Бриллюэна полное представление выражается как  $G = \text{A}_1 + \text{E} + \text{F}_1 + 3\text{F}_2$ , где моды  $\text{A}_1$  и  $\text{E}$  соответству-

ют внутримолекулярным валентным и деформационным колебательным модам  $\text{A}_u$  и  $\text{E}_u$ , а моды  $\text{F}_1$  и  $\text{F}_2$  — внешним, вращательной (либрационной) моде  $\text{F}_1(\nu_r)$  и трансляционной моде  $\text{F}_2(\nu_t)$ . Моды  $\text{A}_1 + \text{E} + 2\text{F}_2$ , обозначаемые обычно как  $\nu_1$ ,  $\nu_2$ ,  $\nu_3$  и  $\nu_4$  соответственно, являются внутренними модами тетраэдров  $\text{GeTe}_4$  сплавов GST. Предсказываемые теорией групп моды для тетраэдрической симметрии и рассчитанные частоты фононов в точке G ( $T_d$ ) приведены в таблице; как видно из таблицы, согласуются с отнесением полос в спектре  $\text{GeI}_4$  [21,22], который по массовому соотношению близок к  $\text{GeTe}_4$ .

Видно также, что из-за нарушения правил отбора в ИК-спектрах молекул типа  $\text{GeX}_4$  проявляются, кроме ИК-активных мод  $\nu_3$  и  $\nu_4$ , и другие предсказываемые фундаментальные моды, подтверждая, что кристалличность GST сплава несовершенна [2].

Четырехатомная молекула  $\text{SbTe}_3$  кристаллизуется в структуре с симметрией  $\text{C}_{3v}$  и имеет 12 фоновых мод, включая внешние R- и T-моды для волнового вектора  $K$ . Для  $K = 0$  теоретико-групповой анализ дает следующее полное представление:  $G(\text{C}_{3v}) = 2\text{A}_1g + 2\text{A}_1u + 2\text{E}_g + 2\text{E}_u$ , включающее акустические ИК- и Раман-моды:  $G_a = \text{A}_{1u} + \text{E}_u$ ,  $G_R = 2\text{A}_1g + 2\text{E}_g$  и  $G_{IR} = \text{A}_{1u} + \text{E}_u$ , где  $\text{A}_{1u}$  соответствует чистому вращению ( $\nu_r$ ), а  $\text{E}_u$  — чистой трансляции ( $\nu_t$ ). Валентные моды обозначены как  $\nu_1$  и  $\nu_3$  для полностью симметричных и антисимметричных колебаний соответственно. Моды деформационные обозначены как  $\nu_2(\text{A}_1)$  и  $\nu_4(\text{E})$ . Все эти четыре колебания являются как ИК-, так и Раман-активными.

Предсказываемые теорией групп моды для пирамидальной симметрии и рассчитанные на ее основе частоты фононов в точке G ( $\text{C}_{3v}$ ) даны в таблице. Они хорошо согласуются с положением полос в спектре  $\text{SbI}_3$  [24], что позволяет уверенно отнести фоновые частоты и для  $\text{SbTe}_3$ . Приведенное в таблице отнесение подтверждается при сравнении отношения между частотами валентных ( $\nu_3/\nu_1$ ) и деформационных ( $\nu_4/\nu_2$ ) мод для  $\text{SbI}_3$  с аналогичными значениями, полученными при расчете. Видно, что эти отношения частот практически одинаковы для  $\text{SbI}_3$  и  $\text{SbTe}_3$ .

