

独创性声明

本人声明所呈交的论文是我个人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人或集体已经发表或撰写过的研究成果，对本文的研究做出贡献的集体和个人均已在论文中作了明确的说明并表示了谢意。

研究生签名: 李进春 日 期: 2010.5.31

论文使用和授权说明

本人完全了解云南大学有关保留、使用学位论文的规定，即：学校有权保留并向国家有关部门或机构送交学位论文和论文电子版；允许论文被查阅或借阅；学校可以公布论文的全部或部分内容，可以采用影印、缩印或其他复制手段保存论文。

(保密的论文在解密后应遵循此规定)

研究生签名: 李进春 导师签名: 张永平 日 期: 2010.5.31

.....

本人及导师同意将学位论文提交至清华大学“中国学术期刊（光盘版）电子杂志社”进行电子和网络出版，并编入 CNKI 系列数据库，传播本学位论文的全部或部分内容，同意按《中国优秀博硕士学位论文全文数据库出版章程》规定享受相关权益。

研究生签名: _____ 导师签名: _____ 日 期: _____



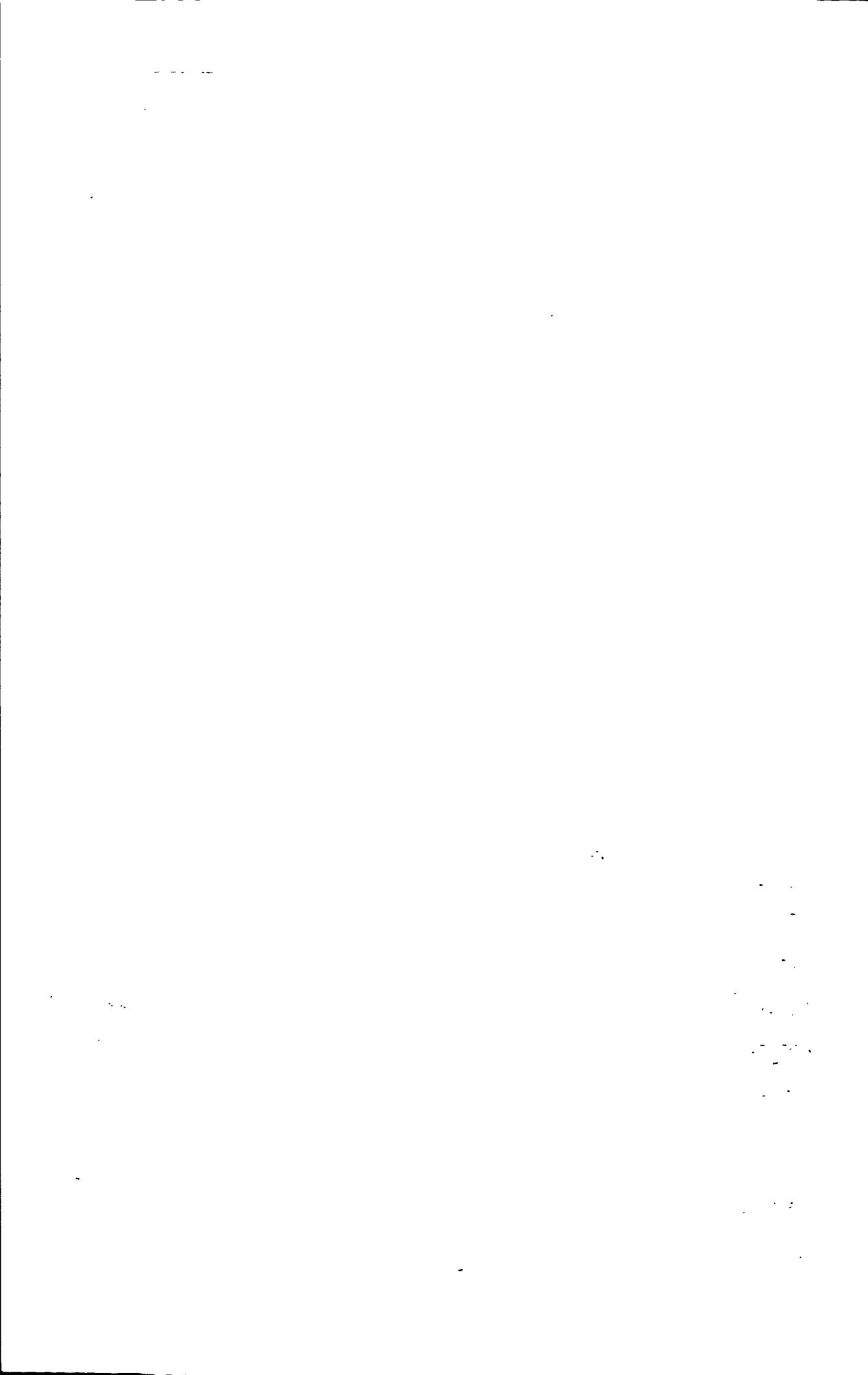
摘要

相变存储材料广泛用于光相变存储器和半导体相变存储器。相变存储器是利用晶态和非晶态的反射率或者电阻率显著差异表示二进制中的“0”和“1”，从而实现了信息存储，而且由于晶态和非晶态之间快速的相变速度被视为新一代非易失性存储器。所以越来越多的研究人员把目光集中于 Ge-Sb-Te(GST)赝二元硫系化合物快速相变和高稳定性的研究上。经过近十几年的研究，到目前为止仍不能完全确定非晶态以及晶态亚稳态和稳态中 Ge 和 Sb 原子在晶格占位情况。因此今后应该把 GST 化合物非晶态和晶态结构及其相变过程作为研究的重点。

本论文主要基于密度泛函理论、虚晶近似(VCA)和 GGA 平面波赝势方法分别研究 GST 硫系化合物非晶态和晶态。虚晶近似方法研究表明无空位 NaCl 结构的 GeSb_3Te_4 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 和 $\text{Ge}_3\text{Sb}\text{Te}_4$ 具有显著的不稳定性。而对于有空位的有序相，GST 化合物具有 A_mB_n 型($m < n$)的六方结构。 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶体亚稳态和稳态都具有六方结构。Ge、Sb 和 Te 原子以及空位以 Zhimei Sun 等人提出的排列规律沿[0001]方向形成了能量较低 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态六方结构，并且空位在结构中沿[0001]方向均匀分布。此外， $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态结构主要有 Kooi、Petrov 和 Silva 三种六方结构模型，通过计算总能量、键布居分析和 XRD 结构分析表明 Silva 模型总能量最低，而且电子结构和晶格常数与实验上得到的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶体稳态结构接近。

通过分析 Zhimei Sun 等人提出的关于亚稳态和稳态之间的相变路径，认为如果 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态六方结构中模块(II)和模块(I')分别向[210]和[-2-10]晶向进行相对滑移后就实现了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态向稳态的相变。

关键词：相变存储材料；第一性原理；电子结构；相稳定性



Abstract

Phase-change materials are playing an important role from optical records to electronic memories. They are widely used in re-writable optical memories for their fast recording speed. Their different optical and electrical properties between crystalline and amorphous phases are distinct enough to record the “0” and “1” signals as binary codes. The notable point is that the crystallization from amorphous states proceeds so fast that they could be taken as one of the new generation memories for replacing the non-volatile flash memories. This then gives rise to the increasing interest from theoretical and experimental researchers. The most efforts have been devoted to Ge-Sb-Te (GST) ternary alloys due to their short switching time and high stability. During the past decades, despite lots of experimental and theoretical developments, the amorphous states and crystal meta-stable and stable phases are still poorly understood for the experimental difficulty in distinguish the Ge and Sb atoms, which take the same atomic sites of one fcc sublattice in NaCl structure. So the further investigations should be performed to highlight the blurred aspects about different phases and their transitions in the GST.

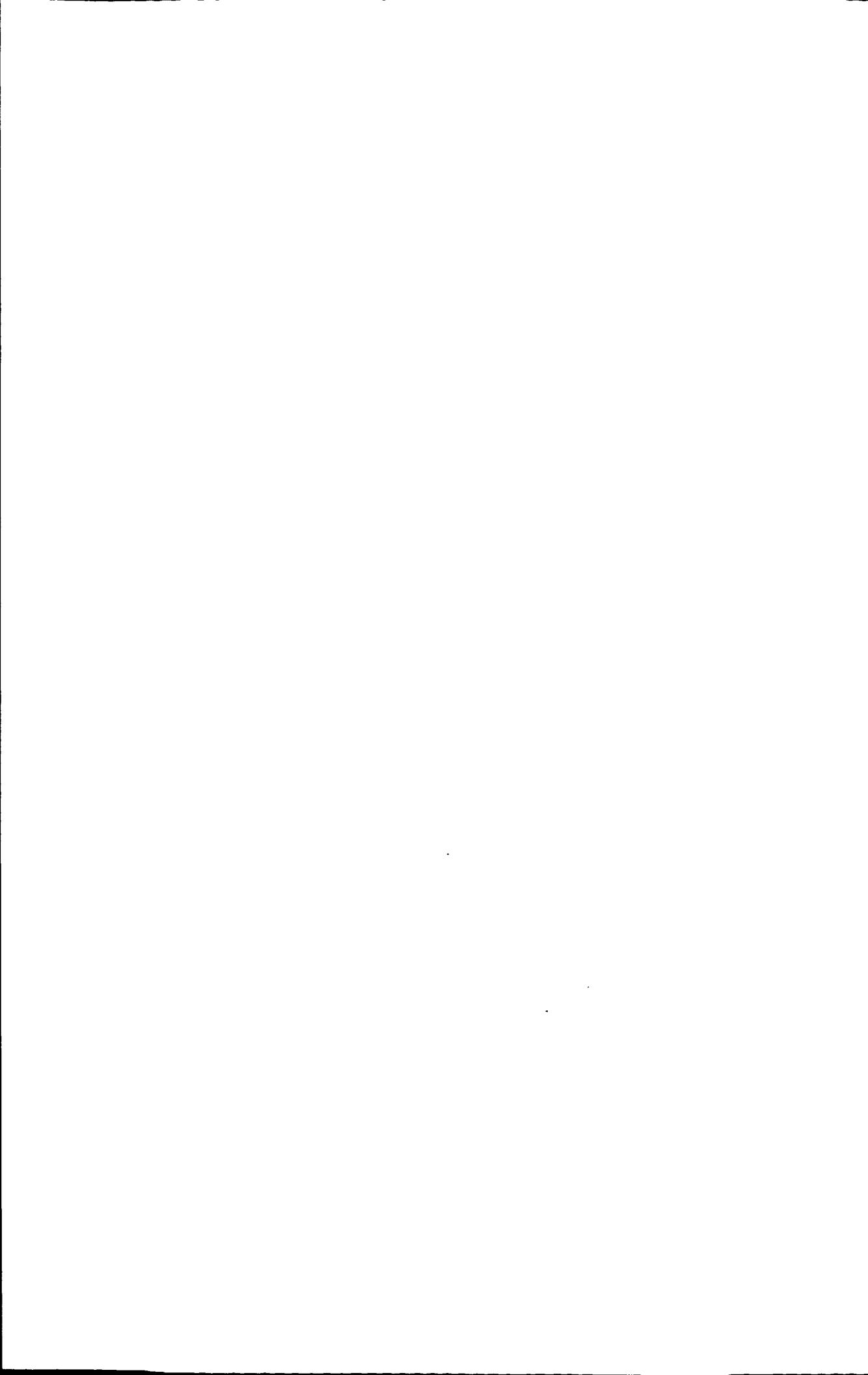
In the present work, based on density-functional theory, virtual crystal approximation (VCA) and GGA plane wave pseudo-potential method are used to explore the GST disordered and ordered phases, respectively. The VCA calculations indicate that the obvious instability of GeSb_3Te_4 , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ and $\text{Ge}_3\text{Sb}\text{Te}_4$ exist in NaCl-like cubic structures with no vacancies. For ordered phases with vacancies, only the A_mB_n -type ($m < n$) hexagonal structures like $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ are considered, both meta-stable and stable structures are all included. The low-lying energy meta-stable structure of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ is shown to form the Zhimei Sun hexagonal configuration with the well-distributed vacancies along [0001] direction. And the stacking sequence of Ge, Sb Te and vacancy along the [0001] direction is reasonably explained. On the other hand, the stable phases of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ could be described by Kooi, Petrov and Silva modes, respectively. The calculated total energy, bond overlap population and XRD results all indicate that the Silva mode is the favorable one to describe the stable



$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ for its relatively low energy, reasonable electronic structure and more exact structural parameters.

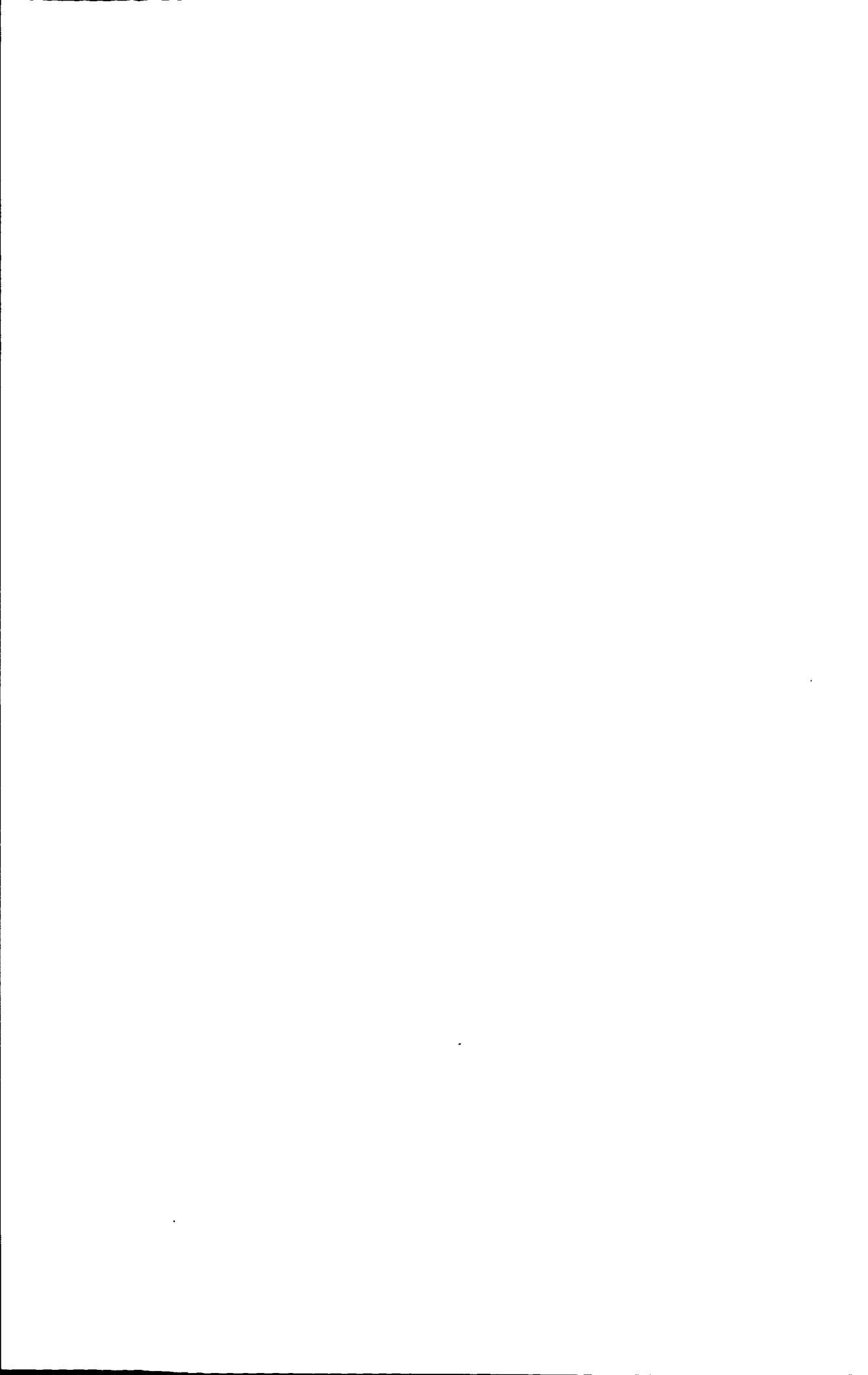
According to some suggestions from Zhimei Sun et al, the overall transition path is presented to interpret the structural transition between meta-stable and stable phases. The possible transition mechanism is the adjacent (II) and (I') blocks take a relative short move along the [210] directions to accomplish the transformation. This could be taken as the basis for our future calculations.

Key Words: Phase change materials; First principle; Electronic structure; phase stability

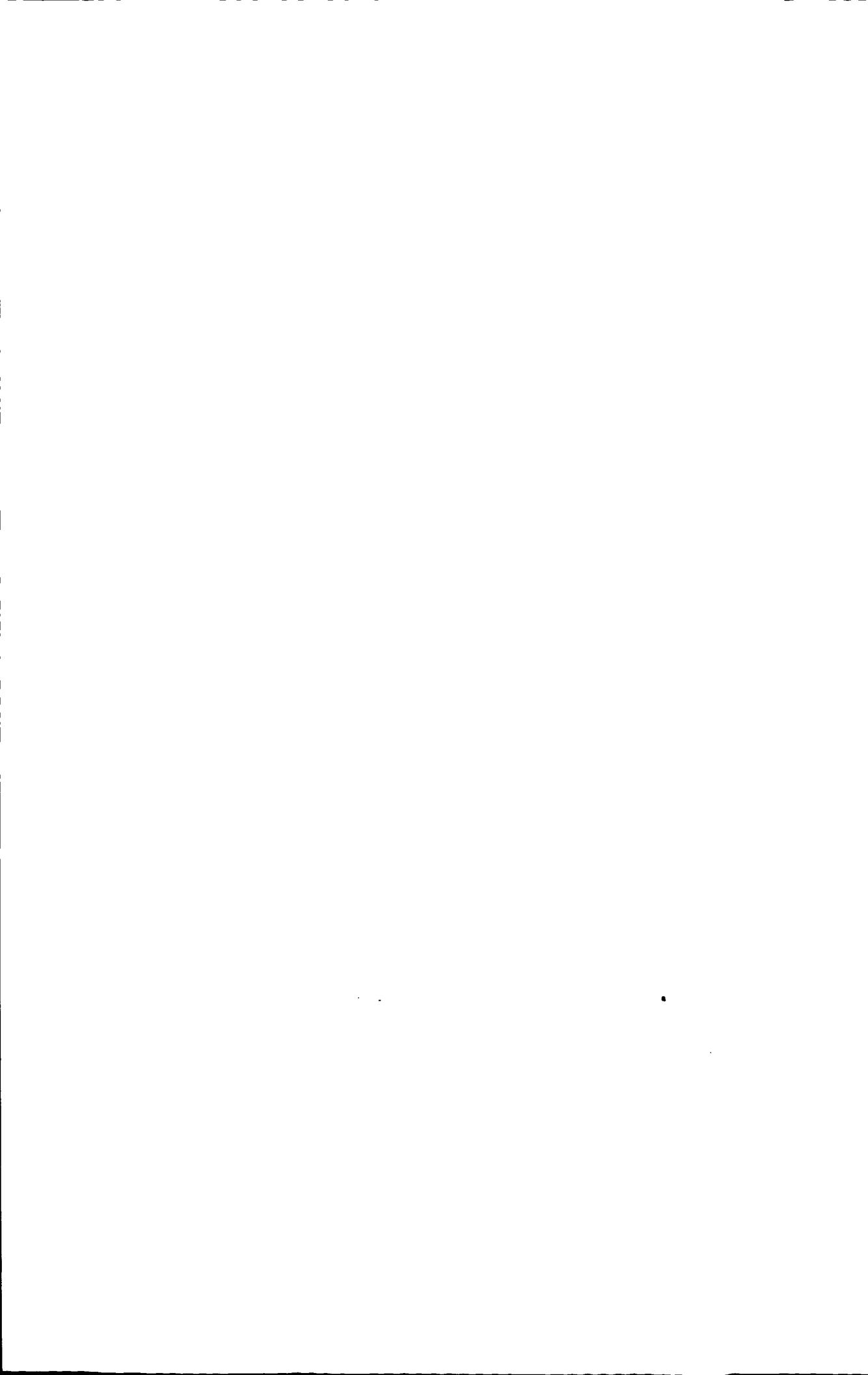


目 录

摘要	I
Abstract	II
目录	IV
第一章 绪 论	1
1.1 相变存储材料简介.....	1
1.2 Ge-Sb-Te 系相变存储材料研究现状.....	3
1.3 本论文的目的和主要内容.....	8
第二章 利用虚晶近似研究$(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系	9
2.1 虚晶近似方法简介.....	9
2.2 虚晶近似在 GST 系相变存储材料中的应用.....	10
2.2.1 GST 晶体结构和能量随组分 Ge/Sb 变化情况.....	11
2.2.2 GST 弹性常数随组分 Ge/Sb 变化情况.....	14
2.2.3 GST 电子结构随组分 Ge/Sb 变化情况.....	16
2.3 比较虚晶模拟方法和超元胞方法的计算结果.....	23
2.4 本章小结.....	25
第三章 $Ge_2Sb_2Te_5$ 亚稳态六方结构相关性质的研究	26
3.1 Zhimei Sun (225) 亚稳态模型的结构特征.....	26
3.2 (225) 亚稳态 30-R 模型的电子结构.....	28
3.3 (225) 亚稳态 30-R 模型以及衍生结构的稳定性.....	30
3.4 本章小结.....	33
第四章 $Ge_2Sb_2Te_5$ 稳态相关性质的研究	35
4.1 Kooi 和 Petrov 稳态相关性质的研究.....	36
4.1.1 Kooi 和 Petrov 稳态模型的晶格常数.....	37
4.1.2 Kooi 和 Petrov 稳态模型的电子结构.....	38
4.1.3 Kooi 和 Petrov 稳态模型以及衍生结构的稳定性.....	41
4.1.4 Kooi 和 Petrov 稳态模型以及衍生模型的光学性质.....	42
4.2 Silva 稳态的相关性质的研究.....	45
4.2.1 Silva 稳态模型的晶格常数.....	46



4.2.2 Silva 稳态模型以及衍生结构的稳定性.....	47
4.2.3 Silva 稳态模型的电子结构.....	49
4.2.4 Petrov、Kooi 和 Silva 稳态模型光学性质的比较.....	52
4.3 Petrov、Kooi 和 Silva 稳态模型的模拟 X 射线衍射谱.....	54
4.4 本章小结.....	56
第五章 Ge₂Sb₂Te₅ 亚稳态向稳态相变路径的初探.....	58
5.1 (225) 亚稳态模型相变路径和相变后的晶体结构.....	59
5.1.1 (225) 亚稳态模型的相变路径.....	59
5.1.2 (225) 亚稳态模型相变后的晶体结构.....	60
5.1.3 [-11-1] 和 [1-11] 方向上的相变路径研究.....	63
5.2 本章小结.....	65
第六章 结 论.....	67
参考文献.....	69
致谢.....	75



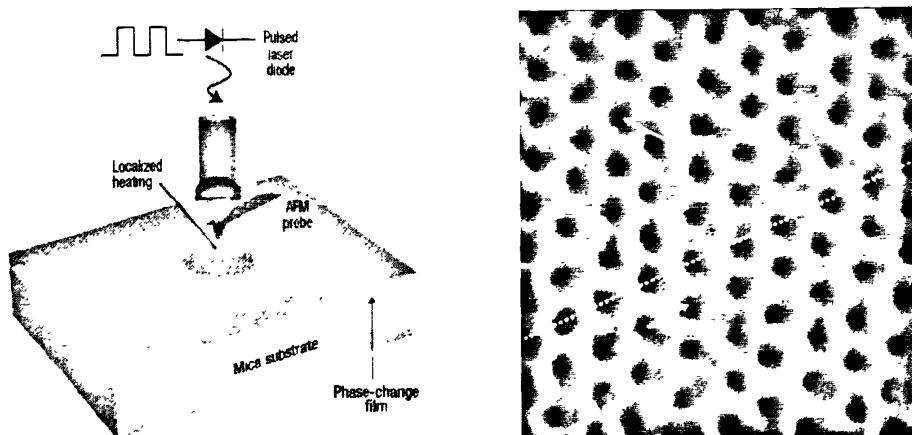
第一章 绪 论

1.1 相变存储材料简介

随着信息技术的迅速发展，迫切需要更先进的存储技术^[1]。相变存储器(phase change memory, PCM) 以快速的读写速度(<100ns)、长循环寿命(>10⁵ 次)和高稳定性(>10 年)等优点^[2]，被认为是新一代非易失存储器。相变存储器是一种利用材料非晶态和晶态之间相应物理量的显著差异实现二进制信息存储^[1-4]，该效应是 S. R. Ovshinsky^[4]于 1968 年首次在 Te-As-Si-Ge 硫系化合物中发现的，因此相变存储技术也被称为奥弗辛斯基电子效应^[3]。目前相变存储技术主要应用于相变光存储器和相变半导体存储器：

