

**КОНСТРУКЦИОННЫЕ
И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ**

УДК 53.06, 653.915

**ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ФОТОИНДУЦИРОВАННОГО
ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА ИЗ АМОРФНОЙ В КРИСТАЛЛИЧЕСКУЮ ФАЗУ
В $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$**

© 2022 г. С. М. Якубенья^{1,*}, А. С. Мищенко²

¹ *Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия*

² *RIKEN Center for Emergent Matter Science (CEMS), 2-1 Hirosawa, Wako, Japan*

*E-mail: seryak56@mail.ru

Поступила в редакцию 15.03.2022 г.

После доработки 20.03.2022 г.

Принята к публикации 20.03.2022 г.

Предложена феноменологическая модель фотоиндуцированного фазового перехода в Ge–Sb–Te из аморфной в тетраэдрическую кристаллическую фазу. В основу модели положена концепция двойных дефектов, разработанная для кремния, легированного различными примесными ионами, использованная для описания систем на основе арсенида галлия. Суть концепции сводится к рассмотрению различных дефектов (замещения и внедрения) с единых позиций, а именно: такие дефекты являются предельными случаями двойного дефекта, состоящего из примесного иона и вакансии кристаллической решетки, расположенными друг относительно друга на бесконечно малом и бесконечно большом расстоянии соответственно. Допускается также существование промежуточного типа дефекта, получившего название парного дефекта, состоящего из вакансии и примесного иона, занимающего по отношению к ней позицию в ближайшем междоузлии. Между ними имеет место одна насыщенная валентная связь. В большинстве случаев, несмотря на возможность существования парных дефектов с различными расстояниями между партнерами, входящими в состав парного дефекта, удается обойтись одним типом таких двойных дефектов, что, по всей видимости, связано с быстрым изменением интеграла перекрытия волновых функций электронов с изменением расстояния между партнерами. Применительно к данной системе представление о парных дефектах играет ключевую роль. Предлагаемый механизм объясняет, почему требуются фотовозбуждение системы и одновременное нагревание ее до температуры более 160°C для перехода из аморфной фазы в метастабильную кристаллическую. Смещение химического потенциала в более высокоэнергетическую позицию при повышении температуры стабилизирует кристаллическую фазу, нестабильную при более низких температурах. Более того, изменение степени заполнения орбиталей дефектов в результате облучения светом приводит к аккумулярованию дырок на соседних ионах Ge и Te, в результате чего ион германия выталкивается из узла в междоузлие, и кулоновская энергия расталкивания минимизируется. Наиболее вероятным при этом является представление о реализации механизма отрицательной энергии кулоновской корреляции для ионов Ge в такой системе.

DOI: 10.56304/S2782375X22040143

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время не существует единой точки зрения на природу фотоиндуцированного перехода в системах Ge–Sb–Te. Идея использовать фотоиндуцированный фазовый переход для хранения данных высказывалась в [1], в результате интенсивных исследований [2, 3] была разработана технология использования таких материалов для перезаписываемых DVD-дисков и многих других коммерческих изделий [4].

Существует целый класс псевдобинарных соединений $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ на основе халькогенидов теллура. Будем использовать данное обозначение для всех стабильных стехиометрических

составов, включая GeTe и Sb_2Te_3 , в силу того, что им отвечают различные целые m и n , включая ноль. Более того, такая запись подчеркивает слоистую структуру соединений [5]. Все соединения данного класса демонстрируют очень схожие свойства [6–9], которые непрерывно изменяются по мере изменения их химического состава. Причина такого псевдонепрерывного изменения свойств кроется в том, что большинство соединений представляет собой смесь различных структурных фаз, а экспериментальные исследования физических свойств системы усредняют их по этим фазам.

Наиболее важной для практического применения и поэтому наиболее исследованной структурой является $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (**GST225**). Такая система является важной для технологического применения, поскольку выдерживает более миллиона быстрых переходов между аморфной и кристаллической фазами и демонстрирует высокую стабильность фотоконвертированного состояния.

В данной работе обсудим только переход из аморфной в искаженную фазу каменной соли и не будем обсуждать второй фазовый переход в гексагональную фазу, который наблюдается в ряде таких соединений при более высоких температурах ($\sim 200^\circ\text{C}$).