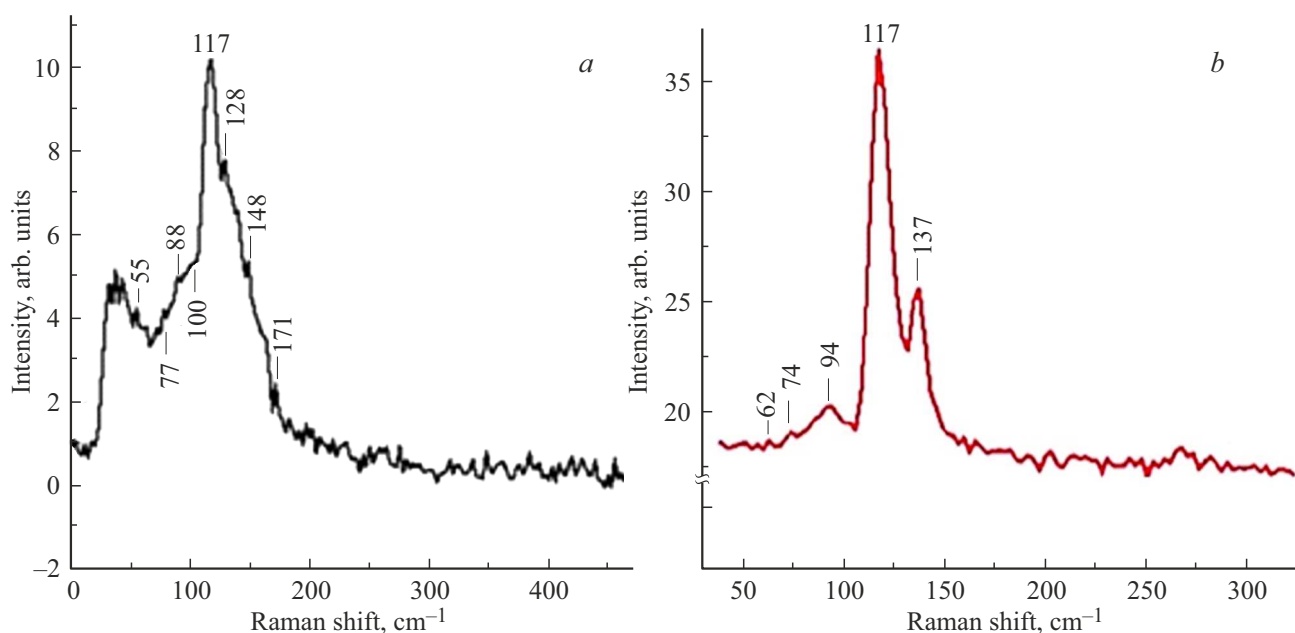


Рис. 4. Рамановские спектры объемного образца  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$ : *a* — до термообработки, *b* — после термообработки.

Отнесение ИК-полос в спектрах кристаллических составов  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$  и  $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$ , 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  $\text{cm}^{-1}$  в кубическом  $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$  (GST 225) были связаны с валентными модами тетраэдров  $\text{GeTe}_4$  и пирамид  $\text{SbTe}_3$  соответственно. На рис. 4 представлены Раман-спектры  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$  до и после термообработки при 400 °С.

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

Работы [25,27–32], посвященные исследованию особенностей рамановских спектров аморфных и кристаллических образцов  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$ , приписывали пик 117  $\text{cm}^{-1}$  к колебаниям дефектных октаэдрических структурных элементов на основе Ge. Полоса, локализованная на частоте 150  $\text{cm}^{-1}$  (в наших исследованиях при 147  $\text{cm}^{-1}$ ), непосредственно связана со структурным элементом  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и частично связана с пирамидальным структурным элементом  $\text{SbTe}_3$  [27]. В исследованиях полоса с максимумами 145–150  $\text{cm}^{-1}$  связывалась с колебаниями связи Sb–Te в пирамидальном структурном элементе  $\text{SbTe}_3$  [18] или же в октаэдрически координированных атомах Sb [31]. Широкая полоса при 137  $\text{cm}^{-1}$  также наблюдалась в работе [33] и связывалась с колебаниями гомеоплярной связи Te–Te. Авторы указанной работы отметили, что данная полоса наблюдается только

в образцах, подвергшихся низкотемпературному отжигу. Пик при 137  $\text{cm}^{-1}$ , соответствующий модам растяжения связи Te–Te, не проявлялся в рамановском спектре объемных образцов  $\text{Ge}_{20}\text{Sb}_{20}\text{Te}_{51}$  [29], что считалось признаком хорошей кристаллизации.

Выполненный в исследовании расчет при этом уточняет, что в полосу с максимумом при 127  $\text{cm}^{-1}$  (колебание  $\nu_1(\text{A}_1)$   $\text{GeTe}_4$ ) также дает вклад мода  $\nu_2(\text{Eu})$   $\text{SbTe}_3$ , тогда как частотный интервал 85–115  $\text{cm}^{-1}$  в ИК-спектрах сформирован, по крайней мере, двумя полосами при ~ 90 и 100  $\text{cm}^{-1}$ , которые, согласно расчету, были отнесены к деформационным модам  $\nu_2(\text{E})$  и  $\nu_4(\text{F}_2)$   $\text{GeTe}_4$  и  $\text{SbTe}_3$  соответственно. Пик при ~ 215  $\text{cm}^{-1}$ , по-видимому, можно отнести к моде  $\nu_3(\text{F}_2)$  — асимметричному колебанию растяжения тетраэдра  $\text{GeTe}_4$ . Аналогичное отнесение этого пика в Раман-спектре кристаллического GeTe (изоструктурного  $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ ), сделано в [34]. Полосы с максимумами при 92 и 142  $\text{cm}^{-1}$ , которые здесь были отнесены к модам  $\nu_2(\text{E})$  и  $\nu_3(\text{E})$   $\text{GeTe}_4$  и  $\text{SbTe}_3$  соответственно, в ИК-спектре  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$  — 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  $\nu > 100 \text{ cm}^{-1}$ , 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  $70\text{ см}^{-1}$ , где проявляются колебания, связанные с внешними степенями свободы структурных единиц кристалла.

Согласно расчетам, пики поглощения при  $79$ ,  $66$  и  $56\text{ см}^{-1}$  в спектре кристаллического  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{15}\text{Te}_{70}$  и при  $80$ ,  $66$  и  $45\text{ см}^{-1}$  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  $\sim 60\text{ см}^{-1}$ , которая может быть уверенно отнесена к Бозе-пику 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 (фононов 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  $\beta$ -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  $20\text{--}250\text{ см}^{-1}$  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 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 т.н.  $\beta$ -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. Salinga, 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. Dronskowski. *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. Voyiatzis, A.V. Kolobov, M. Ribes, J.J. Tominaga. *J. Phys.: Condens. Matter* **18**, 3, 965 (2006).
- [17] K.D. Möller, W.G. Rothschild. *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**, 2/5, 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. Delwaulle. *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. *Semiconductors* **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. Sossio, 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. Krbal, 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