相变光存储器(phase change optical disk)，即相变存储光盘，是利用存储材料在晶态和非晶态之间光学性质的显著不同实现存储。相变光存储器的工作原理：以激光加热致使存储介质在非晶和晶态相互转化实现存储，利用非晶态和晶态的反射率的显著差异分别表示二进制中的“1”和“0”^[1]，其中利用较低能量的光照射存储介质，根据不同反射率读出数据，利用能量较高的光使材料转变为非晶态进行信息的擦写如图 1.1 所示^[5]。

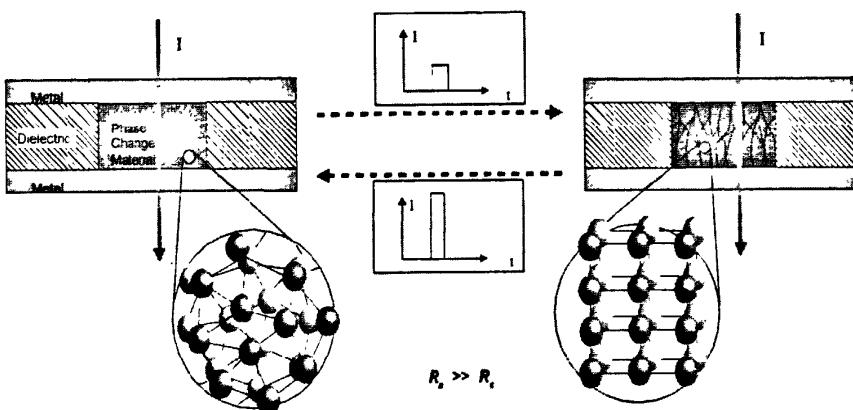
图 1.1：相变光存储器工作原理



资料来源：Hendrik F. Hamann et al. : Ultra-high-density phase-change storage and memory, Nature materials, 2006 年 4 月

相变半导体存储器是利用存储材料在晶态和非晶态之间电学性质的显著不同实现存储。相变半导体存储器是指硫系化合物随机存储器(chalcogenide-random access memory)，简称 C-RAM，又被称为奥弗辛斯基电效应统一存储器^[3]，如图 1.2 所示^[6]。C-RAM 工作原理是以硫系化合物为存储介质，利用电能(即热能)使材料在晶态(低阻 R_c)与非晶态(高阻 R_a)之间相互转换实现信息的写入和擦除，信息的读出通过测量电阻变化实现。

图 1.2 C-RAM 工作原理



资料来源：M. Wuttig et al. : Phase change materials: From material science to novel storage devices,
2007 年 1 月。

众所周知许多材料具有良好的相变能力，但是并不是所有的相变材料都可以用于信息存储。通过上述相变存储材料在两种主要方面的应用，可知一个可实用相变材料应该满足以下四点基本要求：(1)灵敏度高。也就是晶态和非晶态的反射率或电阻率对比度高，以便在读数据时能够快速和准确地读出。(2)相变速度快，主要指晶化速度快，以保证有高的擦除速度和数据传输率。(3)晶态和非晶态在室温下稳定性好，即记录点在室温下相变倾向小，以保证所记录的信息有长期的存储可靠性。(4)较高的写入、擦除循环次数和写入、擦除率。以保证存储器的反复使用性能和使用寿命^[7]。

目前主要采用的相变存储材料是硫系化合物，所谓硫系化合物是至少含有一种硫系元素的化合物^[3]。典型的例子是在 1987 年 Yamada 等人^[8,9]通过电子束溅射方法得到 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 化合物，并实现了 50ns 的擦除和写入。写入和擦除功率分别为

22mW 和 10mW，反复擦除次数达 10^5 次^[7]。从此 Ge-Sb-Te 系化合物(GST)是应用最广泛的硫系相变存储材料，以晶体结构组元的角度，通常认为 Ge-Sb-Te 系列相变材料是由 GeTe 和 Sb₂Te₃ 堆砌成的赝二元化合物(GeTe)_n(Sb₂Te₃)_m，主要有 Ge₂Sb₂Te₅ (n:m=2:1), GeSb₂Te₄ (n:m=1:1), GeSb₄Te₇ (n:m=1:2)等不同化学计量比的相变存储材料^[8-16]。Ge-Sb-Te 系晶体结构的变化并不是简单的晶态和非晶态间的变化，而是由无序非晶态、有序亚稳态和有序稳态之间的变化组成。以光存储材料为例，实验上通过磁控溅射所得的 GST 薄膜为非晶态，用激光加热转变为晶态，继续加热(>200° C)^[2]材料转变为另一种晶态。研究发现第一种晶态为亚稳态，具有立方岩盐结构特征，即 NaCl 结构；第二种晶态为稳态，具有六方密堆结构。实际上加热非晶态后，经常出现亚稳态和稳态共存现象，再持续加热一段时间后最终材料转变为单一的稳态晶体结构^[8-64]。

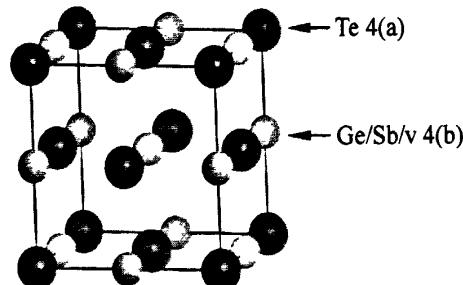
从 20 世纪 60 年代末提出通过相变存储信息的方法到现在，经过几十年的发展，尤其在 1999 年之后，随着工业界的制备技术和工艺水平达到深亚微米甚至是纳米尺度，一些相变存储材料已经商业化。但是目前相变光盘存储信息量和当前的主流 DVD 存储量相同，而且 C-RAM 在 2003 年底、2004 年初出现了许多当初没有预料的技术难题，致使研究人员开始着重对相变材料进行了深入一步研究^[3]。

1.2 Ge-Sb-Te 系相变存储材料研究现状

由于相变材料是基于材料本身反射率或者是电阻率的差异，这些差异主要取决于材料的结构。因此研究人员主要集中于相变材料结构的研究，特别是晶态亚稳态和稳态的结构。首先对于晶态亚稳态结构，如图 1.3 所示，GST 硫系化合物主要是 NaCl 晶态结构的衍生相，4(b)位完全 Te 占据，Ge、Sb 和空位共同占据 4(b)晶位；从密排面来看，沿 NaCl[111]方向的原子层面具有六方密排结构，堆垛顺序为 ABCABC^[8-15]，如图 1.4 (a)所示。因此关于 GST 亚稳态晶态结构主要有两种观点：一种认为亚稳态具有畸变的立方 NaCl 结构，Ge、Sb 和空位 v 随机占据 4(b)位；另一种认为亚稳态也具有六方结构，分别有 Te、Ge、Sb 和空位 v 组成的原子层沿 NaCl 沿[111]方向交替堆积形成晶体。比较有代表性的就是 zhimei Sun 等人^[17]提出了一种新的亚稳态六方结构，如图 1.5 所示，他们认为 GST 亚稳态中存在着较短的 Te-Te 键，并把该模型看做是由模块(I)和模块(II)构成。虽然有人认为 4(b)

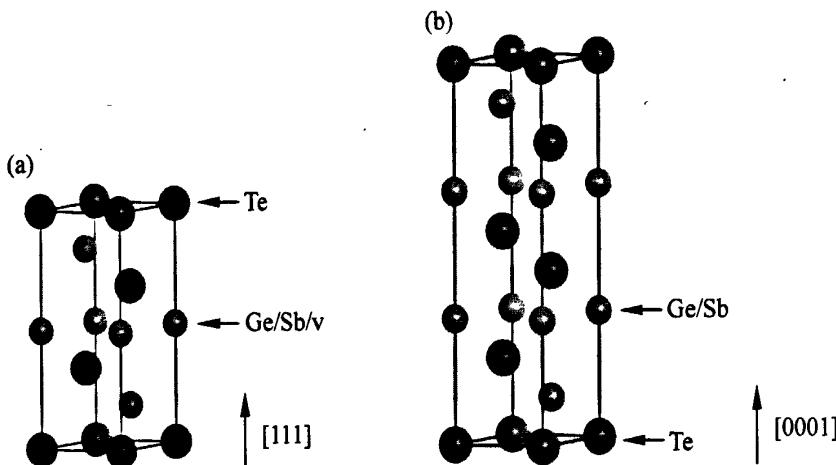
位具有如此复杂的占据情况，那么 4(a)位是否也存在混合占据？尽管存在怀疑，但是从现有的实验条件允许的结果中还没有发现 4(a)混合占位的情况。到目前为止，关于空位的研究还并不深入，甚至对于空位在晶体中以有序还是无序随机方式占据 Ge/Sb 位置仍不确定。

图 1.3 亚稳态 NaCl 结构



资料来源 Noboru Yamada et al. : Structure of laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+\nu}\text{Te}_5$; sputtered thin films for use in optical memory, Journal of applied physics, 2000 年 12 月。

图 1.4(a)和(b)分别是亚稳态和稳态沿 [111] 方向的六方结构



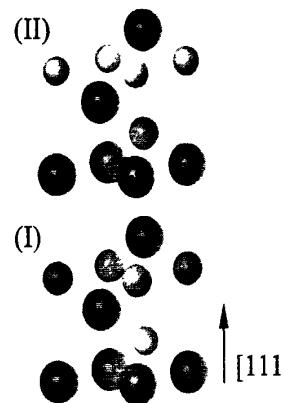
资料来源：Toshiyuki matsunaga et al. : Structure of stable and metastable $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, an intermetallic compound in $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ pseudo-binary systems, Acta crystallographica B, 2004 年 5 月。

其次对于晶态稳定结构，认为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 六方稳态晶体结构,如图 1.4 (b)所示，研究表明稳态结构不存在空位 v，仅是由 Te、Ge 和 Sb 密排原子层以一定方式沿六方结构中的[0001]方向上堆积形成晶体，其主要分歧在于原子是以什么样的顺序

沿[0001]方向上堆积形成稳态结构。目前主要有三种稳态 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 六方结构，分别是 1968 年 Petrov^[18]模型(如图 1.6 (b)所示)，2002 年 Kooi^[19]模型(如图 1.6 (a))，

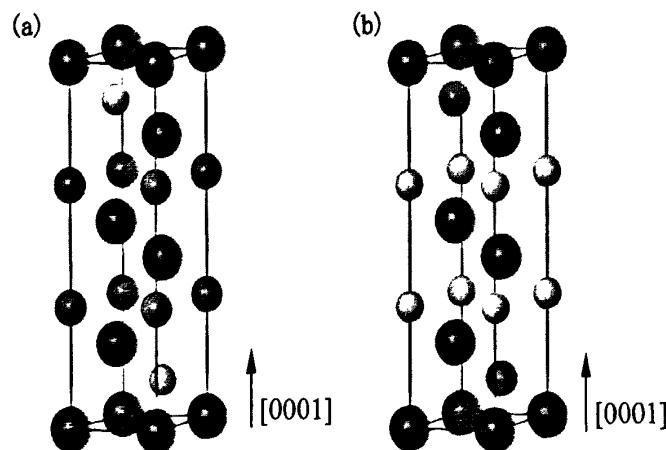
图 1.5 Zhiemei Sun(225)亚稳态六方结构模型

其中 ● Te 原子 ○ Ge 原子 ● Sb 原子



资料来源：Zhiemei Sun et al. : Structure of phase-change materials for data storage, Physical review letters, 2006 年 5 月。

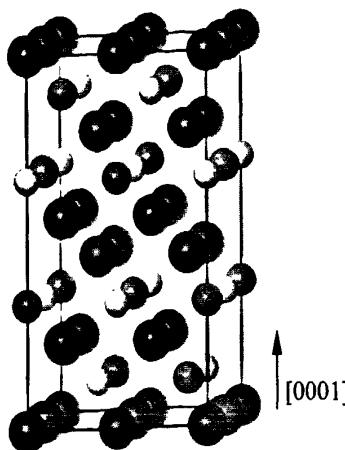
图 1.6 (a)、(b)分别是 Kooi 模型和 Petrov 模型



资料来源：Petrov et al. : Electron-diffraction determination of the structure of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_4Te_7 , Soviet physics-crystallography, 1968 年 3 月。

B.J. Kooi et al. Electron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy of the high temperature crystal structure of $\text{Ge}_x\text{Sb}_2\text{Te}_{3+x}$ ($x=1,2,3$) phase change material, Journal of Applied physics, 2002 年 7 月。

图 1.7 Silva 模型



资料来源: Juarez L. F. Da Silva et al. : Insights into the structure of the stable and metastable $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds, Physical review B, 2008 年 11 月。

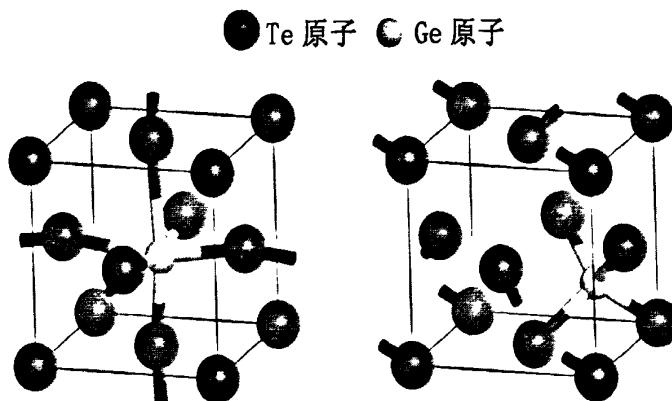
2008 年的 Silva^[20]模型(如图 1.7 所示)。也有人提出不同看法, Matsunaga 等人^[9-14]认为 Ge 和 Sb 原并不会分别构成单一原子层, 与 Te 原子层相邻的原子层中会出现 Ge 和 Sb 以不同比例混合占据的情况, 并且各原层的 Ge/Sb 占据比例随温度发生变化, 如图 1.4 (b)所示。

由于各种研究结果所提出的 GST 材料体系结构并不完全一致, 所以各研究人员对整个体系相关性质并没有进行较深入和系统的研究, 即使做了相关方面的研究也因结构不同其结论存在差异。总的说来, 非晶态结构、稳态和亚稳态晶体结构总的结构框架已经确定, 只是当具体到各种态的固体结构的精细部分时, 仍存在较大的争议。

相变材料特性中几十纳秒的相变速度一直是此类材料研究的重点, 相关实验和理论的研究均是为了探寻快速相变的机制。2004 年 Kolobov 等人^[21]运用 X 射线吸收精细结构(XAFS)方法研究 GST 晶态和非晶态的转变, 提出了 GST 材料之所能够在几十纳秒完成晶态和非晶态之间的相变是因为两种态的原子结构相似, 原子在相变过程中没有明显的扩散现象, 是位移型相变。在非晶态中 Ge 原子处于四面体间隙结构, 在晶态 Ge 原子处于八面体间隙结构, 相变过程中 Ge 原子与 Te 原子只发生部分 Ge-Te 键的断裂和重建, 则 Ge 原子在两种原子间隙之间发生变化, 如图 1.8 所示^[21]。目前研究人员主要研究相变存储材料晶态和非晶态相变路径, 关于 GST 相变材料如何从亚稳态向稳态的相变路径并不多。Matsunage 等人^[11]于

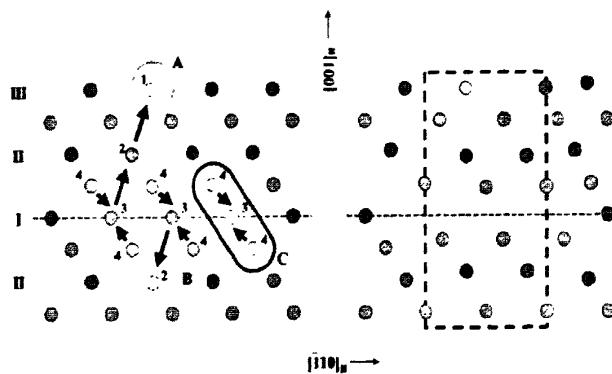
2004 年提出了 GeSb_2Te_4 从亚稳态向稳态转变过程中三种可能的原子位移方式, 如图 1.9 所示。2006 年 Zhimei Sun 等人^[17]认为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态由模块(I)-Te-Ge-Te-Sb-Te-, 模块(II) -Te-Sb-Te-Ge-Te-两部分构成(图 1.5), 亚稳态向稳态转化是通过模块(II)沿[210]方向整体滑动完成, 但是文献中并没给出详细的原子位移相变路径。

图 1.8 Kolobov 的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶态和非晶态相变模型



资料来源: Kolobov et al. : Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media [J]. Nature materials, 2004 年 9 月.

图 1.9 Matsunaga 等人关于 $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 稳态向亚稳态的相变过程



资料来源: Toshiyuki Matsunaga et al. : Structural investigation of GeSb_2Te_4 : A high-speed phase-change material, Physical review B, 2004 年 5 月。

目前已经确定了 GST 的岩盐结构不是简单的 sp^3 杂化^[22], 而是一种较复杂的键合, 因此人利用共振价键理论解释相变机制^[23]。实际上共振价键是 Pauling 为了解释分子由各种化学键以一定分布构成所提出来的理论, 一般对分子或者原子进

行定性分析^[65]，所以关于原子相变过程中原子相互作用如何变化仍然不清楚。

1.3 本论文的目的和主要内容

综上所述，研究人员主要分析几种确定化学计量比 GST 相变存储材料，如(225)、(124)相变存储材料。关于 GST 的相关性质随某一组分变化而变化的情况研究却很少，所以 Ge-Sb-Te 硫系化合物快速相变的能力是整个系列化合物的性质还是某些特定化学计量比的特性？因为在 GST 结晶过程中会出现亚稳态和稳态共存现象，那么亚稳态和稳态共存的原因和这种共存现象是否会影响存储信息的效果？亚稳态和稳态之间相变过程中原子是如何运动？这些问题以目前情况较深入研究得并不多，因此本论文主要以上述问题展开讨论。

本论文主要运用 Material Studio 软件中的 CASTEP 模块对 GST 系列中(225)和(224)结构的电子结构、成键情况和力学性质三个内容进行计算分析。整个计算内容主要分为三部分：(1)分析亚稳态立方结构相关性质随组分 Sb 变化情况，(2)讨论了亚稳态六角结构稳定性，(3)计算稳态六方结构的相关性质，(4)对亚稳态和稳态之间可能的相变路径进行初步研究。具体情况如下：

(1)考察亚稳态的混合随机占位情况，在 CASTEP 中运用虚晶模拟(VCA)^[66]和方法分析 $\text{Ge}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{Te}_4$ 立方结构的相关性质随 Sb 组分变化情况，参考计算的从晶格常数、结合能和体模量得到较适合用于相变存储材料的化学计量比，并分析组分 Sb 原子对 GST 相变存储材料相关性质的影响。

(2)对于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态六方结构，是以 Zhimei Sun 模型为基础构建亚稳态模型，并研究该模型电子结构以及稳定性。

(3)针对 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态六方结构，分别计算 Petrov 模型，Kooi 模型，Silver 模型的总能量和电子结构，从中发现三种模型的相同点和不同点。以上述三种模型为基础衍生出其它结构相似的稳态模型，并分析其稳定性。想通过这种方法找到(225)实际稳态结构的特点以及稳态六方结构中各个原子层原子比例随温度变化的原因。

(4)通过比较亚稳态和稳态的晶体结构，从中找到 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态和稳态之间可能的相变路径。

第二章 利用虚晶近似方法研究 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系

根据现有的实验和理论研究状况,可以认为 Ge-Sb-Te 是 NaCl 结构的衍生结构。无论是以 NaCl 结构的立方晶胞角度,还是 [111] 方向密排结构来看,以 AB 型的 NaCl 结构为基础按照是否有空位参与占位的情况,可以把 Ge-Sb-Te 系材料分成 $(GeTe)_n(Sb_2Te_3)_m$ 和 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 两类。现在大多数的研究重点均集中在以 $Ge_2Sb_2Te_5$ 为核心的 $(GeTe)_n(Sb_2Te_3)_m$ 系列,主要原因是认为空位的参与,在一定程度上降低了价电子浓度 VEC,并消弱了反键态,从而可形成稳定的晶态结构^[28]。而无空位 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 则是较不稳定的一类,因而研究较少。但从相变光存储的角度来看,其快速的相变机制来源于非晶态——晶态亚稳态之间的转变,因此从这一角度来说较不稳定的 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 也具有一定的研究价值。作为没有空位参与的 Ge-Sb-Te 系列,Ge/Sb 的比例成为了影响这一系列材料稳定性的重要因素。以前面的分析可知,在此类材料中,Ge/Sb 有极大的可能性混合占据 NaCl 结构中的一个 fcc 亚点阵。研究混合展位的晶体模型,常用两种方法:(1)超元胞方法,(2)虚晶近似方法。对于不同的 Ge/Sb 比例,采用超元胞方法需要构建较大尺寸的超元胞,然后以统计方法找出能量较低的占位情况,然后进行进一步分析。但这一方面需要使用较多原子数目的超元胞,另一方面也必须考虑多种统计样本,这些都需要耗费大量的计算资源。因此本章采用较节约计算资源的虚晶近似方法。

2.1 虚晶近似方法简介

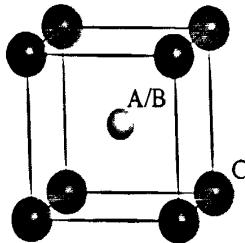
虚晶近似(Virtual crystal approximation VCA)^[66]是典型的一种研究材料组分无序的占位的模拟方法。由于虚晶近似方法是利用“虚拟”原子描述无序材料中无序占据的组分,以一个“虚拟”原子表示等晶位某一格点被各种组分原子以一定比例无序占据的情况。虚晶近似方法在计算过程中只需要较小的晶胞,甚至元胞就可以完成结构优化等计算内容。实际上虚晶近似相当于赝势计算,以 $(A_{1-x}B_x)C$ 合金为例,这个“虚假”体系的势能 V_{VCA} 由组分 A 和 C 平均势能 V_{AC} 和组分 B 和 C 的平均势能 V_{BC} 组成:

$$V_{VCA}(\vec{r}) = (1-x)V_{AC}(\vec{r}) + xV_{BC}(\vec{r}) \quad (2-1)$$

其中, x 是组分 B 在体系的占据比例, 那么 A 的占据比例为 $1-x$ 。如果假设合金($A_{1-x}B_x$)C 具有体心立方结构, 组分 A 和 B 以一定比例随机占据体心位置, 组分 C 完全单一占据体心立方的四个角上的格点位置, 如图 2.1 所示。

所以利用虚晶近似方法可以分析不同化学计量比的组分 A 和 B 对整个体系的影响, 只需较小的晶胞就可以完成。由于虚晶近似与赝势模拟相似, 虚晶模拟方法并不是对于所有的无序化合物有效, 所以虚晶模拟结果的正确性不仅与具体研究的材料体系有关, 并且和计算所使用的密度泛函和赝势有密切关系, 一般情况下虚晶近似采用模守恒赝势方法(Norm-conserving pseudo-potential)^[75]进行计算。到目前为止, 虚晶模拟方法已经成功用于多种材料^[66-74]。

图 2.1 假设合金($A_{1-x}B_x$)C 具有体心立方结构, 黑色原子表示组分 C, 白色原子表示组分 A 和 B 随机混合占据 $A_{1-x}B_x$