Хотя система GST225 изучена достаточно хорошо с точки зрения промышленного применения, знания об этом материале носят чисто эмпирический характер [5, 10, 11], и понимание природы фотоиндуцированного перехода еще далеко от приемлемого. Отсутствие понимания природы фотоиндуцированного фазового перехода в такого рода системах, пусть даже феноменологического, затрудняет поиск систем с аналогичными или даже лучшими свойствами для нужд микроэлектроники.

В данной работе предложена феноменологическая модель механизма стабилизации фотоиндуцированного фазового перехода в псевдобинарных системах $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$. Модель основана на температурной зависимости положения химического потенциала в аморфной фазе и объясняет, почему повышение температуры является необходимым условием реконструкции электронной подсистемы в условиях интенсивного лазерного облучения. Однако изменения в электронной подсистеме являются нестабильными, если они не сопровождаются перестройкой в кристаллической решетке системы, описываемой в рамках концепции двойных дефектов [12, 13].

Парадигма двойных дефектов является обязательной к рассмотрению, когда свойства материала зависят от взаимодействия между дефектами, что не учитывается в рамках стандартного подхода [14, 15] и, соответственно, корреляциями между различными типами дефектов пренебрегается.

Рассмотрены концепция двойных дефектов применительно к GST-подобным материалам, свойства системы в равновесном состоянии и отдельно в условиях фотовозбуждения и предложен феноменологический механизм стабилизации фотоинвертированного состояния.

ДВОЙНЫЕ ДЕФЕКТЫ В GST

В рамках стандартного подхода к описанию дефектов в полупроводниках каждый сорт дефектов [14, 15], будь то междоузельный $\{X_i\}$ (как примесный, так и собственный) или узельный $\{X_j\}$

(дефект замещения), рассматривается независимо друг от друга.

В то же время в рамках модели двойных дефектов [12, 13] они рассматриваются как два предельных случая двойного дефекта, состоящего из междоузельного атома $\{X_i\}$ и вакансии кристаллической решетки $\{V_{\text{host}}\}$. То есть в случае чисто междоузельного дефекта расстояние между партнерами бесконечно, а в случае дефекта замещения равно нулю. Ион кристаллической решетки, занимающий позицию в узле, является частным случаем дефекта замещения в рамках данной модели.

Частным случаем двойного дефекта применительно к GST является парный дефект, в котором ион германия смещен из узла кристаллической решетки в ближайшее междоузелье, иными словами, дефект $\{\text{Ge}_i-V_{\text{Ge}}\}$ состоит из двух компонент: междоузельного атома германия Ge_i и одноименной вакансии V_{Ge} . Свойства такого дефекта и определяют процесс фотоконвертации. Как будет показано ниже, электроны, заполняющие орбитали двойного дефекта, следует разделить на три типа: электроны, заполняющие орбитали, формирующие валентную зону кристалла; локализованные на остовных (атомноподобных) орбиталях соответствующего свободного атома; электроны, заполняющие так называемые DBH-орбитали (гибриды оборванных связей матрицы) [12, 13]. Принципиальное различие между ними кроется в различии их поведения при изменении положения химического потенциала в системе относительно уровня вакуума. Электроны, локализованные на валентных связях, формируют валентную зону кристалла. В случае парного дефекта $\{\text{Ge}_i-V_{\text{Ge}}\}$ — два электрона заполняют связующую орбиталь, в результате чего имеет место одна насыщенная валентная связь. Такие электроны относятся к коллективным состояниям валентной зоны, и степень заполнения подобных состояний слабо зависит от положения химического потенциала в щели полупроводника.

Степень заполнения остовных орбиталей электронами практически не зависит от положения химического потенциала. Антисвязующая компонента таких состояний лежит выше уровня вакуума и, как следствие этого, связующая компонента таких состояний не может существовать в интервале энергий, которые могут быть ассоциированы с зонной структурой соединения. Можно показать, что любое состояние, имеющее энергию связи больше, чем E_{cr} (величина зависит от типа дефекта и соединения), можно отнести к остовным состояниям [12, 13]. Величина критической энергии E_{cr} для дефекта $\{\text{Ge}_i-V_{\text{Ge}}\}$ больше, чем второй потенциал ионизации Ge (~ 16 эВ) [16], но меньше, чем третий потенциал ионизации марганца (~ 33 эВ) [16]. Такая оценка для E_{cr}

согласуется с данными измерения намагниченности $\text{Ge}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [17, 18], согласно которым ионы марганца находятся в состоянии Mn^{+2} при $x > 0$. Из этого можно сделать вывод, что максимально возможное зарядовое состояние дефекта есть $\{\text{Ge}_i - V_{\text{Ge}}\}^{+2}$ независимо от положения уровня химического потенциала.