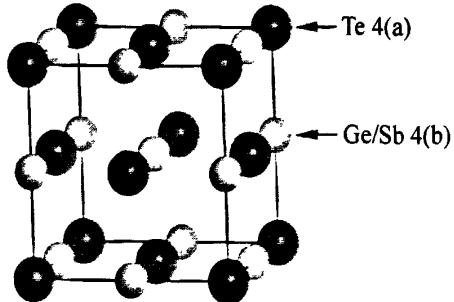


2.2 虚晶近似方法在 GST 系相变存储材料中的应用

Ge-Sb-Te 系(GST)相变存储材料亚稳态都具有 NaCl 晶格结构, 其中单一的 Te 原子构成一个面心立方子晶格, Ge 和 Sb 原子以混合随机占据形式构成了另一个面心立方子晶格, GST 亚稳态 NaCl 结构可以认为是这两种面心立方子晶格的嵌套。对于 GST 相变存储材料中 Ge 和 Sb 两种原子的混合随机占据形式, 我们可以通过虚晶近似方法(VCA)^[66]对其进行计算和分析。在 CASTEP 中构建空间群为 $Fm\bar{3}m$ (No.225)的 GST 亚稳态 NaCl 晶格结构, 如图 2.2 所示, 其中 4(a)位置完全被 Te 原子所占据, 4(b)位置被 Ge 和 Sb 原子以不同比例随机共同占据。如果定义晶格中一个格点位置被某一种原子完全占据, 那么这个原子在该格点的占据比例为 1。所以假设 Sb 原子在 4(b)位置的占据率为 x , 那么 Ge 原子 4(b)位置的占据比

例如 $1-x$, 因此我们可以用 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 来描述 Ge-Sb-Te 系列相变存储材料。

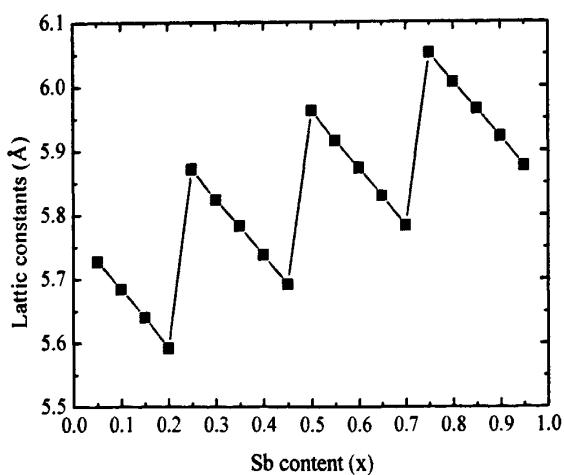
图 2.2 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 亚稳态 NaCl 结构



2.2.1 GST 晶体结构和能量随组分 Ge/Sb 变化情况

我们为了研究组分 Ge/Sb 对整个 GST 材料体系晶体结构和总能量的影响, 使组分 Sb 原子在 0~1 范围内每次增加 0.05 的占据比例方式研究体系相关性质随组分 Ge/Sb 变化的详细情况。计算条件: 采用的密度泛函为广义梯度近似(Generalized gradient approximation GGA)中的 PBE 交换关联势能(exchange correlation potentials)^[76], 截断能为 450eV, K 点选取 $10 \times 10 \times 10$ ^[77], 运用模守恒赝势(Norm-conserving pseudo-potential)^[75]描述电子和离子芯之间的相互作用。

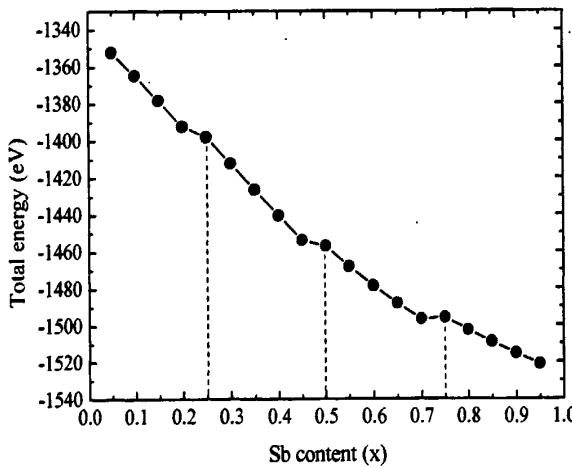
图 2.3 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 晶格常数随组分 Sb 变化情况



组分 Sb 原子对 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 晶格常数的影响, 如图 2.3 所示。图中 GST 的晶格常数随 Sb 原子变化产生很大的波动, 在某些特殊的 Ge/Sb 占据比的 GST 相变存储材料具有较大的晶格常数, 而且拥有这些较大晶格常数的化合物与其它化学计量比化合物的晶格常数有较大差异, 尤其是具有较大晶格常数的 GST 体系与 b 比自身 Sb 组分小 0.5 占据比例的前一种 GST 化合物的晶格常数迅速增大。

为了进一步分析这些较大晶格常数的特殊的 GST 化合物的性质, 我们计算了这个体系的总能量, 如图 2.4 所示。从图上表明在那些具有较大晶格常数或者较快晶格常数变化的 GST 材料体系中总能出现一种变小减弱的倾向, 这种变化趋势在总能量随 Sb 原子变化曲线中像一个个的平台。在平台末端, 即晶格常数和总能量突变点, 由组分 Ge 原子和 Sb 原子占据比例分别 3: 1、1: 1 和 1: 3 由此得到相应的不同 Ge/Sb 化学计量比的 GST 相变存储材料分别为: Ge_3SbTe_4 、 $Ge_2Sb_2Te_4$ 、 $GeSb_3Te_4$, 一般简记为: (314)、(224)、(134)。这三个 Ge/Sb 组分的 GST 材料与周围 GST 材料比较, 具有较大的 Ge/Sb-Te 原子间距和体系能量。

图 2.4 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 总能量随组分 Sb 变化情况



这次模拟 GST 体系相变材料采用的 NaCl 结构是相应于该体系的亚稳态, 因此为了确定这些结构的稳定性, 我们还计算了整个体系的结合能(Cohesive energy)。据据 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 结合能的定义^[69], 如式 2.2 所示:

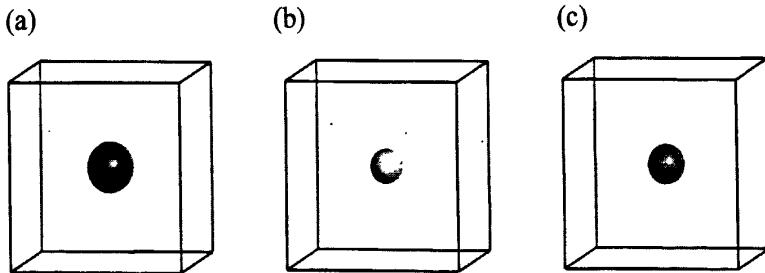
$$E_{Cohesive} = E_{(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4} - E_{Te(atom)} - (1-x)E_{Ge(atom)} - xE_{Sb(atom)} \quad (2-2)$$

其中, $E_{(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4}$ 表示 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 整个体系的总能量, $E_{Te(atom)}$ 、 $E_{Ge(atom)}$ 和 $E_{Sb(atom)}$ 分别表示体系中 Te、Ge 和 Sb 三种原子处于孤立状态的总能量。为了得到孤立原子的能量, 在 CASTEP 中构建如图 2.5 中所示的单个原子的立方结构, 原子位于立方体心处。如果把这个立方结构的晶格常数设成 20Å, 此时原子之间的相互作用可以忽略不计, 那么由这个结构算出的总能量就可以视为单个原子处于孤立状态的总能量。因此图 2.5 中(a)、(b)、(c)分别表示计算单个 Te、Ge 和 Sb 原子的总能量的晶体结构, 计算上述结构得到相应的单个 Te、Ge 和 Sb 原子的总能量分别为 $E_{(a)}$ 、 $E_{(b)}$ 和 $E_{(c)}$ 。所以式 2.2 改写为:

$$E_{Cohesive} = E_{(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4} - 4E_{(a)} - 4(1-x)E_{(b)} - 4xE_{(c)} \quad (2-3)$$

图 2.5 计算单个组分原子总能量的晶格结构模型

(a)、(b)、(c) 分别表示单个 Te、Ge 和 Sb 原子

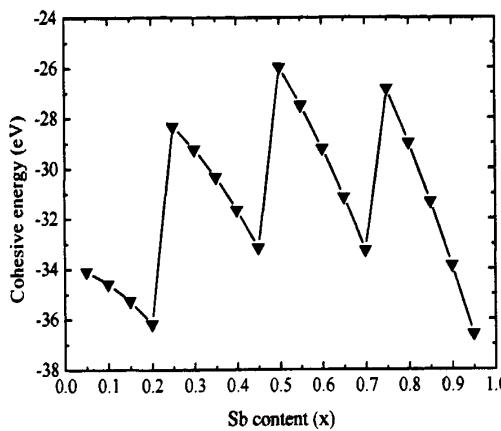


由式 2.3 得到了 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 的结合能随组分 Sb 的变换情况, 如图 2.6 所示。从图中可以看出整个体系的结合能为负值, 根据结合能定义(式 2.2)可知, GST 体系是比较稳定的。但是当 $x=0.5$ 时, 即 $Ge_2Sb_2Te_4$ 结合能最小, 其次 $x=0.25$ 和 0.75, 即 Ge_3SbTe_4 和 $GeSb_3Te_4$ 结合能也比较小。但是对于 $x=0.2$ 和 0.95, 即 Ge_4SbTe_5 和 $Ge_{19}SbTe_{20}$ 结合能最大, 如果从结合能上讲 $Ge_2Sb_2Te_4$ 是 GST 相变存储材料中最不稳定, 而 Ge_4SbTe_5 和 $Ge_{19}SbTe_{20}$ 是最稳定。

在实验中的 GST 系列相变存储材料常常出现晶体中亚稳态和稳态共存现象, 如果对亚稳态和稳态共存的 GST 稍加热就会迅速转变为单一稳态的晶体结构, 而且晶态之间转变时间要小于晶态和非晶态转变时间。所以根据实验实际情况可以认

因为如果亚稳态的结合能越小，亚稳态越不稳定，那么亚稳态转变为稳态或者其它的态的可能性就越大，因此我们推测 Ge、Sb 和 Te 化学计量比为(224)的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 体系是比较合适的 GST 系列快速相变存储材料。

图 2.6 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 的结合能随组分 Sb 的变化情况



2.2.2 GST 弹性常数随组分 Ge/Sb 变化情况

根据以上计算和分析，我们认为有利于相变的三种 GST 相变存储材料中， $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 在整个 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 最有可能发生快速相变的 GST 相变存储材料，为了证明这种推断，我们通过体模量和电子结构对 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 体系进行进一步分析。

固体材料体模量(Bulk modulus)的定义^[78]:

$$K = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right) = V \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (2-4)$$

其中 E 是固体材料总能量，通常是晶格常数 a 的函数，即 E(a)，V 是固体材料的体积，P 是压强。对于处于某一平衡状态的晶体，体模量改写为^[78]:

$$K = \left(V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right)_{V_0} \quad (2-5)$$

其中 V_0 表示平衡状态晶体的体积，是一个常数。

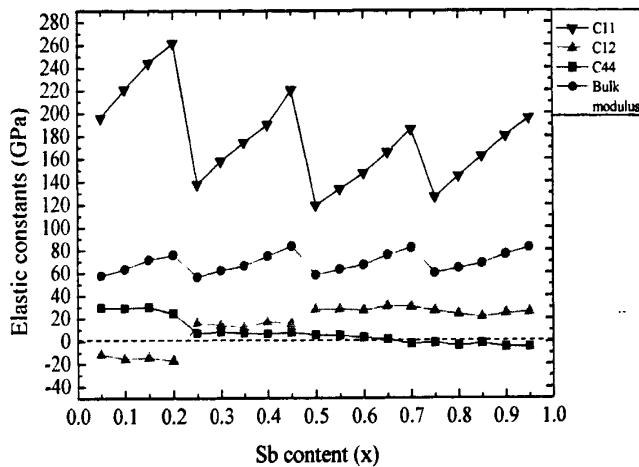
体系 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 的弹性常数随组分 Sb 的变化情况如图 2.7 所示，从图中可以看出那些可能容易发生相变的化学计量比分别为(314)、(224)、(134)的相变存储材

料都具有较低的体模量。根据力学稳定性要求，立方结构弹性常数应满足^[78]：

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} + 2C_{12} > 0, C_{44} > 0 \quad (2-6)$$

$$\text{且 } C_{11} > B > C_{12}$$

图 2.7 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 弹性常数随组分 Sb 的变化情况



根据图 2.7 可知， $x < 0.65$ 的 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 都符合力学稳定性，但是 $0.25 < x < 0.65$ 范围内 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 的 C_{44} 都非常小(< 10 GPa)，其中(314)和(224)的 C_{44} 分别为 7.17 GPa 和 5.19 GPa，即 $0.25 < x < 0.65$ 范围的 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 的 C_{44} 值非常接近立方结构稳定性的边界值，因此我们认为这一范围内 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 都不是非常稳定的。对于 $\text{Ge}_{19}\text{SbTe}_{20}$ 相变材料尽管具有较大的结合能，但是不满足力学稳定性要求，而且该结构还具有较大的晶格常数(图 2.3 所示)，所以我们认为 $\text{Ge}_{19}\text{SbTe}_{20}$ 不稳定。

然而对于 Ge_4SbTe_5 硫系化合物不仅具有较大的结合能以及满足立方力学稳定性要求，而且该结构具有较小的晶格常数(图 2.3 所示)，所以我们认为 Ge_4SbTe_5 在 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 是比较稳定的，这一结论与 E. Morales-Sánchez 等人^[64]的观点一致。

因为其他研究人员已经证明 GST 中原子成键情况属于共振价键^[22]。因此为了研究体模量 K 对体系相关性质的影响，不妨假设亚稳态 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 体系为离子晶体，而且具有 NaCl 结构。如果把 Te 离子代替 Cl^- ，Ge/Sb“虚拟”离子代替 Na^+ ，并考虑 Te 离子和 Ge/Sb“虚拟”离子具有球对称，当考虑库仑相互作用时，这些离

子可以看作是点电荷。根据黄昆先生编写的《固体物理》^[79]中可知这种 NaCl 结构的体模量 K 主要来自同种离子间排斥力的贡献，结合能 $E_{Cohesive}$ 主要来自异种库伦吸引力的贡献。

综合上述分析，由图 2.6 和图 2.7 可知， $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系中(314)、(224)、(134)不仅具有较小的 $E_{Cohesive}$ ，而且具有较小的体模量 K 。那么说明这三种 GST 相变存储材料不但库伦吸引力较弱，而且具有较弱的重叠排斥力。因此我们推断(314)、(224)、(134)在外界作用下(例如加热，加压)使组分 Te、Ge 和 Sb 能够比较容易发生位移，这就为相变提供有利的组分条件。同时因为较弱的 $E_{Cohesive}$ 主要是由于原子间较弱库伦吸引力，那么(314)、(224)、(134)三种相变存储材料较弱库伦吸引力可能导致晶体结构具有较大的晶格常数。

2.2.3 GST 电子结构随组分 Ge/Sb 变化情况

为了进一步了解 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系中(314)、(224)、(134)这种较低结合能和体模量的特性，我们计算这三种 GST 相变存储材料的能带结构。如图 2.8 所示，组分 Sb 的占据比例 $x=0.25, 0.50$ 和 $x=0.75$ 的 GST 相变存储材料的能带结构和 $x=0.24, 0.49$ 和 $x=0.74$ 相比。从图中可以看到能带在费米能级两边出现被压缩的情况。这种能带出现压缩的现象在态密度中也被反映出来，电子的态密度也出现压缩的现象，而且电子态密度都出现增加的情况，尤其是费米面附近。

为了更清晰反映不同 Sb 原子组分对体系费米面附近态密度的影响，我们测量了各个 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系费米面附近的态密度，如图 2.9 所示。从图中可以看到 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系的费米面附近的电子态密度总的变化趋势是增加，尤其是在 $x=0.25, 0.50$ 和 $x=0.75$ 处，费米面附近的电子态密度迅速增加。但是在这三个 x 值之间的其他 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 却出现了电子态密度下降趋势，这种在费米面附近电子态密度迅速增加现象可能与(314)、(224)和(134)三种 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系的较大晶格常数、较小体模量和结合能有关。

图 2.8 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系中 $x=0.24, 0.25, 0.49, 0.50, 0.74$ 和 0.75 的能带结构态密度，其中(a)、(c)、(e)分别表示 $x=0.24$ 和 $0.25, 0.49$ 和 $0.50, 0.74$ 和 0.75 能带结构的差异；(b)、(d)、(f) 分别表示 $x=0.24$ 和 $0.25, 0.49$ 和 $0.50, 0.74$ 和 0.75 态密度的差异

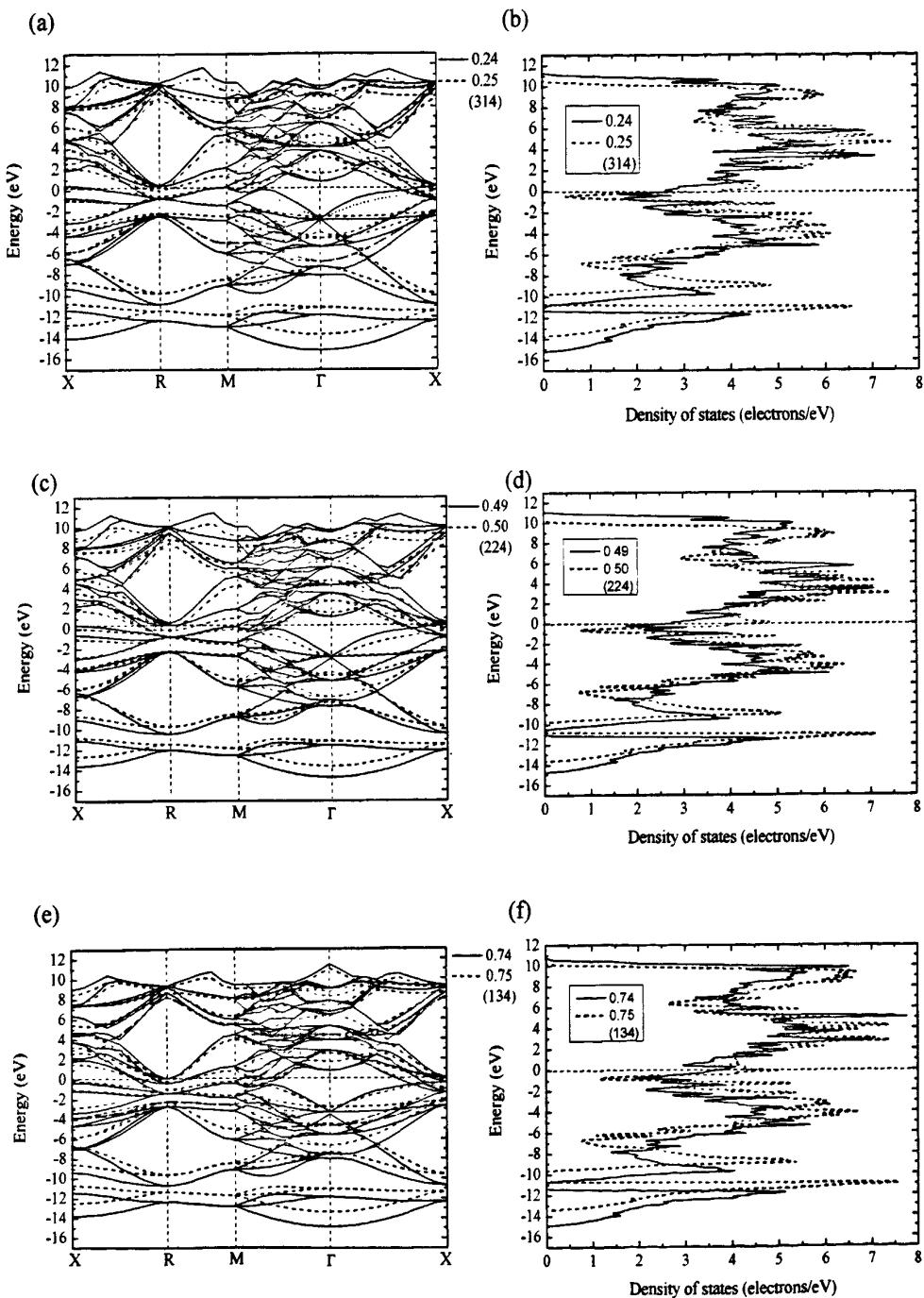
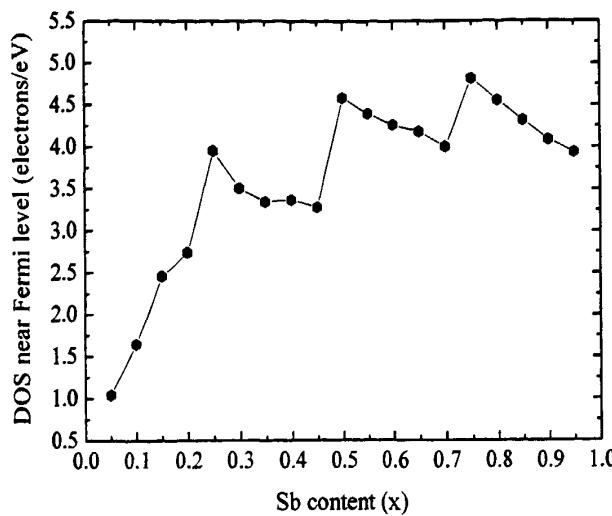
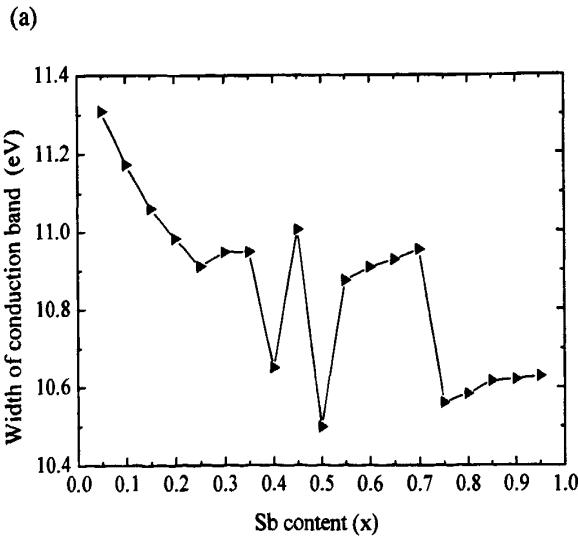


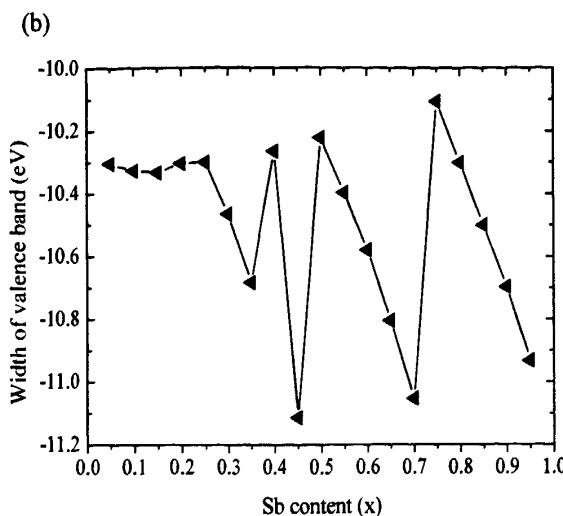
图 2.9 费米面附近的电子态密度随组分 Sb 的变化情况



因为(314)、(224)和(134)的费米面两边的能带压缩实际上体现了较高的成键态和反键态峰，从而减小了 Ge-Sb-Te 体系中电子成键态和反键态之间的能级差，降低了体系的稳定性。其 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系的成键态和反键态峰随组分 Sb 变化情况如图 2.10 所示，

图 2.10 (a) 和 (b) 分别表示导带宽度和价带宽度随组分 Sb 的变化情况

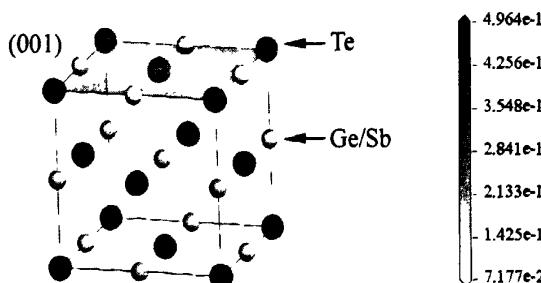


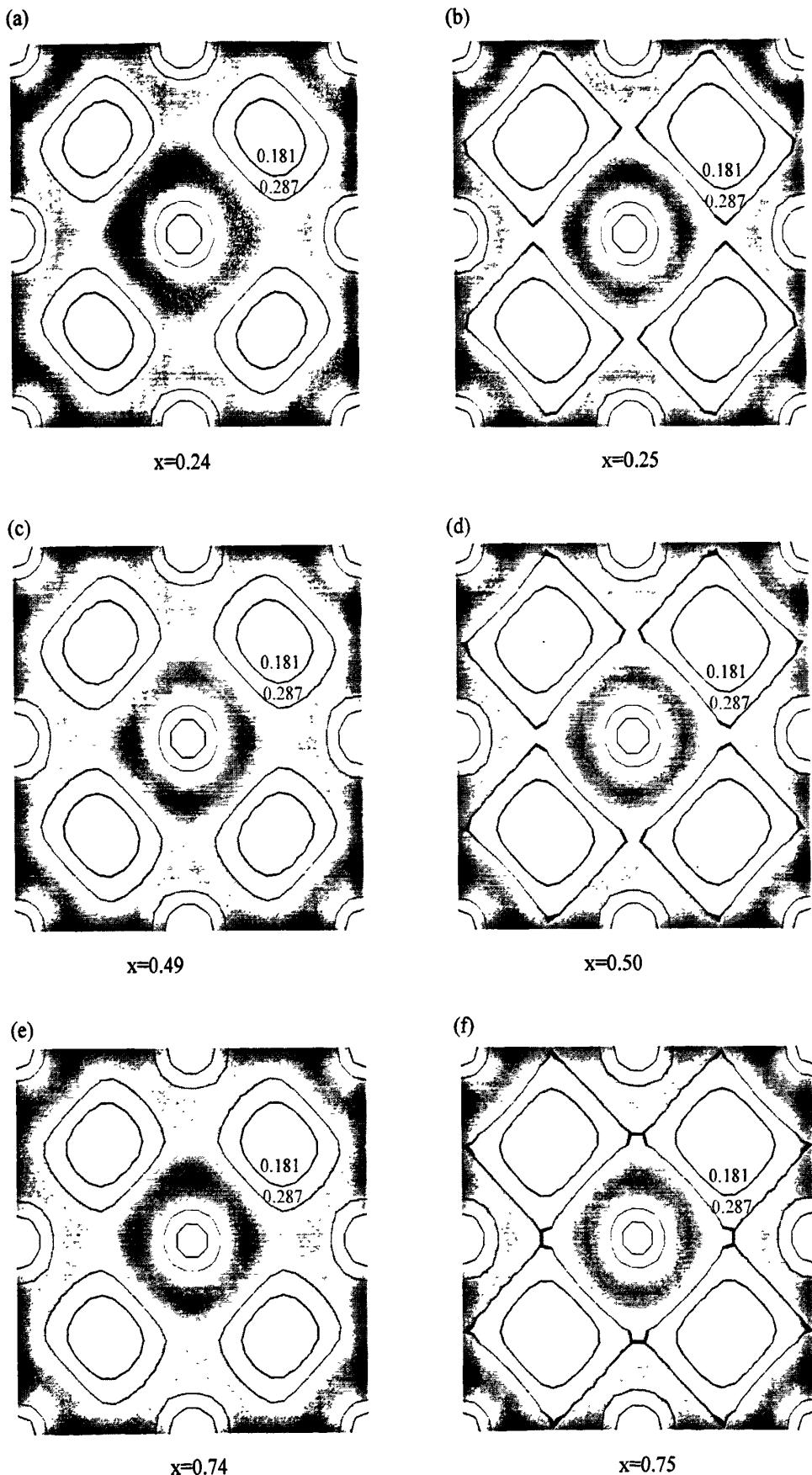


为了能够更清楚地反映原子间电子交叠的变化情况，我们分析了 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系的电子电荷密度，如图 2.11 所示，图中的所选取的晶面是(001)面。从图中可以清晰地看到当组分 $Sbx=0.25$ 、 0.50 和 $x=0.75$ 时，原子间的电子交叠程度减弱，这可能是化学计量比为(314)、(224)和(134)GST 化合物低体模量的原因。可是从图 2.11(d)和(f)上可以看到当 $x=0.75$ 时，即化学计量比为 (134)GST 材料的电子交叠情况更弱于 $x=0.50$ (224)，但是 $K_{(224)} < K_{(134)}$ ，这说明 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系中可能离子键和共价键混合成键的状况。

对于原子在形成晶体后电子转移情况，可以利用差分电子电荷密度来分析。我们计算了形成亚稳态 NaCl 结构的 Te、Ge 和 Sb 相对于各自孤立中性原子的电子转移情况，仍选取(001)面。如图 2.12 所示，(314)、(224)、(134)三种相变存储材料的差分电子密度比较相似，电子主要集中于组分 Te 和组分 Ge/Sb 之间。这可能

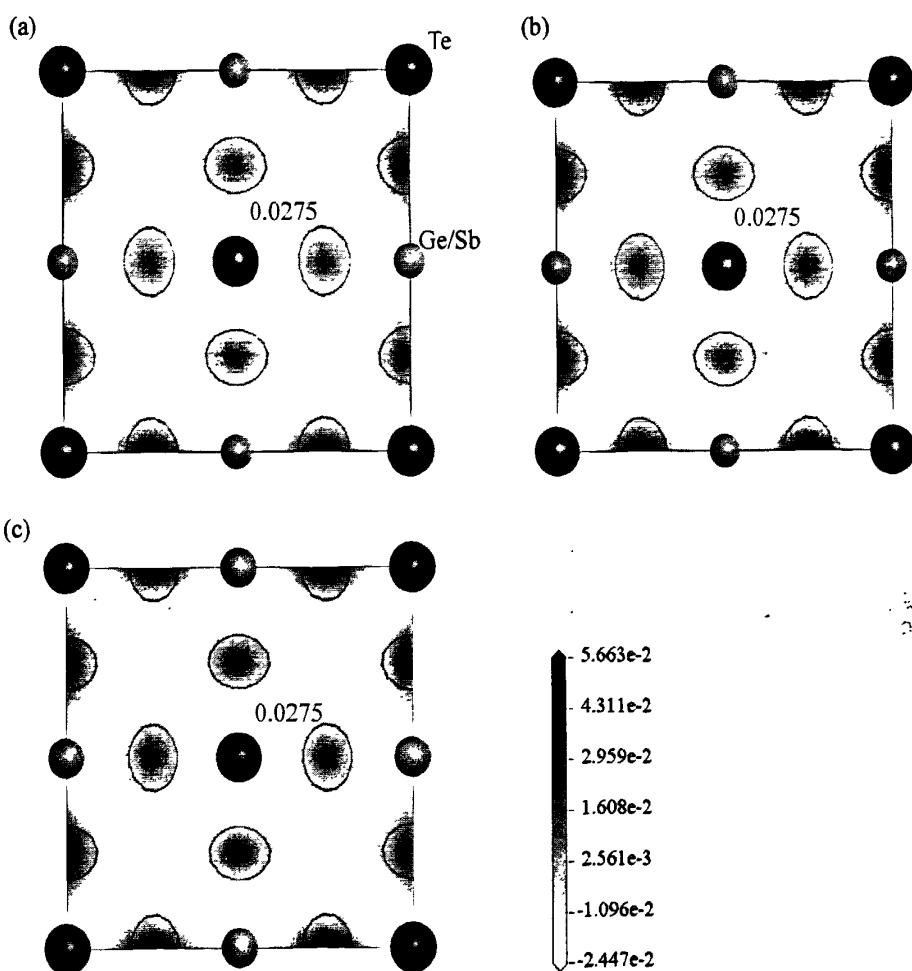
图 2.11 (a)、(b)、(c)、(d)、(e)和(f)分别 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系中 $x=0.24$ 、 0.25 、 0.49 、 0.50 、 0.74 和 0.75 的电子电荷密度





是组分的价电子数相近的原因，在 CASTEP 中 Ge、Sb 和 Te 的价电子数分别为 $4s^24p^2$ 、 $5s^25p^3$ 和 $5s^25p^4$ ，其它电子被视为芯电子。尤其是 Ge 和 Sb 的价电子数只相差一个电子，改变 Ge/Sb 占据比对总的价电子数影响不明显，所以(314)、(224)、(134) 差分电子密度图都非常相似。

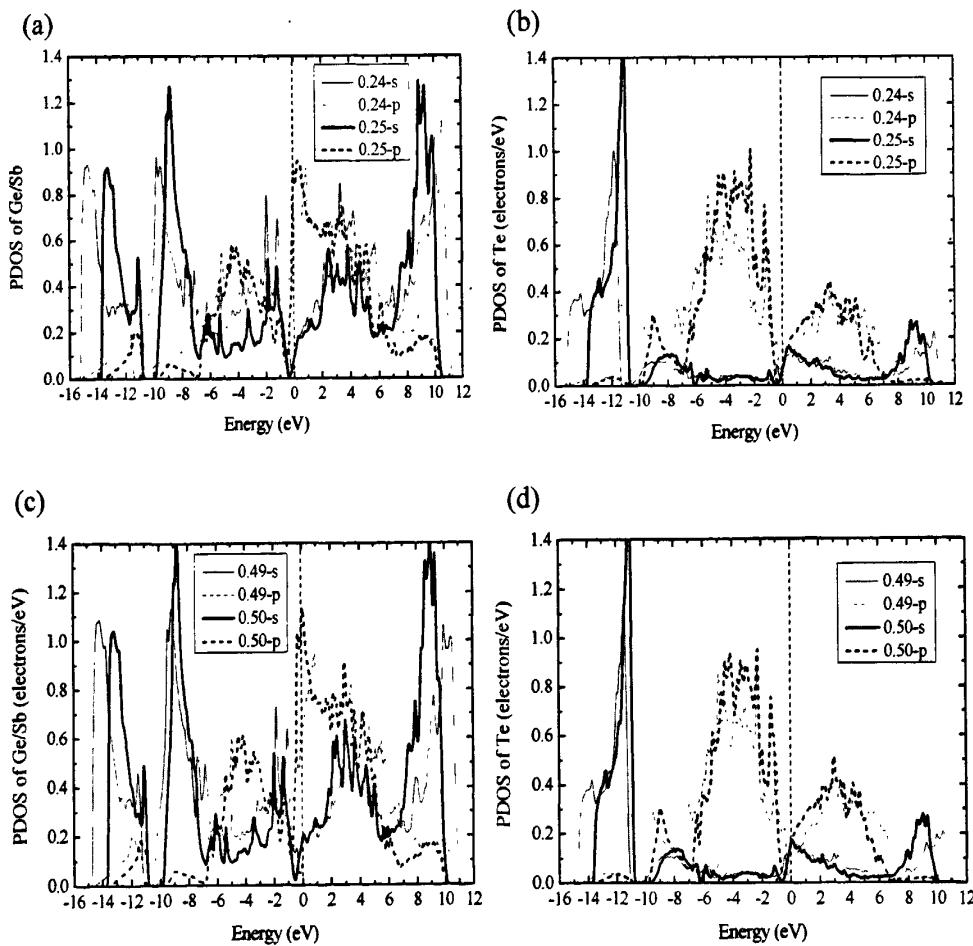
图 2.12 (a)、(b)、(c) 分别(314)、(224)、(134)的差分电子密度

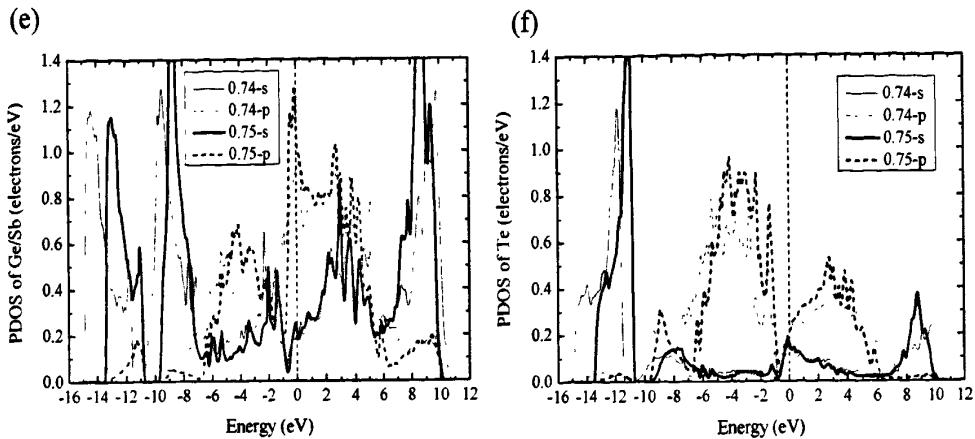


通过图 2.11 和图 2.12 中可知电子转移可以看看到组元 Te 和 Ge/Sb 之间差分电子密度 (>0.0275) 比电子交叠密度 (>0.287) 至少小一个数量级，所以我们认为 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系中离子键和共价键共存。并且由虚晶近似方法所得到的弹性常数和结合能分析结果认为整个 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系的在力学和电子结构的特征主要来自离子键的贡献。

GST 体系的离子性和共价性主要是 Ge、Sb 和 Te 原子价电子的相互作用，我们利用电子分波态密度分析了 GST 体系的电子间相互作用，如图 2.13 所示。从图中可以看到在突变值($x=0.25$ 、 0.50 、 0.75)费米面附近中 Ge/Sb 的 P 电子具有较大的态密度值，而组分 Te 的价电子在费米面变化较弱。但是在虚晶近似方法无法确定混合无序占位组分中单一 Ge 或 Sb 的分波态密度，所以无法确定 P 电子主要来哪种原子，我们只能确定费米面附近电子态密度主峰主要来自混合组分 Ge/Sb 的 P 电子，这与其他研究结果^[22,28]认为 GST 体系主要以 P-x (s 或 d 电子)型键为主的结论一致。

图 2.13 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系中 $x=0.24$ 、 0.25 、 0.49 、 0.50 、 0.74 和 0.75 的分波态密度，其中(a)、(c)、(e)分别表示组分 Ge/Sb 分波态密度的差异；(b)、(d)、(e)、(f) 分别表示组分 Te 分波态密度的差异





2.3 比较虚晶近似方法和超元胞方法的计算结果

在上两节中我们主要利用虚晶近似(VCA)方法研究了 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系相关性质随组分 Ge/Sb 变化情况，得到了三种不同化学计量比的有利于相变的 GST 相变存储材料，它们分别为： Ge_3SbTe_4 、 $Ge_2Sb_2Te_4$ 、 $GeSb_3Te_4$ 。为了验证虚晶近似方法的有效性，我们采用超元胞方法(即在任意格点由某一种原子唯一占据)计算了上述三种材料的相关性质。如图 2.14 所示，(a)、(b)、(c)分别表示 Ge_3SbTe_4 、 $Ge_2Sb_2Te_4$ 、 $GeSb_3Te_4$ 原子固定占位的晶体结构。

本节计算条件：采用密度泛函为广义梯度近似(Generalized gradient approximation GGA)和 PBE 交换关联势能(exchange correlation potentials)^[76]，能量截断值为 450 eV，K 点选取 $5 \times 5 \times 5$ ^[77]，运用超软赝势(Ultrasoft pseudo-potential)^[80]描述电子和离子实之间的相互作用。

如表 2.1 所示，比较了虚晶近似方法的计算结果和超元胞方的计算结果，从中可以看到虚晶模拟和通常方法的结果非常接近，尤其晶格常数 a 和总能量 E 。虚晶模拟结果相对于常规方法计算结果的误差由式 2.7 给出：

$$\text{误差} = \frac{\text{虚晶近似计算结果} - \text{超元胞计算结果}}{\text{超元胞计算结果}} \quad (2-7)$$

从表 2.2 可知，在容许误差范围内，虚晶近似方法和超元胞方法是一致的。从而确定了 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系中三种有利于相变的材料 Ge_3SbTe_4 、 $Ge_2Sb_2Te_4$ 、 $GeSb_3Te_4$ ，由图 2.6 和图 2.7 中，我推断这三种的化学计量比化合物中 $Ge_2Sb_2Te_4$ 是最理想的 GST 相变存储材料。

图 2.14, Ge_3SbTe_4 、 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ 、 GeSb_3Te_4 原子超元胞方法的晶体结构

● Te 原子 ● Ge 原子 ● Sb 原子

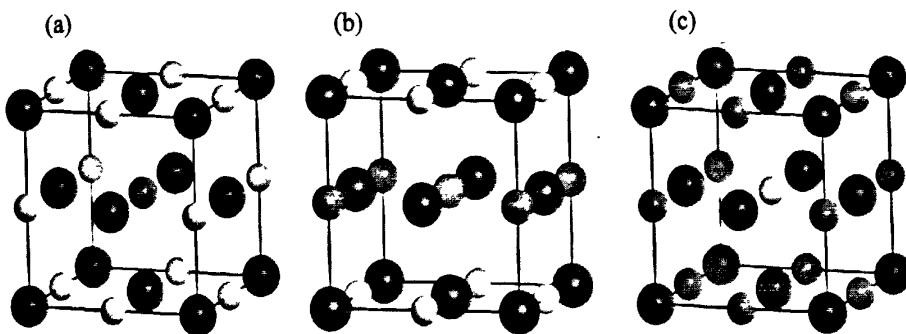


表 2.1 虚晶近似方法和超元胞方法的结果比较

单位:体模量: GPa
晶格常数: Å

模型	虚晶近似方法		超元胞方法		Wuttig 等人计算结果 a(Å)
	K(GPa)	a(Å)	K(GPa)	a(Å)	
314	57.88	5.86	55.88	5.88	
224	55.28	5.95	54.16	5.96	6.04
134	60.38	6.04	55.92	6.06	6.003 ± 0.02

K, a 和 E 分别表示体模量、晶格常数和总能量

资料来源: Matthisa Wuttig et al. Phase-change materials for rewriteable data storage, Nature materials, 2006 年 4 月

表 2.2 虚晶近似方法结果相对于超元胞方法结果的误差

模型	计算误差	
	K	a
314	3.58	-0.34
224	2.07	0
134	7.98	-0.3

2.4 本章小结

本章利用虚晶近似方法研究了 Ge-Sb-Te 系相变存储材料亚稳态的总能量、晶格常数、弹性常数、结合能和电子结构等相关性质。首先通过在 CASTEP 中构建 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系，然后通过改变 Sb 原子的占据比例(即 x 的值)来研究组分 Ge/Sb 对 GST 体系晶总能量、格常数和结合能的影响。从我们所计算的结果(如图 2.3、2.4、2.6 和 2.7 所示)表明当组分 Sb 分别为 $x=0.25$ 、 $x=0.5$ 和 $x=0.75$ 时，即相应的 $GeSb_3Te_4$ 、 $Ge_2Sb_2Te_4$ 和 Ge_3SbTe_4 都具有较大的晶格常数、较低结合能。根据以上现象，我们还计算了 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系的弹性常数，从计算结果得到了上述三种 GST 硫系化合物都具有较小的体弹模量，而且在 $0 < x < 0.65$ 范围内 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系满足立方结构力学稳定性判据，但是在 $0.05 < x < 0.65$ 范围内 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系的 C_{44} 的值接近力学稳定性的边界值，即从力学稳定性讲 Ge_3SbTe_4 已经不稳定， $GeSb_3Te_4$ 和 $Ge_2Sb_2Te_4$ 接近不稳定。

因此我们推测较大的晶格常数可以为相变中的原子位移提供较大的空间，较低的结合能和体弹模量说明体系容易受外界因素(例如压强)影响体积发生变化。这些特殊属性都说明 (134)、(224) 和(314)三种 GST 化合物都不是很稳定，这就为相变提供了有利的先决条件。

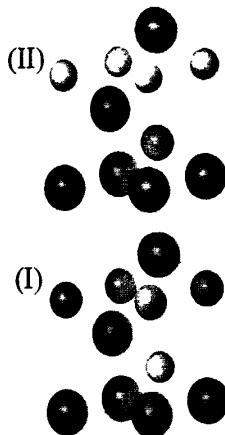
为了进一步了解(134)、(224) 和(314)之所以具有这些物理特性的原因，我们利用电子电荷密度、差分电子电荷密度和态密度分析 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系的电子结构。根据计算结果(如图 2.8-2.12)表明：

- (1) $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系的亚稳态实际是离子键和共价键共存的晶体。
- (2)(134)、(224) 和(314)三种 GST 化合物在费米面附近出现较大的电子态密度峰来自 Ge/Sb 原子的 P 电子的贡献。而且这种费米面附近较大电子态密度峰在实际原子晶体结构表现为原子间电子云密度减弱，即原子与原子间电子交迭减弱。
- (3)费米面两侧的能带压缩在态密度上体现了较高的成键态和反键态，从而减小了 GST 硫系化合物 $(Ge_{1-x}Sb_x)_4Te_4$ 体系的 p-p 电子的成键态和反键态的能级差，降低了体系的稳定态。

第三章 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态六方结构稳定性研究

Zhimei Sun 等人^[17]认为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态 NaCl 结构中沿[111]方向上 Te、Sb、Ge 三种原子和空位以一定的规律排列形成了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态六方结构，并于 2006 年提出了(225)亚稳态六方结构是由(I)-Te-Ge-Te-Sb-Te-，(II)-Te-Sb-Te-Ge-Te-两种结构模块构成的，如图 3.1 所示。Zhimei Sun 等人提出的模型实际上是为了强调 Ge、Sb 和 Te 原子的排列顺序，并不是完整的晶胞(Ge、Sb 和 Te 原子数分别为 2、2 和 6)，而且他们在文献中也没有详细地列出 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态六方结构，本章通过对 Zhimei Sun 等人提出的 Ge、Sb 和 Te 原子的排列顺序以及不同原子和空位排列顺序对结构稳定性的影响，给出了完整的 Zhimei Sun $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态六方结构，并分析讨论了空位分布的情况。

图 3.1 zhimei Sun (225) 亚稳态六方结构模型



资料来源：Zhimei Sun et al. : Structure of phase-change materials for data storage, Physical review letters, 2006 年 5 月。

3.1 ZhimeiSun(225) 亚稳态模型的结构特征

如图 3.1 所示，Zhimei Sun 亚稳态六方结构模型中原子和空位的排列规律是：模块(I)+空位+模块(II)，即-Te-Ge-Te-Sb-Te-···-Te-Sb-Te-Ge-Te-，其中···表示空位。而模块(I)和模块(II)中的 Ge、Sb 原子只是相互交换了位置，那么空位是如何得到的？如图 3.2 所示，如果把图(a)中的 Ge 原子(圈住的原子)去除，就得到了

Zhimei Sun 模型, 如图(b)所示, 其中 \circlearrowleft 表示空位。因此我们认为在 Zhimei Sun (225) 模型在未引入空位之前, Ge 和 Sb 原子沿[001]方向交错排列, Te 原子处于 Ge 和 Sb 原子之间。