Третий тип электронов заполняет орбитали, не имеющие соответствующего партнера на ближайшем узле, но по энергетической шкале совпадающие с зонной структурой кристалла. В случае чисто междоузельных дефектов такие орбитали получили название “гибриды оборванных состояний” (**DBH-states**) [19]. В случае парного дефекта $\{\text{Ge}_i - V_{\text{Ge}}\}$, когда ион выталкивается из узла в ближайшее междоузлие, для обозначения такого рода орбиталей будем использовать название “оборванные гибриды матрицы” (**DHH-states**). Различие между DBH и DHH достаточно существенное и связано с тем, что, если изменение степени заполнения орбиталей DBH связано с изменением зарядового состояния чисто междоузельного дефекта, имеющего перекрытие волновых функций со всеми ближайшими соседями, то во втором случае имеет место быть перекрытие волновых функций только с одним из окружающих ионов. Как следствие, энергия кулоновской корреляции U для орбиталей DBH и DHH сильно различается.

При этом заполнение орбиталей DHH наиболее чувствительно к положению химического потенциала и является ключевым моментом в понимании физики фотопревращений. Далее обсудим физические свойства аморфной фазы GST, которые определяются как дефектами в узлах катионной подрешетки, так и парными дефектами с участием вакансий в катионной подрешетке системы.

РАВНОВЕСНЫЕ СВОЙСТВА GST

Существуют несколько структурных модификаций GST, которые стабильны или метастабильны при различных температурах [20]. Обычно пленки готовятся посредством магнетронного напыления на стеклянную подложку либо на пластину кристаллического кремния, покрытого оксидной пленкой [6]. В результате такого напыления получается широкозонный аморфный полупроводник [7, 21] с большой оптической щелью $E_{\text{og}} \approx 0.7\text{--}0.85$ эВ, характеризующийся большим удельным сопротивлением и малой фотопроводимостью [6]. Эта фаза, согласно экспериментальным исследованиям спектров EXAFS [22, 23], характеризуется наличием ближнего порядка в катионной подрешетке, и, как следствие, плотность состояний валентной зоны (**DOS**) может быть описана в терминах экспериментально измеряемой эффективной массы дырок.

Дырочный тип проводимости аморфной фазы обусловлен междоузельными атомами из катионной подрешетки, а также вакансиями в этой подрешетке, концентрация которых колеблется в интервале 2–20% [24]. Большая концентрация дефектов и слабая локализация состояний типа DHH и DBH в щели приводят к появлению в оптических спектрах поглощения так называемых урбаховских хвостов плотности состояний, протянувшихся вплоть до 80 мЭв выше потолка валентной зоны [6, 7]. Согласно измерениям постоянной Холла в аморфной фазе GeTe [21] концентрация дырок в системе при комнатной температуре колеблется в интервале $3 \times 10^{17}\text{--}5 \times 10^{17}$ см⁻³. В силу того, что GeTe является одним из представителей семейства GST и многие параметры различных соединений являются очень близкими [7], с определенной степенью достоверности в качестве оценки можем использовать полученные значения концентрации дырок в виде усредненной величины для всех представителей данного семейства в аморфной фазе.

Следовательно, используя концентрацию дырок в таких соединениях, можем оценить положение химического потенциала в щели. Плотность состояний в валентной зоне при температуре T задается формулой [14, 15]:

$$N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_h k_B T}{(2\pi\hbar)^2} \right)^{3/2}, \quad (1)$$

где k_B и h – постоянные Больцмана и Планка соответственно, $m_h \sim 1.15m_0$ – экспериментально определенная эффективная масса дырок в GeTe [24], m_0 – масса свободного электрона. Заметим, что использование уравнения (1) для аморфного материала становится возможным из-за наличия упорядочения ближнего порядка и, как следствие, описания плотности состояний (**DOS**) в терминах эффективной массы m_h из уравнения (1) при названных выше параметрах $N_v \approx 4 \times 10^{19}$ см⁻³ при комнатной температуре. Принимая во внимание, что для невырожденного полупроводника концентрация дырок определяется по формуле [14, 15]:

$$p = N_v \exp\left(\frac{E_v - \mu}{k_B T}\right), \quad (2)$$

для величины химического потенциала μ может быть написано следующее выражение:

$$\mu = E_v + k_B T \ln\left(\frac{N_v}{p}\right). \quad (3)$$

При комнатной температуре для μ получаем значение $\mu = E_v + 0.13$ эВ. При этом свободные дырки в валентной зоне своим происхождением обязаны частичному заполнению локализованных состояний DBH и DHH, расположенных в