图 3.2 Zhimei Sun 亚稳态六方结构原子排列规律

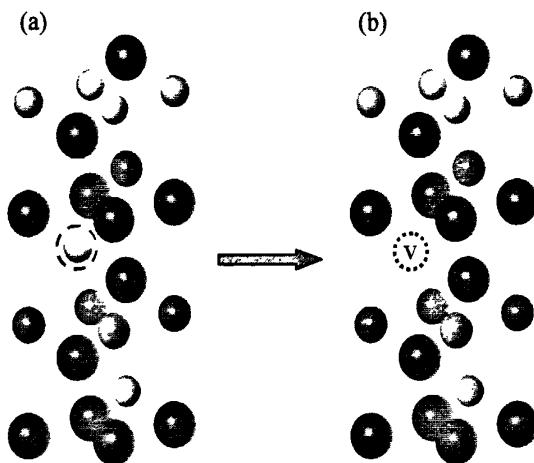
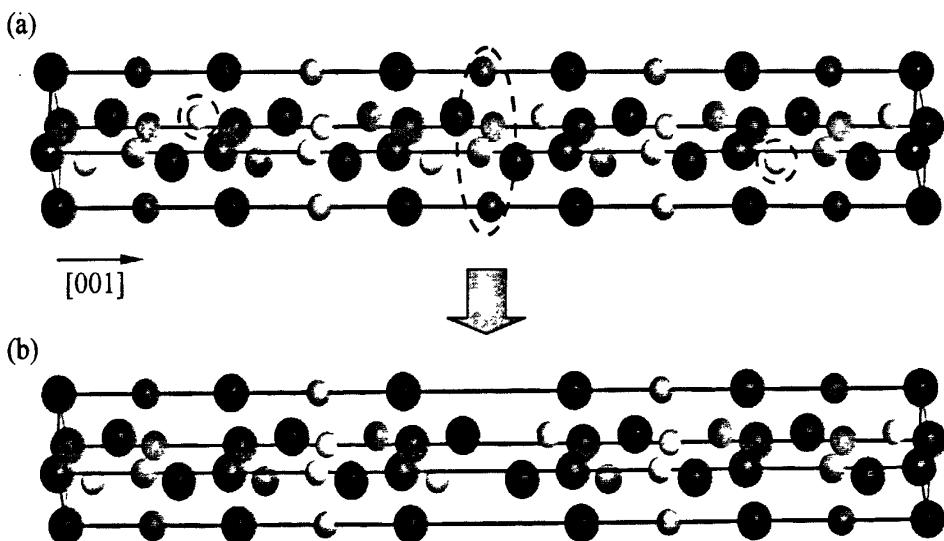


图 3.3 完整的(225)亚稳态六方结构模型



根据上述结构分析, 我们把 Zhimei Sun 等人提出的原子排列规律扩展为图 3.3 (a) 所示的超晶格结构, 为了表示方便把晶胞横向放置。与图 3.2 所示的情况相似, 去除相应的原子就得到了完整的(225)亚稳态六方结构, 如图 3.3 (b)所示, 为了表述

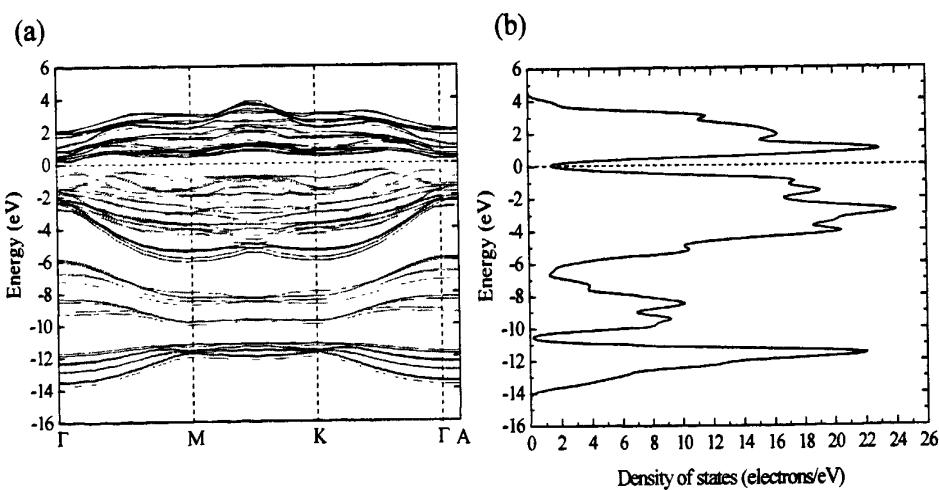
方便将此模型称为 30-R 结构，其中 30 表示原子层和空位层的数目，R 是 Rhombohedral lattice 的缩写。(225)亚稳态 30-R 六方结构模型共有 15 个 Te 原子、6 个 Sb 原子、6 个 Ge 原子和 3 个空位，因此可以把(225)亚稳态六方结构表示成：Te-Ge-Te-Sb-Te- \cdots -Te- Sb-Te-Ge-Te-Sb-Te-Ge-Te- \cdots -Te-Ge-Te-Sb- Te-Ge-Te-Sb-Te - \cdots -Te-Sb-Te-Ge，并且 Te 原子、Sb 原子、Ge 原子和空位在晶胞中处于不同位置。

3.2 (225)亚稳态 30-R 模型的电子结构

首先在 CASTEP 中构建完整的(225)亚稳态 30-R 六方结构模型，然后对其进行电子结构分析，本章计算条件为：利用广义梯度近似(Generalized gradient approximation GGA)中的 PBE 作为交换关联势能(exchange correlation potentials)^[76]，能量截断值选取为 450eV，K 点选去取为 $3\times3\times2$ ^[77]，运用超软赝势(Super-soft pseudo-potential)^[80]描述价电子和离子实之间的相互作用。

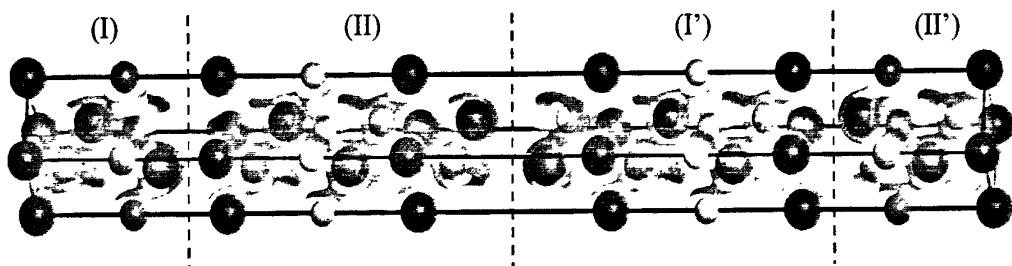
我们通过已经优化之后的亚稳态 30-R 六方结构模型计进行能带、态密度和电子密度分析。图 3.4 是 30-R (225)模型的能带结构和态密度，从图中可知该模型具有 0.196eV 的能隙。

图 3.4 (a)和(b)分别是(225)亚稳态 30-R 模型的能带和态密度



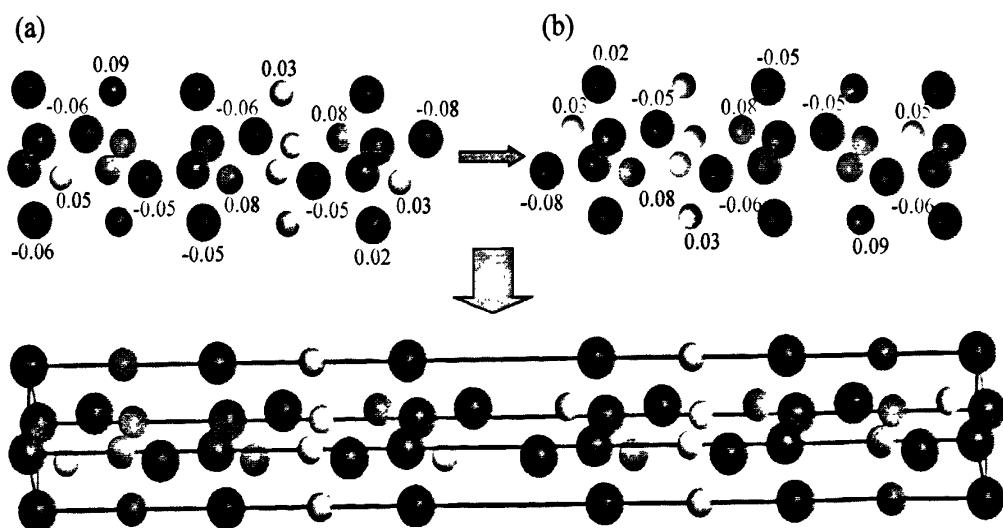
我们从晶胞的电子密度图(图 3.5)可看出空位使 Te-Te 原子层间的电子密度较小，甚至使电子密度减小变为零，也就是说空位减弱了 Te-Te 原子间的相互作用。从图中可以看到这种弱相互作用的 Te-Te 原子层把(225)六方晶胞分成了(I)、(II)、(I')和(II')四个部分。

图 3.5 30-R (225) 亚稳态六方结构电子密度



为了进一步了解亚稳态 30-R 模型的电荷转移情况，我们对该结构进行了原子布居分析，如图 3.6 所示。原子布居分析主要用来分析晶体中的原子从单个原子形成晶体之后电子分布变化情况，从而给出了各原子的得失电子情况，其中负数表示失电子情况，正数表示得电子情况^[81]。从图 3.6 中可以看到亚稳态六方结构原子电荷得失情况具有较强的反对称性。因此我们认为亚稳态六方晶胞结构中以图 3.6(a)和(b)为结构模块构成的，而且结构(a)和(b)具有中心反演对称性。

图 3.6 亚稳态 30-R 模型布居分析和结构特征 单位: e



3.3 (225) 亚稳态 30-R 模型以及衍生结构的稳定性

亚稳态 30-R 六方结构模型的三个空位分别处于 C、A 和 B 位，如图 3.7 所示，那么其它位置的空位会对体系稳定产生怎样的影响？因此为了进一步了解空位分布对结构稳定性的影响，我们考虑了两种不同的空位占据的六方结构模型，如图 3.7(a)和(b)所示。

图 3.7 (225) 亚稳态 30-R 模型原子和空位的排列规律

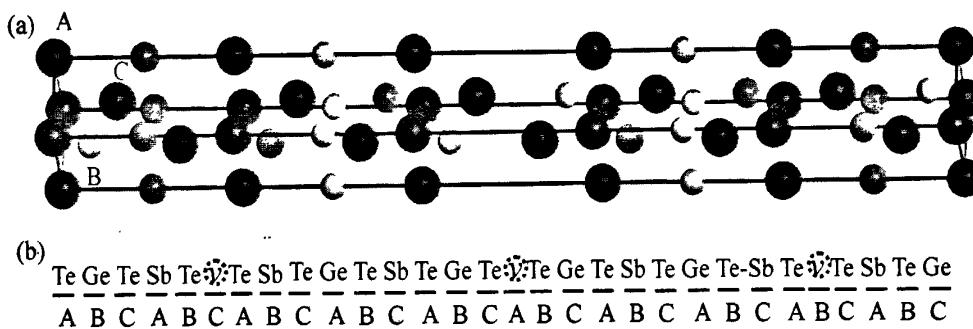
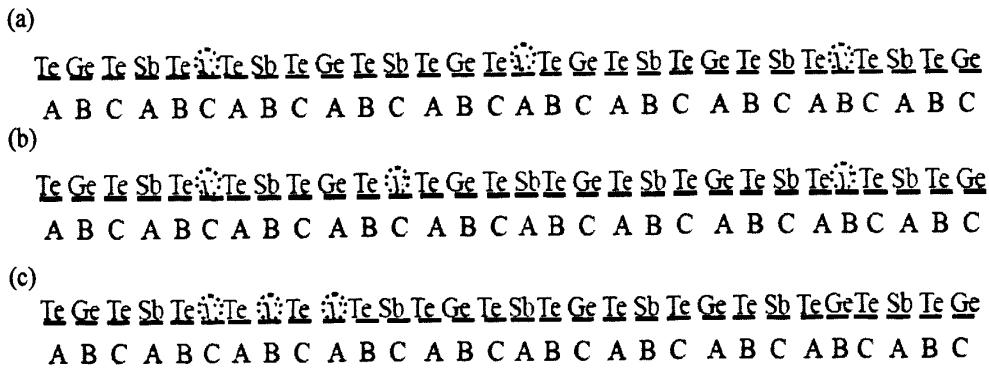


图 3.8 三种不同空位占据位置的(225)亚稳态六方结构

其中(a)是亚稳态 30-R 模型



如图 3.8 所示，三个(225)六方结构模型中 Te 原子、Sb 原子、Ge 原子和空位占据晶胞的 A、B 和 C 三种不同的晶格位置。30-R 模型中的三个空位分别占据 C、A 和 B 三个晶格位置，而且这三个空位间距相同。模型(b)只是把 30-R 模型中部 A 位置的空位变为 C 位置，这样做的目的是想了解空位间距不等或者说较小的差异。

对晶体结构的影响。而模型(c)是一种极端情况，让三个空位紧凑地分布在 C、B 和 A 位置，这样是为了确定空位是否会出现聚集现象。

为了准确说明这三种空位分布对体系稳定性和晶胞结构的影响，我们比较了这三种六方模型的总能量、晶格常数和晶胞体积，如表 3.1 所示，其中晶格常数 a、b、c 如图 3.9 所示。如表 3.1 所示的计算结果可知：亚稳态(a)的总能量最小，而且晶胞体积最大，这说明我们这种空位占据位置(完整的(225)亚稳态六方结构模型)是比较稳定，也就是说空位倾向于在晶胞中均匀分布，而且较大的晶格常数或者较大的晶胞体积为相变提供较大的空间。从模型(c)不收敛说明空位难以在(225)亚稳态晶体结构中出现聚集现象。

图 3.9 (225) 亚稳态 30-R 模型晶格常数

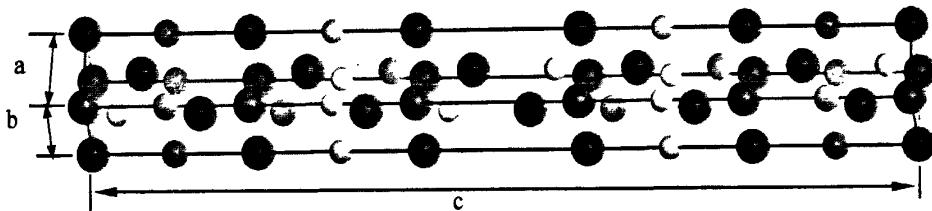


表 3.1 三种不同空位占据位置的(225)亚稳态
六方结构的总能量、晶格常数和晶胞体积

单位：能量：eV
晶格常数： \AA
晶胞体积： \AA^3

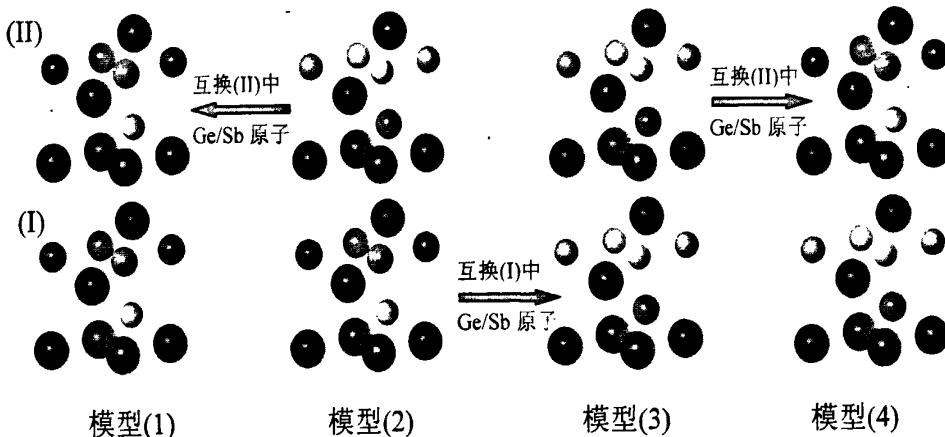
模型	总能量	a	b	c	晶胞体积
亚稳态(a)	-4970.2296	4.178	4.178	53.493	808.544
亚稳态(b)	-4969.4236	4.185	4.188	52.425	795.517
亚稳态(c)	不收敛				

Zhimei Sun 等人是通过改变原子和空位排列顺序得到了不同的 (225) 亚稳态六方结构模型，并比较这些模型的单各原子能量得到了最稳定(225) 亚稳态模型，如图 3.10 所示。图中模型(2)是 Zhimei Sun 模型，模型(4)是 Zhimei Sun 等人所考虑的结构模型之一，该模型的空位在结构的位置与他们所提出(225) 亚稳态结构相同。Zhimei Sun 模型和模型(4)的原子和空位排列顺序分别为 -Te-Ge-Te-Sb-Te- : :

-Te-Sb-Te-Ge-Te-和-Te-Sb-Te-Ge-Te- \ddots -Te-Ge-Te-Sb-Te-。

从图 3.10 中可知模型(2) (即 Zhimei Sun 模型) 和模型(1)的差异只是相互交换了 Ge 和 Sb 原子。我们为了研究原子排列对模型稳定性的影响, 从模型(2) (即 Zhimei Sun 模型) 和模型(1)中衍生出了模型(3)和(4), 其原子和空位其排列顺序分别为: -Te-Sb-Te-Ge-Te- \ddots -Te-Sb-Te-Ge-Te-和-Te-Ge-Te-Sb-Te- \ddots -Te-Ge-Te-Sb-Te-。实际上模型(1)只是把模型(2)的模块(II)中 Ge 和 Sb 原子交换了位置, 而模型(3)只是把模型(2)的模块(I)中 Ge 和 Sb 原子交换了位置以及模型(4)只是把模型(3)的模块(II)中 Ge 和 Sb 原子交换了位置并对这些模型进行结构优化, 通过比较这四种模型的总能量来确定其稳定性。为了检验我们计算所用晶胞模型的合理性, 与 Zhimei Sun 等人所计算的 Te-Ge 和 Te-Sb 键长进行了比较, 如表 3.2 所示。

图 3.10 不同原子排列顺序的(225)亚稳态六方结构晶胞, 晶胞由模块(II)和(I)组成
其中模型(2)和(4)是 Zhimei Sun 等人所考虑模模型, 模型(1)和(3)由 Zhimei Sun 模型衍生的模型, ● Te 原子 ○ Ge 原子 ● Sb 原子



资料来源于 Zhimei Sun et al. : Structure of phase-change materials for data storage, Physical review letters, 2006 年 5 月。

从表 3.2 中可以发现我们计算所用晶胞模型的 Te-Ge 和 Te-Sb 键长普遍比 Zhimei Sun 模型中的略小, 但两者的结果仍比较接近。但是 Zhimei Sun 等人认为尽管模型(2)(即 zhimei Sun 模型)和模型(4)的单个原子能量非常接近(相差

0.008eV), 但是他们认为模型(2)是最稳定。通过我们计算所得到的模型总能量, 认为 zhimei Sun 模型和模型(4)从能量上讲一样稳定, 而且由 Zhimei Sun 等人所讨论的模型中衍生出的模型(1)和模型(3)的总能量也相同, 即可以认为模型(1)和模型(3)具有相同的稳定性。从表中可以看到不仅模型(4)和 zhimei Sun 模型, 模型(3)和模型(1)的总能量相同, 而且 Te-Ge、Te-Sb 键长非常接近, 也就是说从总能量和原子间距方面来看, 我们认为模型(4)和 zhimei Sun 模型, 模型(3)和模型(1)是等同的, 即 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 无法准确和快速地“分辨”这些结构的差异, 当(225)硫系化合物从非晶态迅速转变为晶态时选取某一种模型作为自身亚稳态晶体结构, 因此出现了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态 NaCl 结构 Ge、Sb 原子和空位随机占据格点的实验现象。

表 3.2 四种模型总能量和键长的比较

单位: 总能量: eV 键长: Å

		模型(1)		模型(2)		模型(3)		模型(4)	
本文计算	总能量	-1882.309		-1882.319		-1882.309		-1882.319	
结果	Te-Ge	2.76	3.06	2.75	3.05	2.76	3.07	2.76	3.05
	Te-Sb	2.89	3.00	2.90	3.00	2.99	2.99	2.90	3.00
Zhimei	Te-Ge			2.99	3.03			2.99	3.03
Sun 等人	Te-Sb			3.02	3.21			3.02	3.21
计算结果									

资料来源于: Zhimei Sun et al. : Structure of phase-change materials for data storage, Physical review letters, 2006 年 5 月。

3.3 本章小结

Zhimei Sun 等人提出了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态立方结构沿[111]方向上 Ge、Sb 和 Te 原子的排列规律, 但是这种排列规律并不是完整的(225)亚稳态六方晶体结构。首先通过 Zhimei Sun 等人的原子排列规律得到了 Zhimei Sun 模型中 Ge 和 Sb 原子的排列规律是相互交替排列, 并利用此规律得到了完整的(225)亚稳态 30-R 六方晶体结构模型, 该模型包含 27 个原子和 3 个空位。

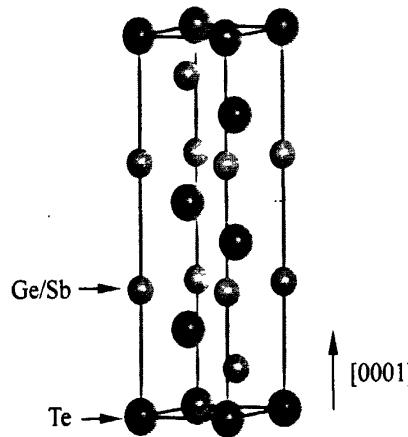
在完整的(225)晶胞中通过去除了 2 个 Ge 原子和 1 个 Sb 原子得到了 3 个空位。为了验证这种得到空位方法的稳定性，我们通过改变空位的位置得到了其他两种(225)六方结构，并计算了这些六方结构总能量。结果表明我们去除原子方法所得的(225)六方结构模型是最稳定的，而且这 3 个空位在(225)亚稳态六方结构中具有较强对称性：一个空位处于(225)亚稳态晶胞的中部，其它两个空位处于晶胞上下两端的第二 C 位置上。

通过改变 Zhimei Sun 模型和模型(1)中的 Ge 和 Sb 原子的占据位置得到了其它两种模型，并对其进行结构优化。通过比较优化之后模型的总能量，我们发现这些亚稳态结构的总能量非常相近，甚至是相等。因此我们认为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变存储材料从非晶态向晶态的快速相变过程中，Ge 和 Sb 原子无法按照能量最低的方式排列，从而出现了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态中组分 Ge、Sb 和空位随机占据面心立方子晶格的实验现象。

第四章 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态相关性质的研究

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态晶体结构如图 4.1 所示^[10], 实验发现(225)晶态稳态中不存在空位, Te、Ge 和 Sb 原子层以一定方式沿六方结构的[0001]方向紧密排列形成了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态晶体结构^[8-15], 对于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态晶体结构研究的主要分歧在于这三种原子以什么样规律沿[0001]方向上排列形成稳态晶体结构。

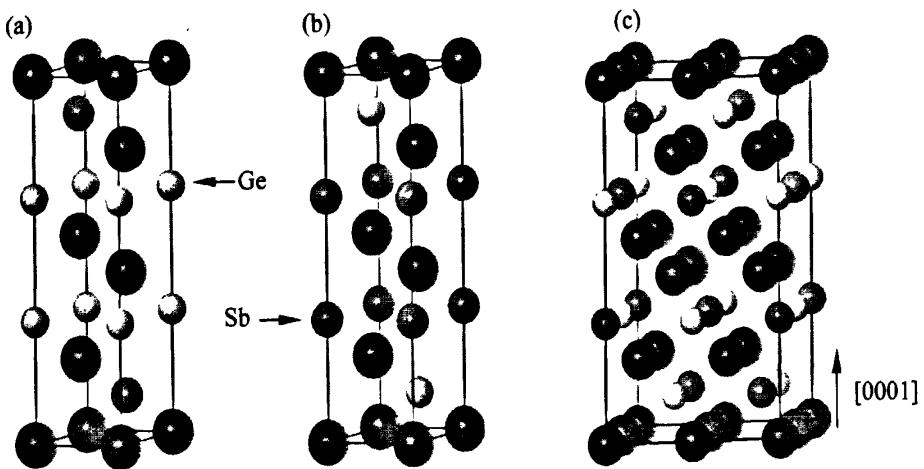
图 4.1 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态六方密堆结构



资料来源: Toshiyuki matsunaga et al. : Structure of stable and metastable $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, an intermetallic compound in $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudo-binary systems, Acta crystallographica B, 2004 年 5 月。

目前主要有三种稳态六方结构模型: Petrov^[18]模型, Kooi^[19]模型和 Silva^[20]模型, 如图 4.2 中(a)、(b)、(c)所示。从图中可以看到这三种模型只是在 Ge 和 Sb 原子在 Ge/Sb 原子层(垂直于[001]方向)排列规律以及晶胞尺寸存在差异。但是也有人提出不同看法, Matsunaga 等人^[10-15]认为 Ge/Sb 原子层不是由 Ge 或者 Sb 单一原子构成的, 而是按比例随即共同占据(图 4.1), 每一 Ge/Sb 原子层的 Ge 和 Sb 占据比例不同, 并且这一占据比例随温度发生变化。本章主要讨论 Petrov 模型, Kooi 模型和 Silva 模型的结构特征以及稳定性, 并讨论了由于晶体结构不同所导致相关性质的差异。

图 4.2 (a)、(b)、(c) 分别表 Petrov 模、Kooi 模型和 Silva 模型



资料来源：Petrov et al. : Electron-diffraction determination of the structure of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_4Te_7 , Soviet physics-crystallography, 1968 年 3 月。

B.J. Kooi et al. Electron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy of the high temperature crystal structure of $\text{Ge}_x\text{Sb}_2\text{Te}_{3+x}$ ($x=1,2,3$) phase change material, Journal of Applied physics, 2002 年 7 月。

Juarez L. F. Da Silva et al. : Insights into the structure of the stable and metastable $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds, Physical review B, 2008 年 11 月。

4.1 Kooi 和 Petrov 稳态模型相关性质的研究

1968 年 Petrov^[18]根据 X 射线衍射实验结果最早提出了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态具有六方晶体结构以及 Ge、Sb 和 Te 原子在[0001]方向上的排列顺序。之后 Kooi^[19]等人于 2002 年根据电子衍射实验提出了与 Petrov 模型相似的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态六方结构模型，只是把 Petrov 模型中 Ge 和 Sb 原子互换位置，如图 4.2 (a)、(b) 所示。

我们为了研究这两种 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态六方结构模型，首先在 CASTEP 中构建 Kooi 和 Petrov 模型，并对两种稳态模型进行结构优化，在优化之后的结构基础上进一步计算电子结构和光学性质。本节计算条件：利用广义梯度近似(Generalized gradient approximation GGA)中的 PBE 交换关联势能(exchange correlation potentials)^[76]，能量截断值取为 450eV，K 点选取 $7\times7\times1$ ^[77]，运用超软赝势(Super-soft pseudo-potential)^[80]描述电子-电子及电子-离子实之间的相互作用。

4.1.1 Kooi 和 Petrov 稳态模型的晶格常数

实验上测得 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态六方晶体结构的空间群为 $P\bar{3}m1$ (No.164)或 $R\bar{3}m$ (No.166)^[8-15]，我们为了确定(225)稳态六方结构大的空间群，分别利用 $P1$ 、 $P\bar{3}m1$ (No.164) 和 $R\bar{3}m$ (No.166)三种空间结构构建Kooi 和 Petrov 模型，然后对这些(225)稳态六方结构模型进行结构优化。通过结构优化所得到的 Kooi 和 Petrov 模型的空间群都变为 $P\bar{3}m1$ (No.164)，以及相应的晶格常数，如图 4.3 所示。

为了验证本文通过结构优化所得到的 Kooi 和 Petrov 稳态六方结构模型是否可靠，将本文计算结果和文献中的研究结果进行比较，如表 4.1 所示。其中 Park^[24]通过实验分析提出 Ge 和 Sb 原子混合随机占据方式，所以 Park 的实验值并不单一表示 Kooi 和 Petrov 稳态模型，而是(225)稳态结构晶格常数的一种实验特征值。Lee 等人^[25]也利用第一性原理计算分析了 Kooi 和 Petrov 稳态模型结构，只是 Lee 在计算过程考虑了 Te 原子 4d 电子的作用，但是本文所的超软赝势考虑中 Te 原子价电子只包含计算 $5s^25p^4$ ，外层电子并不包括 4d 电子。

计算结果如从表 4.1 所示，由此可见通过结构优化得到的 Kooi 和 Petrov 模型和实验结果在误差容许范围内是一致的。因此可以利用优化的 Kooi 和 Petrov 驰豫模型进行进一步的计算。

图 4.3 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态六方结构晶格常数

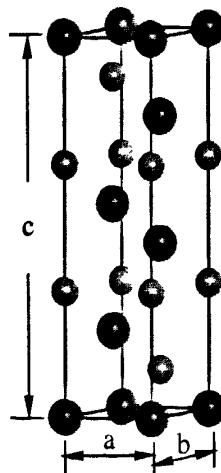


表 4.1：本文计算 Kooi 和 Petrov 模型得到的晶格常数
以及与其他研究结果比较,其中 $a=b$

单位: Å

实验数据				Lee 计算结果		本为计算结果	
	Park*	Kooi	Petrov	Kooi	Petrov	Kooi	Petrov
a	4.22	4.20	4.20	4.17	4.15	4.20	4.18
c	16.96	16.96	16.96	16.87	17.07	16.78	16.93

*Park 认为 Ge 和 Sb 随机混合占据

资料来源于: Yu Jin Park et al. : A transmission electron microscopy study on the atomic arrangement and grain growth of hexagonal structure $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Applied surface Science, 2006 年 3 月

Petrov et al. : Electron-diffraction determination of the structure of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_4Te_7 , Soviet physics-crystallography, 1968 年 3 月。

B.J. Kooi et al. Electron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy of the high temperature crystal structure of $\text{Ge}_x\text{Sb}_2\text{Te}_{3+x}$ ($x=1.2.3$) phase change material, Journal of Applied physics, 2002 年 7 月。

Geunsik Lee et al. : Ab initio studies of structural and electronic properties of the crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Physical review B, 2008 年 4 月

4.1.2 Kooi 和 Petrov 稳态模型的电子结构

利用优化获得的 Kooi 和 Petrov 模型进行能带、态密度和电子电荷密度相关的总布居分析。Ge、Sb 和 Te 原子核外电子组态分别为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$ 、 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^3$ 和 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^4$ ，采用的超软赝势中 Ge、Sb 和 Te 原子外层价电子分别为 $4s^2 4p^2$ 、 $5s^2 5p^3$ 和 $5s^2 5p^4$ ，其余的电子位于截断半径内视为芯电子。

Lee 等人^[24]为了更精确地描述 Kooi 和 Petrov 模型中电子的相互作用，他们把 Te 的 4d 电子也视为价电子。此外超赝势不计及 d 电子的作用，我们只能考虑 s 和 p 电子对体系的影响。因此为了进一步考察 d 电子对体系的影响，把我们所计算的 Kooi 和 Petrov 模型的能隙(不考虑 d 电子作用)与 Lee 等人考虑 d 电子的计算结果进行比较，如表 4.2 所示，从表中可以看到两者的计算 Kooi 和 Petrov 模型的能隙值非常接近。通过以上分析说明 Te 的 4d 电子对整个体系的能隙影响较小。

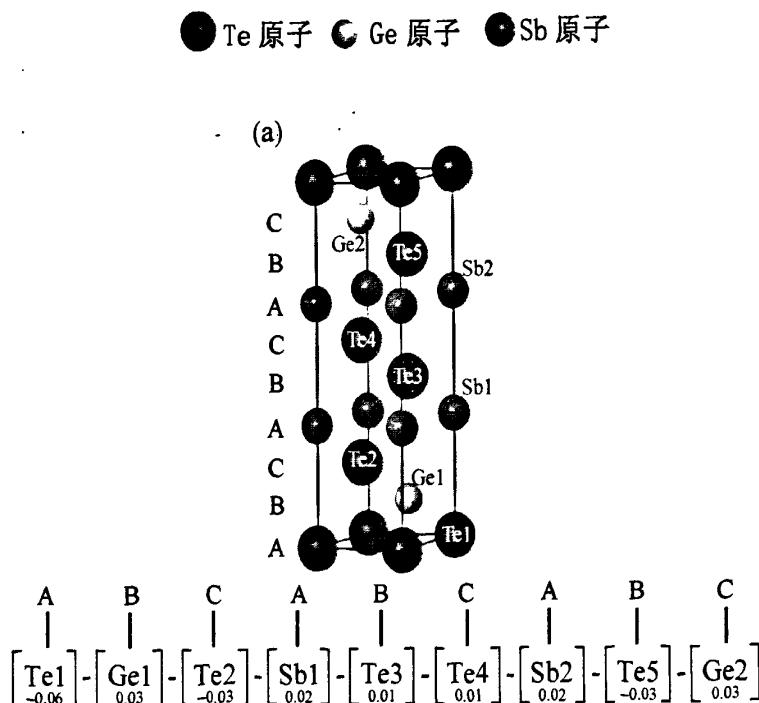
表 4.2 本文计算 Kooi 模型、Petrov 模型的能隙

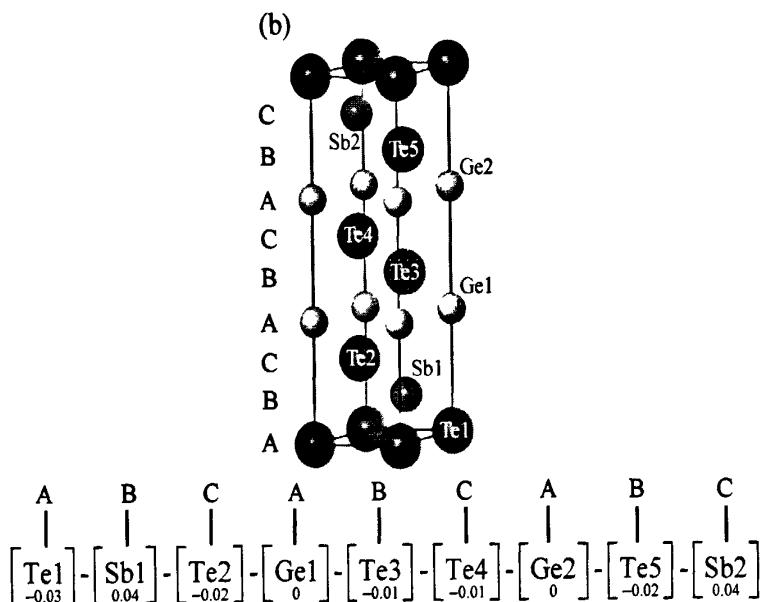
和 Lee 计算结果的比较		单位: eV
模型	Lee 等人计算结果	本文计算结果
Kooi	0.26	0.24
Petrov	0	0

资料来源于: Geunsik Lee et al. : Ab initio studies of structural and electronic properties of the crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Physical review B, 2008 年 4 月

从图 4.2 (a)、(b)中可知(225)稳态六方结构的 Kooi 模型和 Petrov 模型的差异只是单一地交换了 Ge 和 Sb 位置,但是这种结构差异会给 Kooi 模型和 Petrov 模型原子电荷分布产生怎样的影响?为了确定 Ge 和 Te 原子在[0001]方向上的排列顺序对 Kooi 模型和 Petrov 模型中的 Ge、Sb 和 Te 原子电子得失情况,本文对两种稳态结构进行原子布居分析。

4.4 (a)和(b)分别是 Kooi、Petrov 模型的原子布居分析和原子序号 单位: e





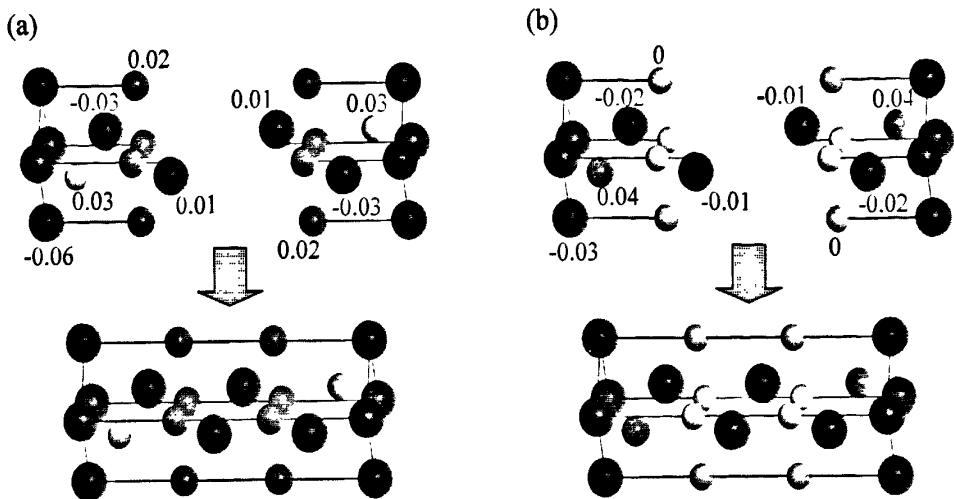
对 Kooi 模型和 Petrov 模型中的 Ge、Sb 和 Te 原子布居分析结果如图 4.4 所示，从图中我们可以看到这两种(225)亚稳态六方结构中电荷分布具体情况：(1) Kooi 模型中 5 个 Te 原子的电荷分布情况分别是：-0.06e、-0.03e、0.01e、0.01e 和 -0.03，两个 Sb 原子的电荷分布情况分别是：0.02e、0.02e，两个 Ge 原子的电荷分布情况分别是：0.03e、0.03e。(2)Petrov 模型中 5 个 Te 原子电荷分布情况分别是：-0.03e、-0.02e、-0.01e、-0.01e 和 -0.02e，两个 Sb 原子电荷分布情况分别是：-0.04e、-0.04e，两个 Ge 原子电荷分布情况都为 0。

Kooi 模型和 Petrov 模型的原子布居分析结果说明：不同的 Ge 和 Sb 原子排列顺序会体系带来完全不同的电荷分布，尤其是晶胞中间的 Te-Te 双原子层和 Ge 原子层的电荷得失情况的显著差异。

为了更清楚表示各个原子中电荷变化的详细情况，我们把原子布居分析的结果标示在晶体中的原子上，并把晶胞水平放置，如图 4.5 所示。以原子中电荷情况来看，我们可以这样认为：Kooi 和 Petrov 模型如果以 Te-Te 双原子层为界，那么两边的原子可以视为中心反演对称，那么 Te-Te 双原子层任意一侧的结构经过反对称变化后就可以得到完整的 Kooi 或者 Petrov 模型。

从电子结构分析结果看到 Ge 和 Sb 不同堆积顺序导致了 Kooi 和 Petrov 模型相关性质的显著差别。那么是否存在更稳定的其它不同 Ge 和 Sb 原子排列顺序的(225)稳态六方结构结构？

图 4.5 (a)和(b)分别是 Kooi、Petrov 模型的结构特征 单位: e

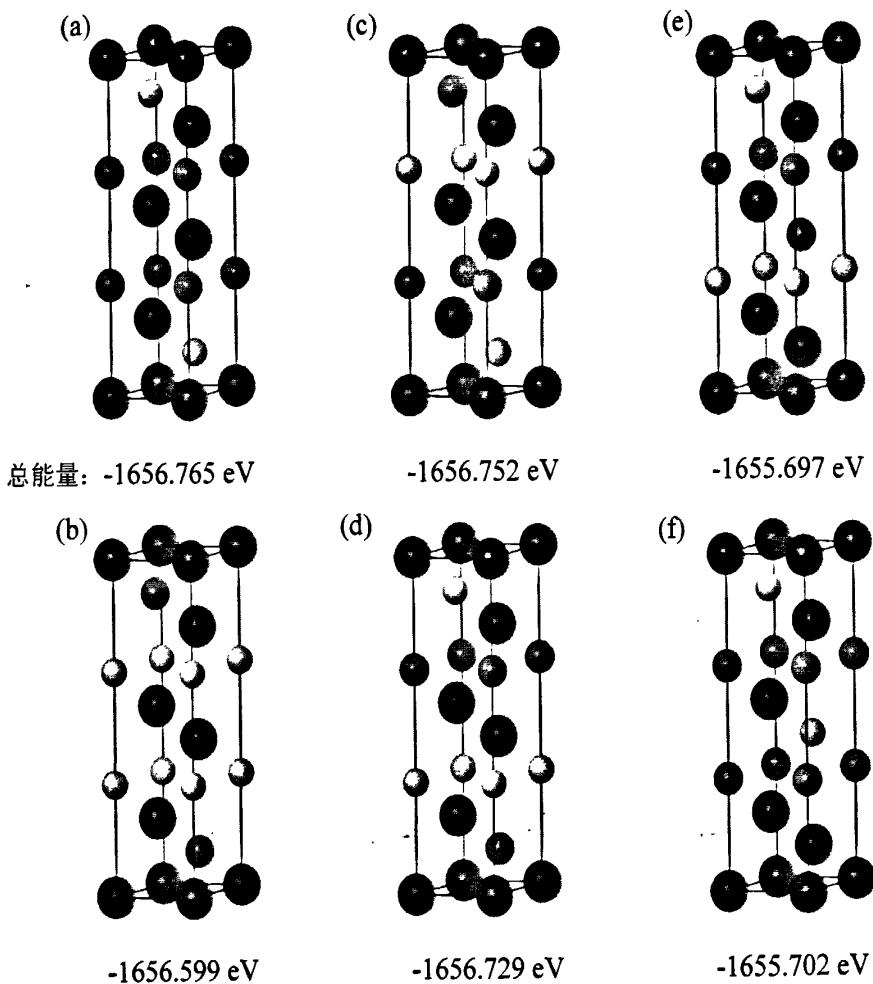


4.1.3 Kooi 和 Petrov 稳态模型以及衍生结构的稳定性

关于 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态晶体结构, Kooi 等人和 Petrov 分别提出了各自的稳态六方结构如图 4.5 (a)、(b)所示, 实际上 Kooi 和 Petrov 模型经过结构优化后的空间群都是 $\text{P}\bar{3}\text{m}1$ (No.164), 只是 Ge 和 Sb 原子沿 [0001] 方向排列顺序不同。那么是否存在其他更稳定的 Ge 和 Sb 原子的排列方式? 我们可以通过改变 Ge 和 Sb 原子的排列顺序得到不同的(225)稳态六方模型, 然后对这些模型进行结构优化并得到相应的总能量。因为这些模型 Ge、Sb 和 Te 的化学计量比都是 2:2:5, 所以通过比较各个模型的总能量高低就可以判断结构的稳定性。

我们为了找到总能量更低, 即更稳定的(225)亚稳态六方结构, 我们计算了 Ge、Sb 和 Te 原子沿六方晶体结构 [0001] 方向的几种其它排列方式的模型, 如图 4.6 所示, 图中列出了 Kooi 和 Petrov 模型和其它四种六方结构晶胞模型。我们对这些六方结构模型进行结构优化后得到了各个模型的总能量, 并标记在相应模型的下方。从图中我们可以看到这六种不同的 Ge、Sb 和 Te 原子排列方式的(225)六方结构模型的总能都非常接近, 能量差都 $< 1.1\text{eV}$, 其中 Kooi 模型的总能量最低, 即从能量方面讲 Kooi 模型是最稳定。

图 4.6 Ge、Sb 和 Te 原子不同排列的稳态六方结构,其中(a)和(b)分别是
Kooi 和 Petrov 模型, ● Te 原子 ○ Ge 原子 ▲ Sb 原子



4.1.4 Kooi 和 Petrov 稳态模型以及衍生模型的光学性质

可擦除相变光存储器(光盘)是 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变存储材料主要应用之一, 其主要工作原理就是利用晶态和非晶态反射率的显著差异。我们分析了六种不同的 Ge、Sb 和 Te 原子排列顺序的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态六方结构的光学性质, 因为相变光存储器主要运用光学性质中的反射率, 所以我们主要分析了六种稳态晶体结构反射率随入射光波长的变化率, 如图 4.7 所示。在实际相变光存储器中主要运用蓝光范围(波长处于 400nm 左右)的激光对存储器进行读、写和擦除。从图可知这六种稳态晶体

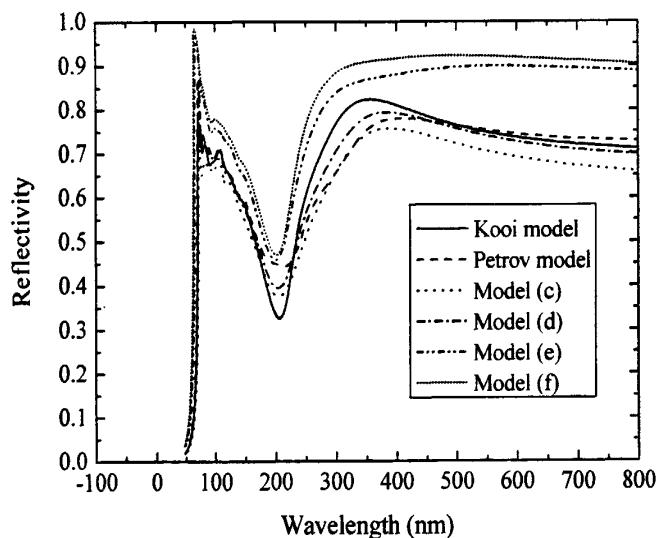
结构的反射率在都比较接近，其差异 <0.3 ，尤其是在 400nm 波长范围内 Kooi 模型、petrov 模型、模型(c)和模型(d)的反射率差小于 0.1。

在光存储器的实际应用中，反射率对比度(C)是衡量材料光存储性能的总要参数。其表达式：

$$C = 2 \times \left| \frac{R_f - R_i}{R_f + R_i} \right| \times 100\% \quad (4-1)$$

式中 R_i 为写入前材料的反射率， R_f 是写入后的反射率。一般来说，C 值越大，材料潜在的光存储性就越好。以目前的技术，对比度 C 大于 15% 就可以清晰、准确地把不同反射率的光分辨出来^[1]。

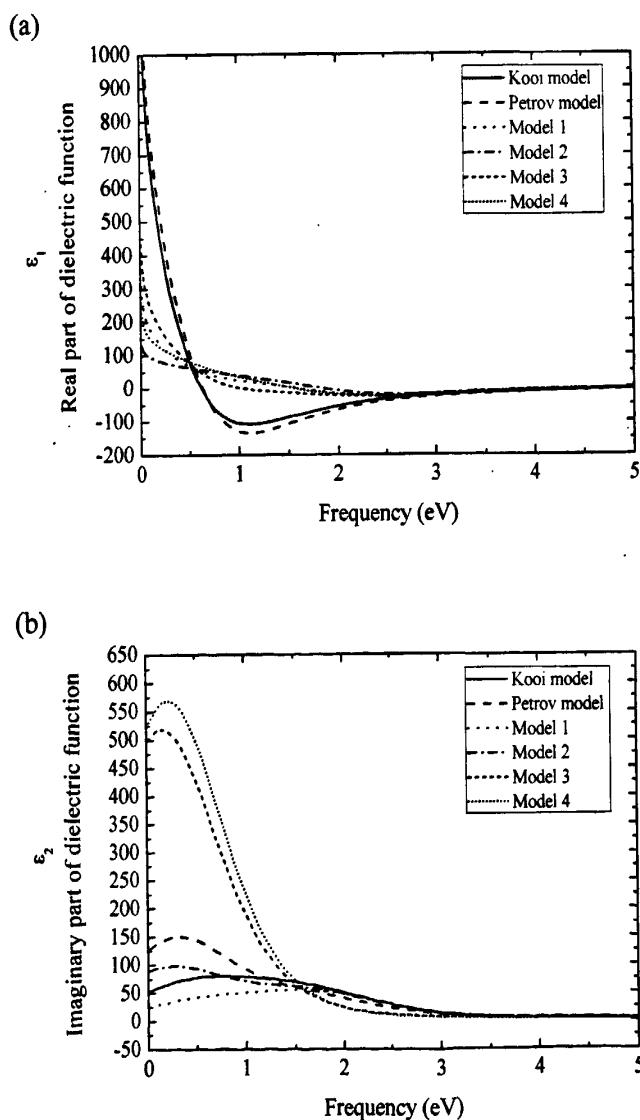
图 4.7 Kooi、Petrov 模型和衍生出稳态模型的反射率



根据光对比度式(4-1)所示，Kooi 模型、Petrov 模型、模型(c)和模型(d)的反射率的差异(远小于 0.1)反映在反射率对比度上表明在 400nm 波长左右反射率对比度的相差 $<15\%$ 。所以当用波长 400nm 左右的激光读取这些数据时，Kooi 模型、Petrov 模型、模型(c)和模型(d)的反射率太接近，以至于光电探测器无法分辨，即这四种六方结构表示相同的二进制存储信息。

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 相变存储材料另一种主要用途：相变半导体存储器是指硫系化合物随机存储器(chalcogenide-random access memory)，简称 C-RAM^[3]，是以硫系化合物为存储介质，利用电能(热能)使材料在晶态(低阻 R_c)与非晶态(高阻 R_a)之间相互转换实现信息的写入和擦除，信息的读出靠测量其电阻变化实现^[6]，因此我们研究了 Kooi、Petrov 模型以及衍生模型的介电函数分析不同模型的电导率差异，如图 4.8 所示。