щели, а химический потенциал μ располагается в окрестности потолка валентной зоны. При повышении температуры химический потенциал сдвигается в сторону середины запрещенной зоны и при температурах $T \approx 130\text{--}160^\circ\text{C}$, что составляет верхний предел устойчивости аморфной фазы при фотопревращении, располагается на расстоянии 0.23 эВ выше потолка валентной зоны. Устойчивым состоянием со стороны высоких температур, т.е. при $T > 160^\circ\text{C}$ [9, 21], возникающим в результате фотоконвертации, является кристаллическая фаза со структурой искаженной каменной соли [9].

Эксперименты по оптическому поглощению показывают, что возникающая в результате фотоконвертации фаза является прямозонным полупроводником, а величина щели колеблется в интервале $0.73\text{--}0.95\text{ эВ}$ в зависимости от концентрации дырок, которая, в свою очередь, варьируется в интервале $1.8 \times 10^{20}\text{--}1.5 \times 10^{21}\text{ см}^{-3}$ в зависимости от условий приготовления исходного образца. Отметим, что значения величин щелей для кристаллической и аморфной фаз близки по своему значению друг к другу. С другой стороны, электронная структура указанных фаз имеет принципиальное различие [6, 9]. Щель в плотности состояний (DOS) в аморфной фазе находит отражение в щели в спектре оптического поглощения и не имеет зависимости дисперсии от волнового вектора. В то же время кристаллическая тетраэдрическая фаза имеет хорошо выраженную зонную структуру и для нее можно в деталях обсуждать спектры оптического поглощения. Минимум зоны проводимости тетраэдрической кристаллической фазы расположен в L -точке зоны Бриллюэна, а максимум валентной зоны — в Γ -точке. При этом величина непрямой запрещенной зоны составляет 0.2 эВ (рис. 1а, 1б левая часть).

Отметим, что в случае кремния при переходе от аморфной к кристаллической фазе не происходит изменения координационного числа (четыре ближайших соседа), но ближний порядок сменяется на дальний, как результат, меняется положение минимума зоны проводимости, в то время как в GST такой переход сопровождается изменением числа насыщенных валентных связей с шести в аморфной фазе до четырех в кристаллической для узельного расположения германия и двух при вхождении его в состав парного дефекта. При этом в последнем случае s -электроны не участвуют в образовании валентных связей.

Как было показано в [9], уровень химического потенциала в кристаллической фазе находится на расстоянии $0.3\text{--}0.5\text{ эВ}$ ниже потолка валентной зоны. В результате достаточно большое значение величины запрещенной зоны для кристаллической тетрафазы $0.73\text{--}0.95\text{ эВ}$ складывается из трех величин: энергетический интервал между потол-

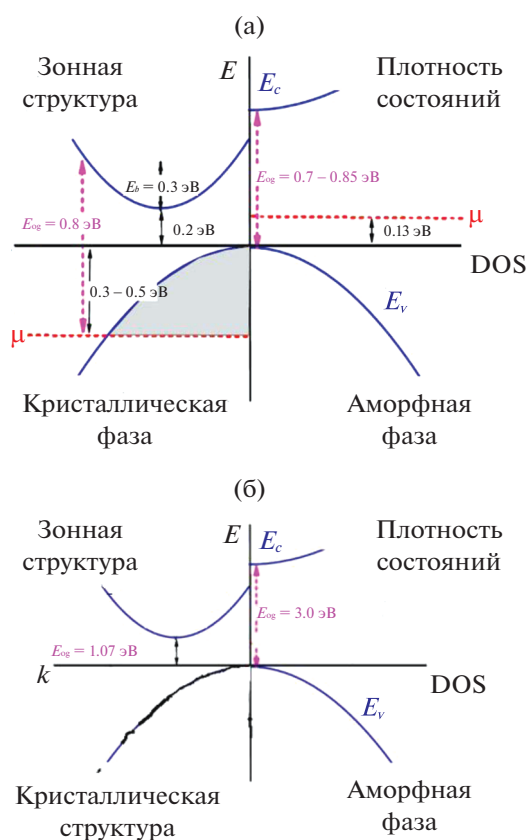


Рис. 1. Схематическое изображение плотности состояний (DOS) в аморфной фазе GST225 (правая часть) и зонной структуры в кристаллической (тетраэдрической) фазе (левая часть). Сплошные линии — дисперсия валентной зоны и зоны проводимости E_v и E_c соответственно (левая часть); и плотности состояний для аморфной фазы (правая часть). Символ E_{og} — величина оптической щели, а E_b — величина сдвига Бурштейна. Прерывистые линии — положение химического потенциала μ при комнатной температуре в разных фазах (а). Схематическое изображение плотности состояний (DOS) в аморфной фазе (правая часть) и зонной структуры в кристаллической фазе кремния (левая часть) (б).

ком валентной зоны и положением уровня химического потенциала $0.3\text{--}0.5\text{ эВ}$; величины непрямой запрещенной зоны 0.2 эВ ; так называемого бурштейновского сдвига химического потенциала $\sim 0.3\text{ эВ}$ [25]. Подобные оценки приведенных параметров были получены в [26].

Отметим, что как в аморфной фазе, так и в тетрафазе трансформация одной в другую происходит в результате фазового перехода, а максимум валентной зоны расположен в Γ -точке зоны Бриллюэна. Это обусловлено тем, что и в том, и в другом случае основной вклад в состояния потолка валентной зоны вносят p -орбитали теллура [27]. Так как фазы различаются главным образом распределением ионов в катионной подрешетке,

в то время как в анионной изменений практически не наблюдается [28, 29], положения потолка валентной зоны E_v по энергетической шкале, отсчитанной от уровня вакуума, практически не различаются в данных фазах.

Переход из аморфной фазы в фазу искаженной каменной соли может происходить даже без присутствия интенсивного лазерного облучения, а только в результате засветки фоновым светом при условии достижения определенной температуры. Этот процесс обусловлен возбуждением носителей заряда через полупроводниковую щель $E_o \approx 0.8$ эВ. Как следует из зонной структуры, и это подтверждается экспериментом, удельное сопротивление кристаллической фазы ρ_{cr} должно быть крайне малым, в то время как для аморфной фазы ρ_{am} оно должно быть очень большим и зависеть от температуры. Измерение температурной зависимости удельного электрического сопротивления от температуры $\rho_{am}(T)$ тонких пленок GeTe в аморфной фазе показывает, что отношение $\rho_{am}(T)/\rho_{cr}$ описывается выражением

$$\frac{\rho_{am}(T)}{\rho_{cr}} = \exp\left(\frac{E_o/2}{k_B T}\right) \quad (4)$$

в широком интервале температур 77–410 К [21]. Подобный результат был получен для GST225 GST124 с энергиями активации $E_o/2 = 0.42$ и $E_o/2 = 0.45$ эВ соответственно. Такое поведение можно объяснить только в предположении, что высокую проводимость кристаллической фазы обуславливают носители, рожденные в результате термической активации аморфной фазы. Эти носители и определяют проводимость высокоомной аморфной фазы.

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЙ ПЕРЕХОД В GST

Носители заряда, рожденные в результате термического возбуждения находящегося в аморфной фазе вещества, не приводят к фазовому переходу в кристаллическую фазу, когда концентрация дырок достаточно мала. В то же время в случае генерации большого количества носителей заряда либо в результате облучения вещества светом с энергией кванта больше ширины запрещенной зоны, либо импульса тока с большой плотностью вещество стабилизируется в кристаллической фазе, т.е. имеет место фазовый переход [9, 21]. Кроме того, для реализации фазового перехода требуется как высокая концентрация неравновесных носителей заряда, так и достаточно высокая температура $T > 160^\circ\text{C}$ одновременно.