图 4.8 Kooi、Petrov 模型和衍生稳态模型的介电常数，
(a) 和 (b) 分别表示介电常数的实部和虚部



从图 4.8 (a)、(b)所示, Kooi 和 Petrov 模型的介电函数实部变化趋势始终保持一致, 只是虚部在 0~1 eV 有较大变化。模型 1-4 的介电函数实部变化趋势相近, 与 Kooi 和 Petrov 模型差别较大, 但是 Kooi、Petrov 、模型(c)和模型(d)的虚部变化情况相近, 而与模型(e)和模型(f)的变化情况存在较大差异。从图中我们可以看到无论这几种六方结构模型介电常数的实部和虚部值在 0~3eV 范围内存在较大差异, 但是从 3eV 开始趋于相近。在相变光存储器中所利用的波长为 400nm 左右的蓝光读取数据, 根据 $E = hc / \lambda$ 可以得到波长 400nm 左右的的电磁波的能量为 3.1eV 左右。如果利用>3eV 的激光照射这几种六方稳态模型时, 这些结构的介电函数差异变得非常小。

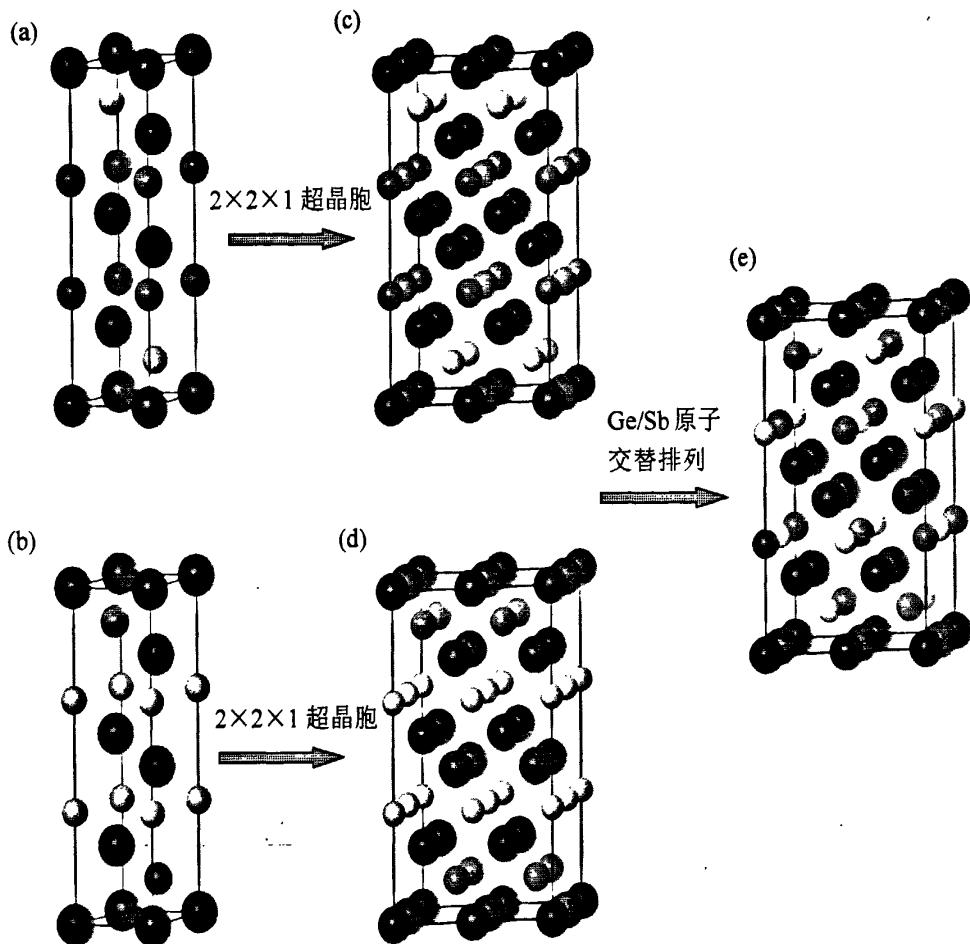
通过分析 Kooi、Petrov 模型以及衍生模型的光学性质分析, 我们认为尽管这些(225)稳态六方模型的反射率和介电常数在较低的能量区域存在较大差异, 但是当激光和电流的能量 3eV 左右的时候, 这几种六方稳态模型都表示相同的二进制存储信息(根据 $E = h\nu$ 可知 400nm 的光具有大约 3.1eV 的能量)。

4.2 Silva 稳态模型相关性质的研究

Silva 等人^[20]于 2008 年根据实验数据以及参考其他研究人员的研究结果提出了新的(225)稳态六方结构, 如图 4.9(e)所示, 该模型与以往的 Kooi 和 Petrov 模型不仅在晶胞尺寸上存在较大的差异, 而且 Ge/Sb 原子层并不是由单一地 Ge 原子或者 Sb 原子构成, 而是 Ge 和 Sb 原子以一定规律排列。通过对 Silva 模型的结构特征详细地分析, 我们认为 Silva 模型与 Petrov 模型和 Kooi 模型(图 4.9 (a)、(b))主要的结构差异: (1) Silva 模型的晶胞相当于 Petrov 或者 Kooi 模型的 $2\times2\times1$ 的超晶胞, (2) Silva 模型中 Ge 和 Sb 原子交替占位形成有序的 Ge/Sb 混合原子层, 即相邻的 Ge/Sb 层中 Ge 和 Sb 原子相互换位。

本节为了研究 Silva 模型的相关性质, 首先在 CASTEP 中构建 Silva (225)稳态晶体模型, 并对该模型进行结构优化, 在优化之后的结构基础上进一步计算电子结构和光学性质。计算条件: 利用广义梯度近似 (Generalized gradient approximation GGA)中的 PBE 交换关联势能 (exchange correlation potentials)^[76], 能量截断值为 450eV, K 点选取 $3\times3\times1$ ^[77], 运用超软赝势 (Super-soft pseudo-potential)^[80]描述电子和离子之间的相互作用。

图 4.9 (a)、(b)分别是 Kooi、Petrov 模型, (c)、(d)分别是 Kooi、Petrov 的
 $2\times2\times1$ 超晶胞模型, (e)Silva 模型。● Te 原子 ◇ Ge 原子 ● Sb 原子



4.2.1 Silva 稳态模型的晶格常数

我们利用空间群 $P\bar{3}m1$ (No.164) 的 $2\times2\times1$ 超晶胞构建 Silva 模型, 所以 Silva 模型的除 c 以外晶格常数应该是 Kooi 或 Petrov 模型的 2 倍(如图 4.10 所示), 然后对该模型进行优化。通过优化得到的 Silva 模型的空间群变为 $P2_1/m$ 。为了确定我们所计算的 Silva (225) 稳态六方结构模型的准确性, 比较了 Silva 模型的晶格常数实验测得的(225)稳态的晶格常数值, 如表 4.3 所示。从表中我们可以看到 Silva 模型晶格常数中 c 结果比实验值大, 而 a ($a=b$)与实验值非常接近。比较结果说明我

们所构建的 Silva (225) 稳态六方结构模型是比较符合实验结果的。

如图 4.10 Silva 晶格常数

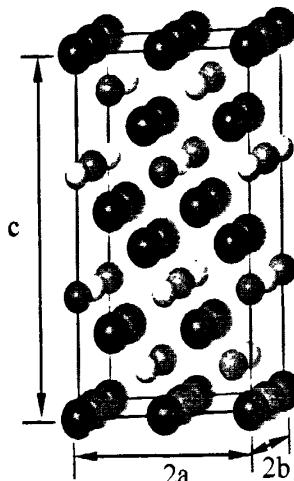


表 4.3：本文计算 Silva 模型得到的晶格常数以及与其它研究结果比较

	实验数据			本文计算结果
	Park*	Kooi	Petrov	Silva
a	4.22	4.20	4.20	4.17
c	16.96	16.96	16.96	17.64

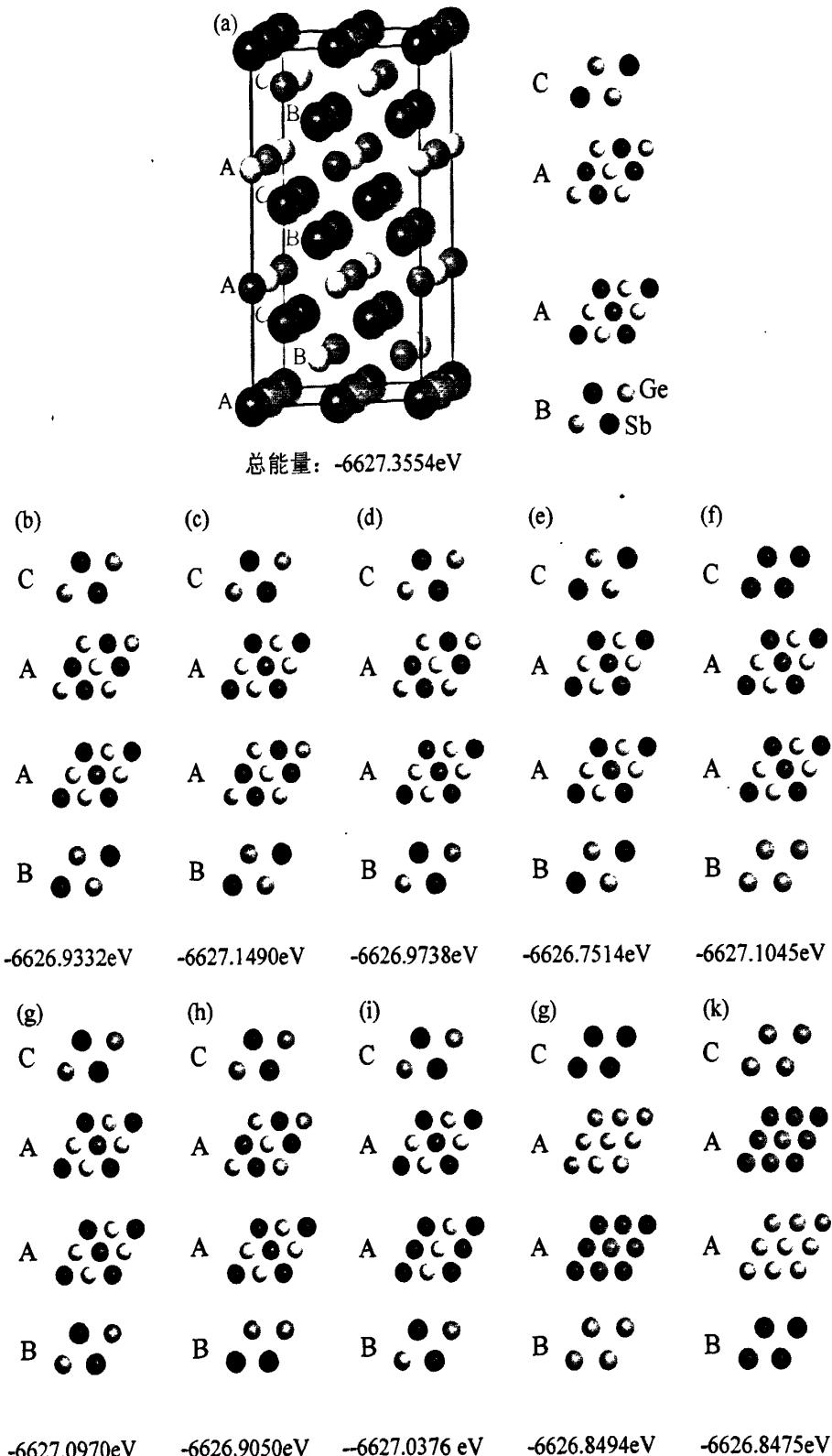
*Park 认为 Ge 和 Sb 原子混合占据

资料来源于：
 Yu Jin Park et al. : A transmission electron microscopy study on the atomic arrangement and grain growth of hexagonal structure $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Applied surface Science, 2006 年 3 月
 Petrov et al. : Electron-diffraction determination of the structure of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_4Te_7 . Soviet physics-crystallography, 1968 年 3 月。
 B.J. Kooi et al. Electron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy of the high temperature crystal structure of $\text{Ge}_x\text{Sb}_2\text{Te}_{3+x}$ ($x=1,2,3$) phase change material, Journal of Applied physics, 2002 年 7 月

4.2.2 Silva 稳态模型以及衍生结构的稳定性

关于 Silva 的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态晶体结构特征，与 Kooi 模型或 Petrov 模型 $2 \times 2 \times 1$ 超晶胞六方结构(如图 4.9 中 c、d 所示)的差异只是 Ge 和 Sb 原子排列方式不同，

4.11 由 Silva 模型衍生的六方稳态结构，这些衍生结构中
只是 BAAC 四层 Ge 和 Sb 原子的排列方式不同



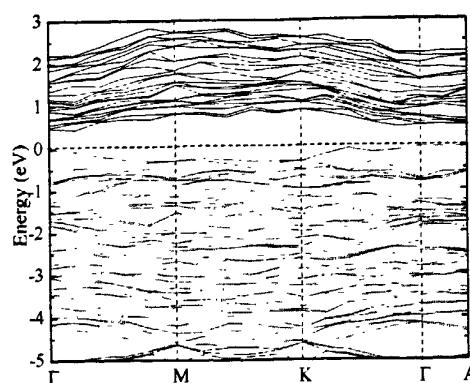
如图 4.9 所示。那么是否存在其它总能量更低的 Ge/Sb 原子排列方式？因此我们计算了 Ge、Sb 原子其它排列方式的总能量，在图 4.11 中列出了几种典型的 Silva 图衍生结构模型。从图 4.11(a)可知 Silva 模型包含 9 层原子，其中 20 个 Te 原子分别占据第 1、3、5、6 和 8 五个原子层，即原子层 A、C、B、C 和 B。8 个 Ge 和 8 个 Sb 原子相互交替占据第 2、4、7、9 和 8 四个原子层，即原子层 B、A、A 和 C，而且 Ge 和 Sb 原子在 B、A、A 和 C 原子层各有两个原子。

实际上 Silva 模型和其它衍生结构原子排列方式的主要差异在于 BAAC 原子层中 Ge 和 Sb 原子占位方式，如图 4.11(a)-(k)。这种改变 Ge/Sb 原子层原子排列方式得到不同的晶胞模型并对其进行结构优化，不仅可以研究 Ge 和 Sb 原子不同排列顺序对体系稳定性的影响，而且通过各种 Ge 和 Sb 原子不同排列顺序的超晶胞方法来研究 Ge/Sb 原子随机占据情况下(225)稳态体系稳定性的变化，以及(225)稳态六方结构模型较稳定时原子倾向的排列方式。从图中比较各种六方结构的总能可以发现 Silva 模型的 Ge/Sb 原子排列方式的总能量最低，即从能量方面讲 Silva 模型最稳定。

4.2.3 Silva 稳态模型的电子结构

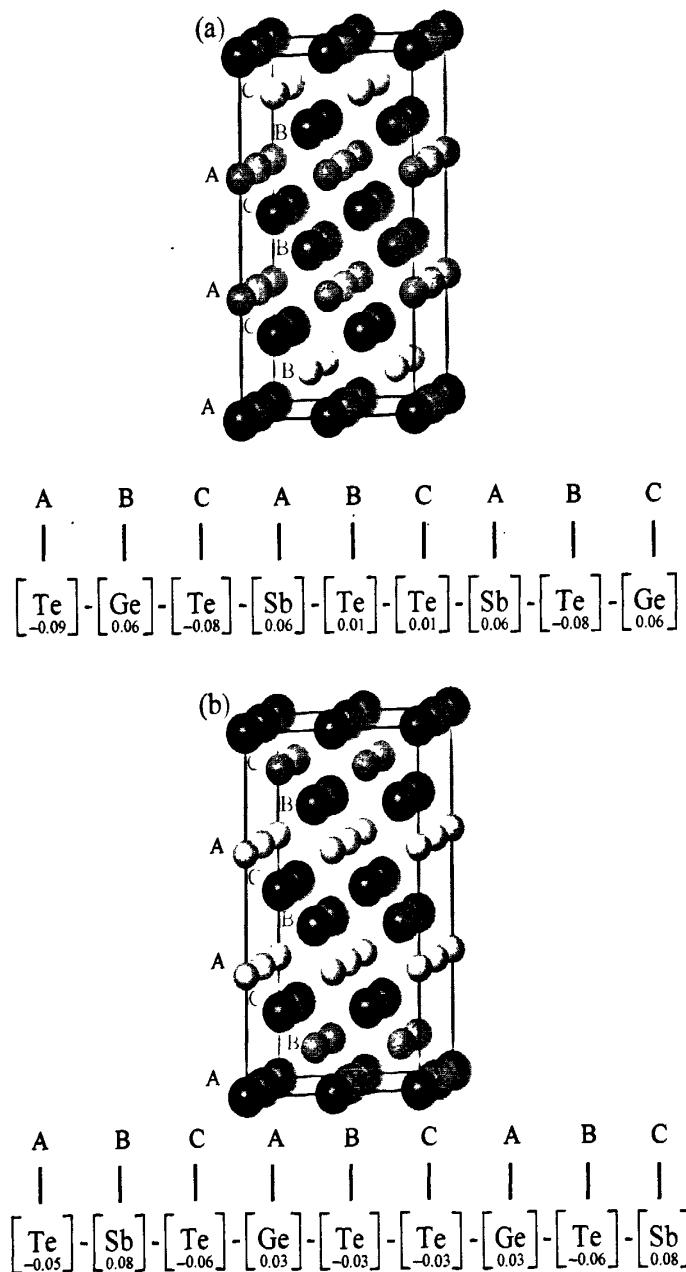
为了进一步了解 Silva 的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态晶体的电子结构，对已经优化之后的 Silva 模型进行能带和原子布局分析。Silva 模型的能带结构如图 4.12 所示，从图中可以看出 Silva 模型存在大约 0.449 eV 的能隙，^[27]这与实验测量的结果一致 (0.5 eV)^[27]。

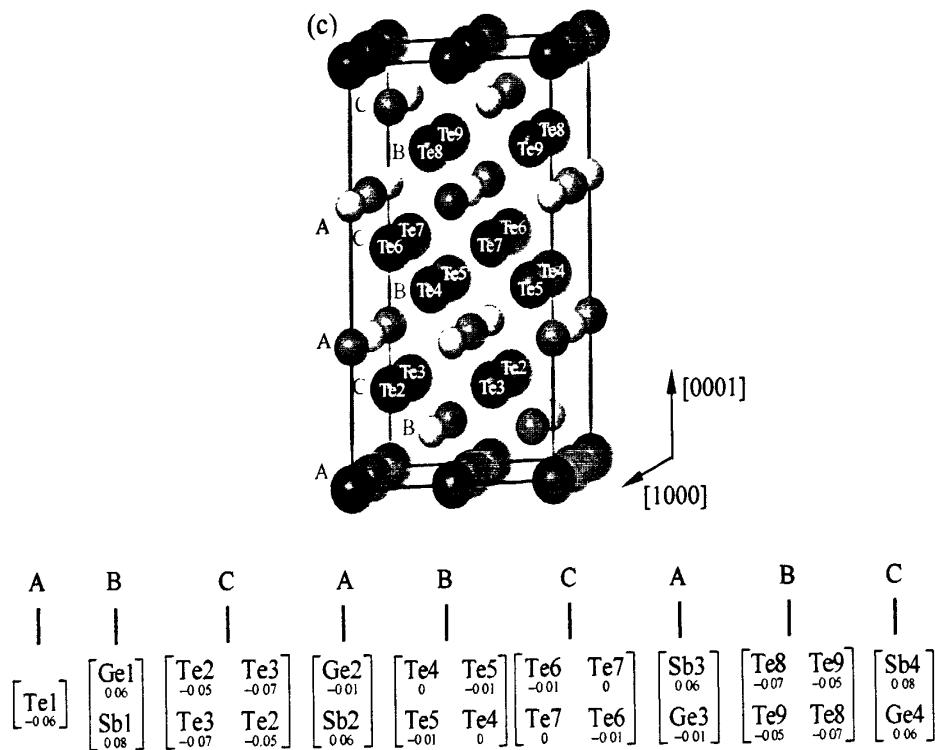
图 4.12 本文所计算 Silva 模型的能带结构



为了进一步了解 Silva 模型的 Ge、Sb 和 Te 原子价电子变化情况，对 Silva 稳态结构进行原子布居分析，如图 4.13(c)所示。为了比较 Ge/Sb 原子排列方式不同对稳态六方结构原子电荷分布的影响，我们还对 Kooi 和 Petrov 的 $2\times2\times1$ 超晶胞模型的进行原子布居分析，如同 4.13(a)、(d)所示。

图 4.13 (a)、(b) 和(c)Kooi 模型、Petrov 模型 $2\times2\times1$ 超晶胞
以及 Silva 模型的原子布居分析

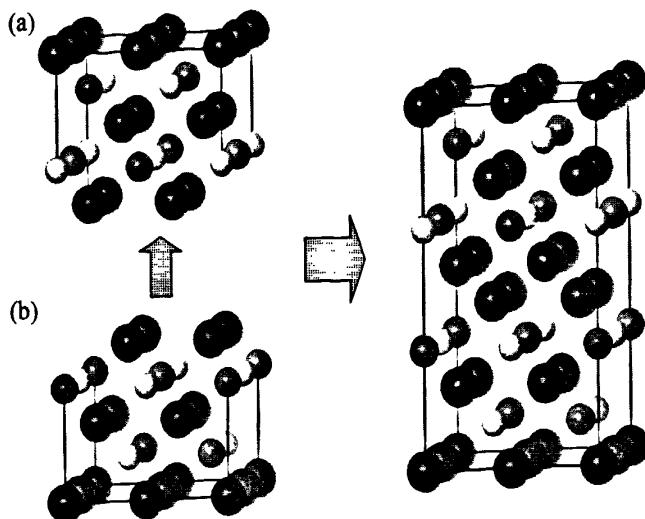




从原子总布居分析中可以看到 Ge/Sb 原子排列方式使各种原子得失电子情况出现较大变化。虽然 Ge 和 Sb 原子有序间隔排列，但是在混合原子层中的 Ge 原子、Sb 原子以及晶胞边界的 Te 是等价的，即得这些原子层中同种原子的电荷得失情况相同。晶胞内的 Te 原子虽然是单一原子层，但是原子得失电子情况由于 Ge/Sb 交错排列方式发生明显变化，也就是说 Te 原子不是等价的。从图 4.13(c)中可以发现这些不等价的 Te 原子具有较强规律性，可以认为 1、2、3、4、5、6、7、8 号 Te 原子向<1000>方向平移 $a/2$ ($b/2$) 长度得到了 9、10、11、12、13、14、15、16 号 Te 原子。

通过对 Silva 模型进行原子布居分析得到了该模型中 Ge、Sb 和 Te 原子的电荷分布情况(图 4.13 所示)，并对这三种原子的电荷分布情况进行仔细分析后，我们得到 Silva 模型的结构特征：如果以相邻的 Te-Te 双原子层为界，任一边结构中 Ge、Sb 和 Te 原子向除(001)和 (00 $\bar{1}$) 之外的其他任意<100>方向移动 $a/2$ (a 是晶格常数)就可以得到另一边原子结构，这两个子结构共同构成完整的 Silva 模型，如图 4.14 所示。

图 4.14 Silva 六方稳态模型的结构模块



4.2.4 Petrov、Kooi 和 Silva 稳态模型光学性质的比较

为了进一步研究 Kooi、Petrov 和 Silva 模型之间由于 Ge、Sb 和 Te 原子排列顺序不同以及晶胞尺寸所导致的相关性质的差异，我们分析了 Kooi 模型、Petrov 模型、Silva 模型、Kooi $2\times2\times1$ 模型、Petrov $2\times2\times1$ 模型和 Silva 模型的光学性质。因为相变光存储器主要运用材料不同相反射率和电导率的差异，所以只详细分析反射率和介电函数，如图 4.15、4.16 所示。