Представленная феноменологическая модель фазового перехода в указанной системе заключается в следующем. Характерное время межзонной рекомбинации много больше времени внутризонной релаксации. Время внутризонной реком-

бинации в GST-подобных системах составляет $\sim 10^{-15}$ с [9], а типичное время релаксации решетки $\sim 10^{-13}$ с. С другой стороны, два характерных межзонных времени рекомбинации, которые могут быть приписаны дыркам и электронам, на много порядков величины больше: 1.35×10^{-3} и 4.25×10^{-3} с [21] соответственно. Таким образом, имеется достаточно большое время для создания инверсионного заполнения зон и большого количества электронно-дырочных пар. При этом внутризонные процессы и релаксация решетки будут происходить значительно быстрее, чем установится термодинамическое равновесие в результате межзонной рекомбинации.

Превышение температурного порога $T > 160^\circ\text{C}$ для реализации фотоконверсионного фазового перехода требуется для того, чтобы химический потенциал попадал в позицию относительно краев разрешенных зон энергий в аморфной фазе, при которой возможно возникновение инверсионного заполнения зон в зародыше кристаллической фазы. Вершины валентных зон в аморфной и кристаллической фазах E_v при выборе точки отсчета относительно уровня вакуума совпадают друг с другом. По этой причине можно использовать потолок валентной зоны в качестве точки отсчета положения химического потенциала μ как для аморфной фазы, так и для зародыша кристаллической фазы. В таком случае при достижении температуры $T > 160^\circ\text{C}$ химический потенциал занимает позицию $\mu = E_v + 0.23$ эВ, что соответствует резонансу с зоной проводимости в зародыше кристаллической фазы, поскольку дно зоны проводимости расположено в позиции $E_c^{bot} = E_v + 0.20$ эВ. Естественно предположить, что такое положение потенциала по отношению к дну зоны проводимости фотоконвертированной фазы приводит к возникновению инверсной заселенности зон и стабилизации зародышей кристаллической фазы.

Как результат возникновения инверсионного заселения зон, существует большое количество неравновесных электронов и дырок в соответствующих зонах. Однако свойства неравновесных носителей – дырок и электронов – различны. Неравновесные электроны локализованы на антисвязывающих орбиталях зоны проводимости и, как следствие, сильно делокализованы в пространстве. В то же время дырки, заполняющие состояния вершины валентной зоны и локализованные состояния ДНН и ДВН, волновые функции которых сформированы преимущественно из p -состояний теллура и частично германия и сурьмы, имеющих большее время жизни, обуславливают накопление положительного заряда на соседних катионных и анионных узлах решетки данного соединения.

Заметим, что второе предположение хорошо согласуется с утверждением о локализации химического потенциала в фотоконвертированной кристаллической фазе. Согласно модели двойных дефектов переход иона германия из позиции в узле кристаллической решетки с координационным числом 6 в междоузлие с координационным числом 4, число валентных электронов изменяется на 2 из-за того, что s -электроны иона Ge уже не принимают участия в образовании валентных связей и классифицируются не как электроны, заполняющие состояния валентных связей, а как остовные состояния. Поэтому в процессе перехода иона Ge из узла в междоузлие образуются две дырки в валентной зоне и процесс образования двойного дефекта может быть описан следующим образом:



где h_0 – дырка в валентной зоне. Экспериментально обнаруживаемая концентрация дырок p в валентной зоне фотоконвертируемой кристаллической фазы варьируется в интервале 1.8×10^{20} – 1.5×10^{21} см³ при $T = 160^\circ\text{C}$, что хорошо согласуется с оценкой положения химического потенциала относительно краев разрешенных зон в такой фазе. Действительно, в случае вырожденного полупроводника для положения химического потенциала может быть написано выражение

$$\mu = E_v - \frac{(3\pi^2 p)^{2/3}}{2m_h} h^2. \quad (6)$$

Подставляя значение концентрации дырок p , эффективной массы m_h и постоянной Планка h , получаем, что химический потенциал μ располагается под потолком валентной зоны на расстоянии 0.1–0.42 эВ. Это значение хорошо согласуется с величиной, полученной в результате численных оценок при обсуждении параметров зонной структуры исходя из измерения оптических спектров поглощения [9]. В заключение отметим, что стабилизация уровня химического потенциала глубоко в валентной зоне обусловлена тем фактом, что оба партнера, входящие в состав парного дефекта, являются положительно заряженными.

Выталкивание иона германия из узла кристаллической решетки и переход дефекта замещения в фазу парного дефекта (фотоиндуцированный переход из аморфной в кристаллическую) не требуют никаких дополнительных предположений о времени жизни неравновесных носителей заряда при фотовозбуждении, если в системе реализуется ситуация с андерсоновской отрицательной энергией кулоновской корреляции [30], т.е. заполнение орбиталей ДНН одной дыркой автоматически приводит к захвату второй дырки на тот же центр в силу того, что это энергетически более выгодно, чем захват двух дырок на разные центры.

В обоих случаях захват двух дырок на один центр приводит к расталкиванию партнеров, образующих двойной дефект, и переходу одного устойчивого состояния дефекта в другое (дефект замещения трансформируется в парный дефект) без изменения общего числа электронов в системе. Соответственно, кардинально меняется положение уровня химического потенциала в системе – невырожденный полупроводник в аморфной фазе (потенциал расположен в щели выше потолка валентной зоны) и сильновырожденный в кристаллической (потенциал расположен ниже потолка валентной зоны). Заметим, что переход, описываемый уравнением (5), носит туннельный характер и барьер, разделяющий эти состояния, сравним по своей величине с шириной оптической щели E_{og} . Важно отметить, что фотоиндуцированный фазовый переход в системах $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ из аморфной фазы в структуру искаженной каменной соли происходит только в том случае, когда соотношение m/n находится в интервале $2 > m/n > 0$ [6, 9]. Например, в соединении GST147 с $m/n = 2$ [8] имеет место переход в гексагональную фазу, а не тетраэдрическую. Верхний предел по параметру m (среднее число слоев GeTe в псевдобинарном соединении $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$, $m < 2$), можно интерпретировать как определяющую роль слоев (Sb_2Te_3) в формировании тетраэдрической кристаллической фазы.

Действительно, переход в тетраэдрическую фазу не имеет места в псевдобинарных соединениях $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$, когда число слоев (Sb_2Te_3) , разделяющих слои GeTe, является достаточным, чтобы обеспечить отсутствие последовательного повторения двух слоев GeTe в системе. С другой стороны, при полном отсутствии слоев Sb_2Te_3 в системе ($m = 0$), что имеет место в GeTe, наблюдается переход в тетраэдрическую фазу, но при высоких температурах система стабилизируется в фазе с большими орторомбическими искажениями [9, 27].

Такая чувствительность фотоиндуцированного фазового перехода к среднему стехиометрическому составу псевдобинарного соединения кроется в температурной зависимости положения химического потенциала, чье положение относительно уровня вакуума и, соответственно, краев разрешенных зон энергий играет важную роль в стабилизации типа зародыша кристаллической высокотемпературной фазы.

ВЫВОДЫ

Предложена феноменологическая модель фазового перехода из аморфной в тетраэдрическую кристаллическую фазу в системах на основе псевдобинарных соединений $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$, при условии, что выполняется соотношение $2 > m/n > 0$. В модели используется уникальная взаимосвязь

между электронной структурой партнеров, входящих в состав двойного дефекта в различных фазах, и положением иона германия в двойном дефекте в аморфной и кристаллических фазах.

Показано, что выполнение двух условий одновременно — наличие достаточно мощного импульса света с энергией кванта больше, чем ширина запрещенной зоны, и нахождение при температурах $\sim 160^\circ\text{C}$ — требуется для фотоконвертации аморфной фазы в кристаллическую как следствие того, что инверсная заселенность зон энергий может возникнуть только в том случае, когда уровень химического потенциала попадает в резонанс с зоной проводимости зародыша кристаллической фазы и она становится устойчивой даже после понижения температуры и снятия фотовозбуждения. Выдвинуто предположение, что кулоновское расталкивание партнеров, входящих в состав двойного дефекта, обусловленное неравновесным распределением электронов и дырок, может приводить к образованию парного дефекта с одноименно заряженными партнерами и, как следствие этого, кардинальному изменению положения уровня химического потенциала относительно краев разрешенных зон энергий — переход от случая невырожденного полупроводника для аморфной фазы (химический потенциал в равновесном состоянии находится в щели выше потолка валентной зоны) в состояние сильновырожденного полупроводника в кристаллической фазе и, соответственно, большого количества дырок в валентной зоне в тетрафазе (химический потенциал находится ниже потолка валентной зоны). Именно создание большого числа равновесных дырок в результате выталкивания иона германия из узла решетки в междоузлие и приводит к погружению уровня химического потенциала в валентную зону.

В работе обсуждались чисто электронные состояния системы, которые зависят от положения иона из катионной подрешетки в решетке псевдобинарного соединения. Это означает, что модель является несколько упрощенной по сравнению с реальностью, так как тепловое движение ионов в решетке не принимается во внимание, в то время как более реалистичная модель должна принимать этот фактор во внимание. Отметим, что температура фазового перехода очень близка к температуре Дебая в этих системах, и, как следствие, при этой температуре возбуждены все решеточные моды колебаний и закон сохранения импульса, необходимого для переброски иона из узла кристаллической решетки в междоузлие, выполняется автоматически.

Работа выполнена при поддержке Совета по науке, технологиям и новациям (программа IMPACT; Секретариат Кабинета Министров, Правительство Японии).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ovshinsky S.R.* // Phys. Rev. Lett. 1968. V. 21. P. 1450.
2. *Kugler S., Shimakawa K.* // Amorphous semiconductors. Cambridge University Press, 2015.
3. *Brodsky M.H.* // Amorphous Semiconductors. Topics in Applied Physics. V. 36. Springer-Verlag, 1985.
4. *Ohta T., Optoelectron J.* // Adv. Matter. 2001. V. 3. P. 609.
5. *Kolobov A.V., Fons P., Frenkel A.I. et al.* // Nat. Matter. 2004. V. 3 P. 703.
6. *Lee B.-S., Abelson J.R., Bishop S.G. et al.* // J. Appl. Phys. 2005. V. 97. P. 093509.
7. *Xu L., Tong L., Geng L. et al.* // J. Appl. Phys. 2011. V. 110. P. 013703.
8. *Park J.W., Eom S.H., Lee H. et al.* // Phys. Rev. B. 2009. V. 80. P. 115209.
9. *Bahl S.K., Chopra K.L.* // J. Appl. Phys. 1969. V. 40. P. 4940.
10. *Atta-Fynn R., Biswas P., Drabold D.A.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. P. 245204.
11. *Ohta T., Ovshinsky S.R.* Photo-induced Metastability in Amorphous Semiconductors. Weinheim: Wiley-VCH, 2003. 310 p.
12. *Якубеня С.М.* // ФТТ. 1991. Т. 33. С. 824.
13. *Якубеня С.М.* // ФТТ. 1991. Т. 33. С. 829.
14. *Бонч-Бруевич В.Л., Калашиников С.Г.* Физика полупроводников. М.: Наука, 1990. 688 с.
15. *Fistul' V.I.* Heavily doped semiconductors. New York: Plenum Press, 1969. 397 p.
16. *Радциг А.А., Смирнов Б.М.* Справочник по параметрам ионов и атомов. 2-е изд. М.: Энергоатомиздат, 1986. 344 с.
17. *Ciucivara A., Sahu B.R., Klenman L.* // Phys. Rev. B. 2007. V. 75. P. 241201(R).
18. *Cochrane R.W., Plischke, Ström-Olsen J.O.* // Phys. Rev. B. 1974. V. 9. P. 4013.
19. *Zanger A., Lindelfelt U.* // Phys. Rev. B. 1983. V. 27. P. 1991.
20. *Yamada N., Ohno E., Nishiuchi K. et al.* // Appl. Phys. 1991. V. 69. P. 2849.
21. *Bahl S.K., Chopra K.L.* // J. Appl. Phys. 1970. V. 41. P. 2196.
22. *Paesler M.A., Baker D.A., Lucovsky G. et al.* // J. Phys. Chem. Solids. 2007. V. 68. P. 873.
23. *Jóvári P., Kaban I., Steiner J., Beuneeu B.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 05202.
24. *Кикон И.К.* Справочник физических величин. М.: Атомиздат, 1976. 1008 с.
25. *Moss T.S.* Optical properties of semiconductors. London: Butterworths Scientific Publication, 1959.
26. *Kato T., Tanaka K.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2005. V. 44. P. 7340.
27. *Singh D.J.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 113. P. 203101.
28. *Fons P., Osawa H., Kolobov A.V. et al.* // Phys. Rev. B. 2010. V. 82. P. 041203(R).
29. *Jung M.-C., Shin H.J., Kim K. et al.* // J. Appl. Phys. Lett. 2006. V. 89. P. 043503.
30. *Baraff G.A., Kane E.O., Schlüter M.* // Phys. Rev. B. 1980. V. 21. P. 5662.