如图 4.15 所示，首先 Silva 模型在波长为 $50\text{nm}\sim350\text{nm}$ 范围内与 Kooi 和 Petrov 模型的反射率存在较大差异，但是在波长为 400nm 左右的范围内 Silva 模型与 Kooi 和 Petrov 模型的反射率非常接近(差异 <0.1)。其次从 Kooi 模型、Petrov 模型以及相应 $2\times2\times1$ 的超晶胞模型反射率来讲，晶胞尺寸将决定反射率变化趋势，Kooi 和 Petrov 都是由 $P\bar{3}m1$ (No.164) $1\times1\times3$ 的晶胞模型，而 Kooi $2\times2\times1$ 模型、Petrov $2\times2\times1$ 模型和 Silva 模型晶胞都是 Kooi 和 Petrov 的 $2\times2\times1$ 超晶胞模型，即由 $P\bar{3}m1$ (No.164) $2\times2\times3$ 的晶胞模型。因此我们认为晶胞模型尺寸会影响(225)体系在短波区的反射率。

对于 Kooi 模型、Petrov 模型、Silva 模型、Kooi $2\times2\times1$ 模型、Petrov $2\times2\times1$ 模型和 Silva 模型介电函数的计算结果，如图 4.16 所示，这几种模型中除了 Petrov

模型介电函数在 0~1eV 范围内变化较大，其它四种模型介电函数随能量的变化情况都非常相近，尤其当能量>12.5eV 时，这五种(225)稳态六方结构模型介电函数趋于一致。因此可以认为这些结构都表示相同的存储信息。

图 4.15 Kooi 模型、Petrov 模型、Silva 模型、Kooi 2×2×1 模型
和 Petrov 2×2×1 模型的反射率

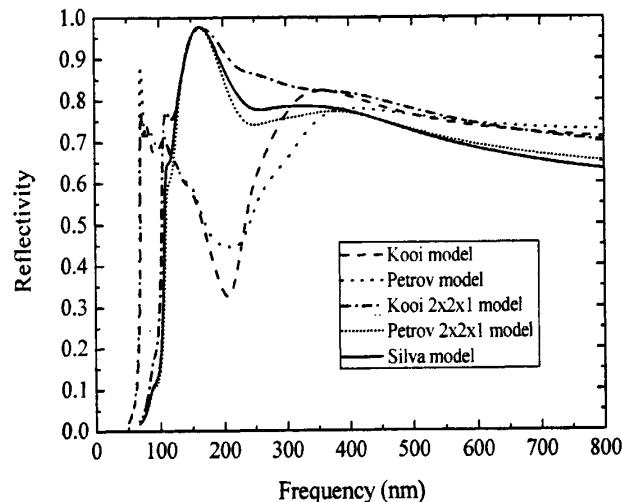
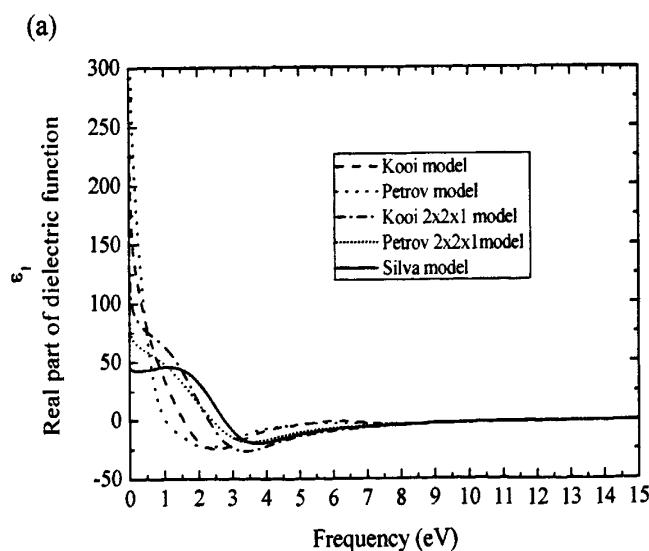
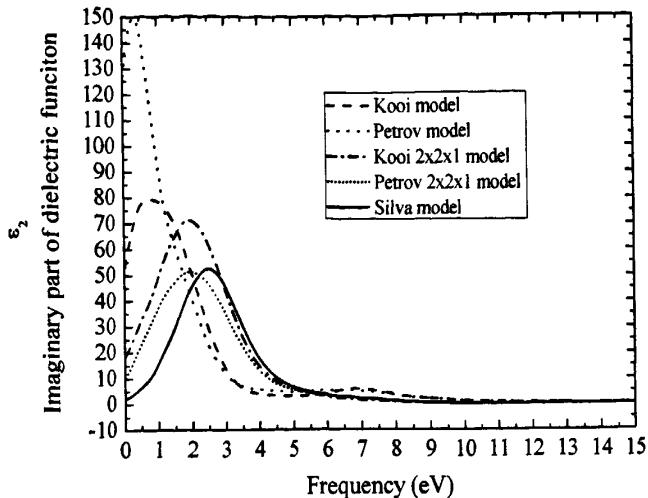


图 4.16 (a)和(b)分别表示 Kooi 模型、Petrov 模型、Silva 模型、Kooi 2×2×1 模型
和 Petrov 2×2×1 模型的介电函数的实部和虚部



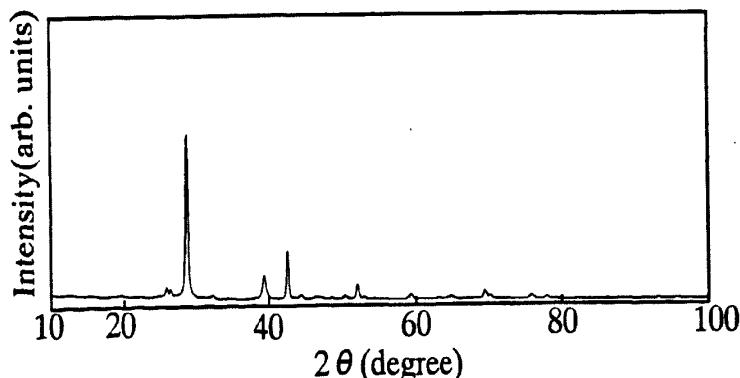
(b)



4.3 Petrov、Kooi 和 Silva 稳态模型的模拟 X 射线衍射谱

Petrov、Kooi 等人和 Silva 等人先后根据实验结果提出了各自的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态六方结构模型，实际上这三种模型都描述 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶体稳态结构，只是 Ge 和 Sb 原子占位情况和晶格存在差别，为了进一步确定这在晶格结构上哪种模型比较合理。

图 4.17 实验上测得的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态 X 射线衍射谱



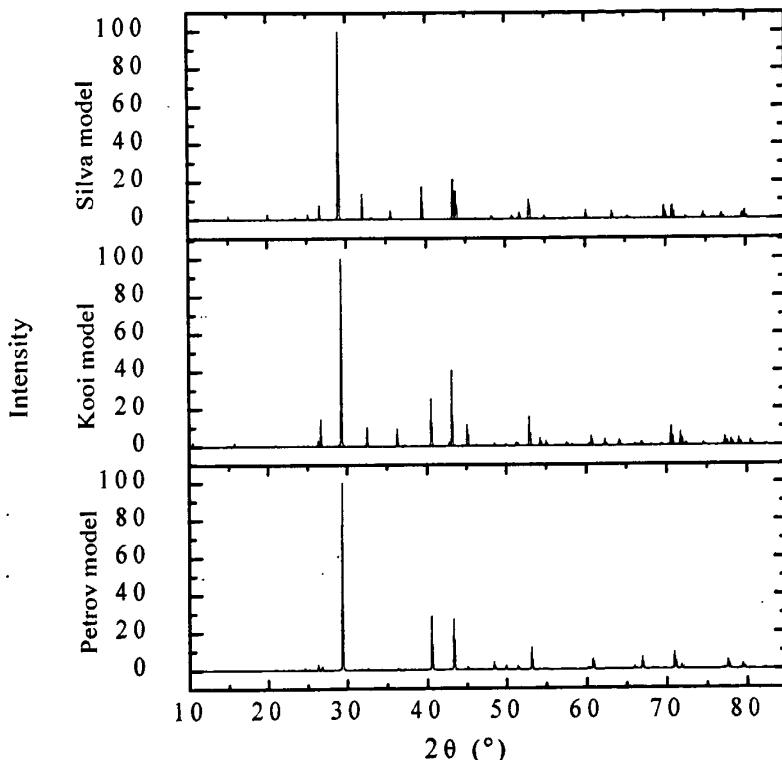
资料来源：Toshihisa Nonaka et al. crystal structure of GeTe and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ meta-stable phase.

Thin Solid Films, 2000 年 7 月

理，我们研究这三种不同(225)稳态模型。计算结果表明除了 Kooi 和 Petrov 模型的空间群一样以及 Petrov、Kooi 和 Silva 模型中单个原子能量接近之外，其它性质(如

电子结构和原子排列方式)都存在较大差异。因此为了进一步了解这三种稳态模型的合理性, 我们计算了 Petrov、Kooi 等人和 Silva 模型的 X 射线衍射谱, 并与实验上测到的(225)稳态 X 射线衍射谱^[16]进行比较, 如图 4.17 和 4.18 所示。

图 4.18 Petrov、Kooi 和 Silva 模型的(225)稳态的模拟 X 射线衍射谱



如图 4.17 所示, 实验上测得 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态六方晶体结构的 X 射线衍射谱中主要有四个特征峰, 并分别处于 30° 、 40° 和 50° 附近。我们所计算的 Petrov、Kooi 和 Silva 稳态模型的模拟 X 射线衍射谱, 如图 4.18 所示, 这三种(225) 稳态晶体结构模型都有与实验数据相同数目的特征峰, 只是各个模型之间的特征峰的峰形和峰位以及与实验值都存在差异, 其中 Silva 模型与实验值最接近。

从总体的 X 射线衍射图上讲 Petrov、Kooi 和 Silva 模型的结构与实际的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态晶格结构都比较相似, 只是在晶体的精隙结构部分存在差异, 所以 Matsunaga 等人^[13,45-48]认为 Ge/Sb 原子不是以某种特定的规律排列。由于 Petrov、Kooi 和 Silva

模型 Ge、Sb 和 Te 原子在[0001]方向上占位情况相同，只是 Ge 和 Sb 原子在 Ge/Sb 原子层占位情况不同，因此我们认为 X 射线特征峰主要反映了各原子在晶体中的占位情况，Ge 和 Sb 原子排列情况会影响特征峰的精细结构。

4.4 本章小结

本章主要通过对已经优化后的 Kooi 、Petrov 和 Silva 三种模型进行总能量、电子结构和光学性质进行分析。计算结果表明 Petrov 模型不存在能隙，Kooi 模型的能隙为 0.25eV，Silva 模型为 0.45eV，其中 Silva 模型能隙与实验测量值 0.5eV 接近。通过比较单个原子能量可知 Silva 是这三种稳态模型中是最稳定的。虽然这三种模型的反射率存在差异，但是在蓝光区域($\sim 400\text{nm}$) 反射率差异减小，在读取数据时光电探测器已经无法分别这种微小差异，从而认为这几种结构表示相同的存储单元。

从原子布居和晶格中原子占位分析表明无论是 Kooi 模型、Petrov 模型、Silva 模型还是(225)亚稳态六方结构晶胞都具有较强的对称性，而且这些结构之间存在较大的相似性。Kooi 模型、Petrov 模型和(225)亚稳态六方结构模型以相邻的 Te-Te 双原子层为界，两边的原子成中心反演对称性。在 Silva 模型中以相邻的 Te-Te 双原子层为界，任一边结构中 Ge、Sb 和 Te 原子沿除(001)和(00 $\bar{1}$)其它任意<100> 方向移动 $a/2$ 就可以得到另一边原子结构，而且 Silva 模型只是 Kooi 模型 $2\times 2\times 1$ 的超晶胞模型中 Ge/Sb 交替排列。我们可以根据这些结构特征找到更合适(225)晶体结构。

Kooi、Petrov 和 Silva 模型都是描述 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶体稳态结构，但是 Ge 和 Sb 原子占位情况和晶胞尺寸都存在着差异。为了得到结构更合理的模型，我们比较实验上测得 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 晶体稳态的 X 射线衍射图谱和这三个模型的 X 射线衍射图谱，并发现 Kooi、Petrov 和 Silva 模型的特征峰数目与实验数据相同，但是这三种模型之间以及和实验数据之间，其特征峰的峰形和峰位都存在差别，其中 Silva 模型的 X 射线衍射图与实验值最接近。由于 Kooi、Petrov 和 Silva 模型中 Ge、Sb 和 Te 原子在[0001]方向上占位情况相似，只是 Ge 和 Sb 原子在 Ge/Sb 原子层占位情况不同，因此我们认为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ X 射线衍射图中特征峰的数目由在[0001]方向上各原子的排列情况所决定，而 Ge 和 Sb 原子占位情况影响了特征峰的峰形和峰位。

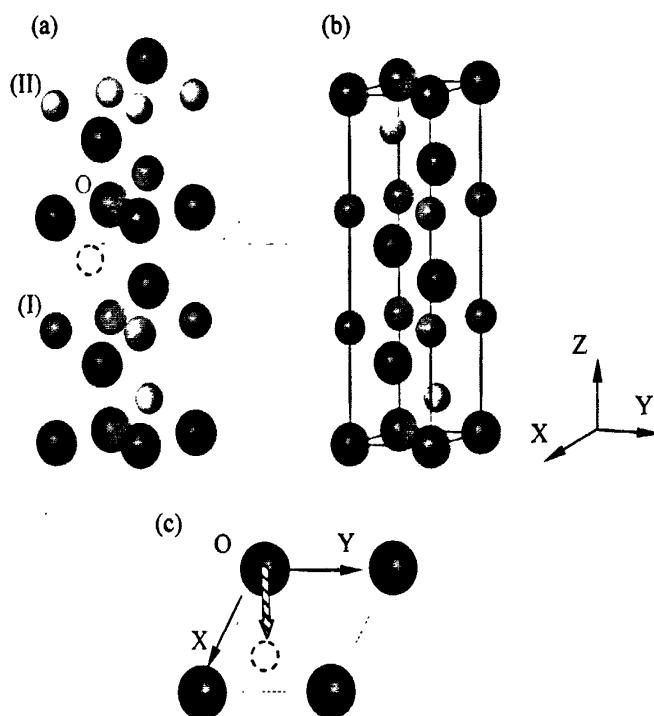
实际上 Kooi 和 Petrov 模型晶体结构的差异只是交换了 Ge 和 Sb 原子的占据位置，以此为基础，我们计算了组分 Ge/Sb 其它排列和占据方式，结果表明这些结构的总能非常接近(相差 $<1\text{eV}$)，因此认为这些不同 Ge/Sb 排列顺序的(225)六方晶胞具有相近的能量，使 Ge 和 Sb 在实验上形成(225)稳态过程中无法“分辨”这些能量相近的六方晶胞，而且随机以某种六方晶胞结构形成(225)稳态结构。这种推测也说明了 Matsunaga 等人在实验上发现(225)稳态六方结构中 Ge 和 Sb 原子以不同占据比例随机形成 Ge/Sb 混合原子层，并且 Ge 和 Sb 原子在每一层占据比例随温度发生变化。

第五章 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态向稳态相变路径的初探

目前关于 Ge-Sb-Te 系相变存储材料的相变机制还没有完全了解，虽然 Kolobov^[21]于 2004 年以 NaCl 结构为基础提出了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 由非晶态向晶态相变机制：Ge 原子从由 Te 构成的八面体间隙转变为四面体间隙，并且只有部分 Ge-Te 键发生断裂，其中 Ge 原子和三个 Te 原子在其间隙位置转变过程中仍然成键，如图 1.8 所示。因此 Kolobov 认为这种只有部分 Ge-Te 断裂的情况使(225)在几十纳秒的时间内从非晶态转变为晶态。但是 Kolobov 并没有解释晶态两种相之间的转换机制。

图 5.1 Zhimei Sun 等人提出的亚稳态向稳态的相变路径

● Te 原子 ◇ Ge 原子 ● Sb 原子



资料来源：Zhimei Sun et al. : Structure of phase-change materials for data storage, Physical review letters, 2006 年 5 月。

2006 年 Zhimei Sun 等人^[17]通过和 Kooi 稳态模型(如图 5.1(b))进行结构比较，提出他们的(225)亚稳态模型(如图 5.1(a))中结构模块(II)向[210]方向滑动就得到了稳

态六方结构,如图 5.1(c)所示,图中 \square 表示空位, \rightarrow 原子滑移方向。为了简练地表示模块(II)的位移方向,我们以模块(II)底部的 Te 原子层滑移方向表示整个模块的滑移方向。空位的位置坐标为 $(2/3, 1/3, 1/3)$,图 5.1 (c)原点(即 O 点)处 Te 原子的位置坐标为 $(0, 0, 0)$,因此根据 Zhimei Sun 等人所提出的[210]滑移方向,以模块(II)底部 Te 原子层为例,假设以 O 点为坐标原点,那么 O 点处的 Te 原子移动到空位的上方,即 $(-2/3, -1/3, 0)$ 处。虽然模块(II)以这样的方向滑移可以得到与 Kooi 模型相似的结构,但是滑移后的六方结构中 Te-Te 原子键会比实际的 Kooi 模型的 Te-Te 键稍长,Zhimei Sun 模型滑移后的六方结构的 Te-Te 键为 4.352 \AA ,Kooi 模型的 Te-Te 键为 3.765 \AA 。而且他们在文献中不仅没有详细地列出(225)亚稳态模型(该模型只是强调 Ge 和 Sb 原子的排列顺序),而且也没有说明模块的相变过程中向[210]方向滑移的原因。所以本章对于完整的(225)亚稳态六方模型向稳态六方模型相变路径进行初步探讨。

本章计算条件:利用广义梯度近似(Generalized gradient approximation GGA)中的 PBE 交换关联势能(exchange correlation potentials)^[76],能量截断值为 450 eV ,K 点选取 $7 \times 7 \times 1$ ^[77],运用超软赝势(Super-soft pseudo-potential)^[80]描述电子与电子以及电子与离子实之间的相互作用。

5.1 (225)亚稳态模型相变路径和相变后的晶体结构

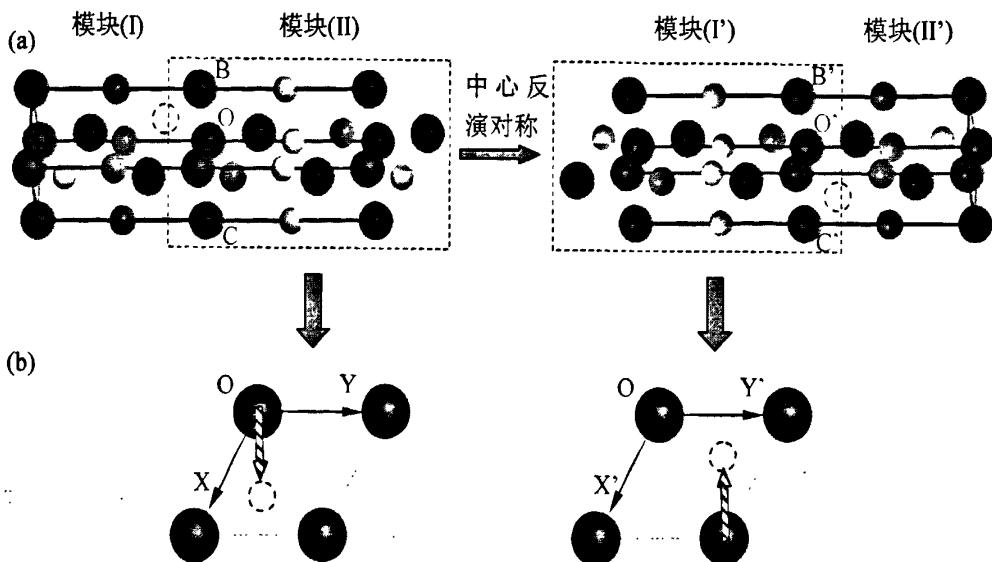
5.1.1 (225)亚稳态模型的相变路径

我们在第三章已经详细研究了(225)亚稳态 30-R 模型,如图 3.3(b)所示。通过布居分析得到该模型的结构特征,如图 3.6, 5.2 所示,(225)亚稳态 30-R 模型 Te-Te 双原子层为界两边结构成中心反演对称性。因此我们推测两边结构(a)和(b)的原子在相变过程中位移也成中心反演对称性,即模块(II)和(I')(虚线方框内的结构)在相变过程中分别沿[210]和[-2-10]方向相对滑移。

综合上述分析,我们认为(225)亚稳态 30-R 模型向 Kooi (225)模型相变路径:模块(II)和(I')分别向[210]和[-2-10]方向进行滑移,如图 5.2(b)所示。为了方便表述,我们模块(II)底部 Te 原子以及模块(I')顶部的 Te 原子位移分别表示模块(II)、(I')整体滑移。如果以图中 O 和 O' 点原子为模块模块(II)、(I')的原心,OB、OC 分别为

X、Y 轴, O'B'、O'C' 分别为 X'、Y' 轴, 则 表示相变过程中原子路径, ○表示空位。

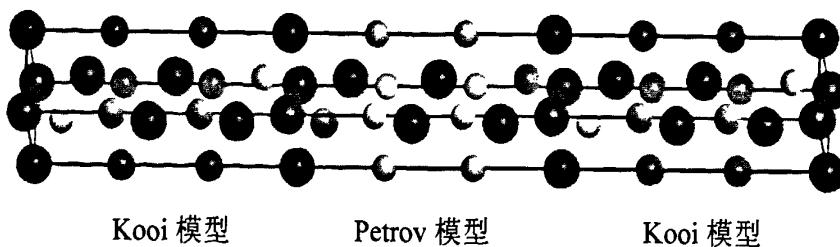
图 5.2 模块(II)、(I')在相变过程中的原子位移取向



5.1.2 (225) 亚稳态模型相变后的晶体结构

如果将 (225) 亚稳态六方结构经过模块(II)、(I')向 [210] 和 [-2-10] 方向滑移后变为如 5.3 所示的结构, 亚稳态结构转变为由 Kooi 和 Petrov 模型共同构成的(225) 稳态结构, 即两个 Kooi 模型夹着一个 Petrov 模型, 为了说明方便我们暂时称该模型为 Kooi-Petrov(225) 稳态六方结构模型。

图 5.3 Ge₂Sb₂Te₅ 由亚稳态六方结构向稳态六方结构相变后的晶体结构



为了确定由 Kooi 模型和 Petrov 模型共同构成的(225)稳态六方结构稳定性，首先我们对该结构进行结构优化，优化后的 Kooi-Petrov 模型的空间与 Kooi、Petrov 和 30-R 模型的空间群一样都是 $P\bar{3}m1$ (No.164)。然后比较 Petrov、Kooi、Kooi-Petrov、30-R 和 Silva 模型的稳定性，因为这几种模型的原子数不同，所以通过平均每个原子的能量来衡量模型的稳定性，如表 5.1 所示。

**表 5.1 比较 Petrov、Kooi、Kooi-Petrov、
30-R 和 Silva 模型单个原子能量** 单位: eV/atom

模型	每个原子能量
Petrov	-184.0666
Kooi	-184.0851
Kooi-Petrov	-184.0827
30-R	-184.0826
Silva	-184.932

从表 5.1 中可以看到这几种模型中 Silva 模型单个原子能量最低。但是 30-R 模型的空间群与 Kooi-Petrov 模型空间群相同，都是 $P\bar{3}m1$ (No.164)，而且原子排列方式和单个原子能量都非常接近，这就为亚稳态和稳态之间快速相变提供有利条件。

为了进一步验证(225)亚稳态结构中原子在相变过程中的位移取向，我们分别以 Zhimei Sun 等人提出的模块(II)的[210]以及我们所推测模块(II)、(I')的[210]和[-2-10]为原子滑移方向，以一定间隔移动(225)亚稳态六方结构中的原子并计算其总能量，并比较在相变路径上原子能量的变化情况。

实际 Zhimei Sun 等人的模块在[210]方向滑移是指晶胞中的模块同向整体移动，我们所推测滑移是指模块 II 和 I' 相对向整体移动(图 5.2)。为了与 Kooi、Petrov 和 Kooi-Petrov 模型进行比较，仍以单个原子能量为标准判断模型的稳定性。为了清晰地反映在这两种相变路径中原子能量变化情况，所以我们以原子位移在整个相变路径的百分比为横坐标衡量原子运动情况，如图 5.4 所示。

图 5.4 [210] 以及 [210] 和 [-2-10] 相变路径的单原子能量

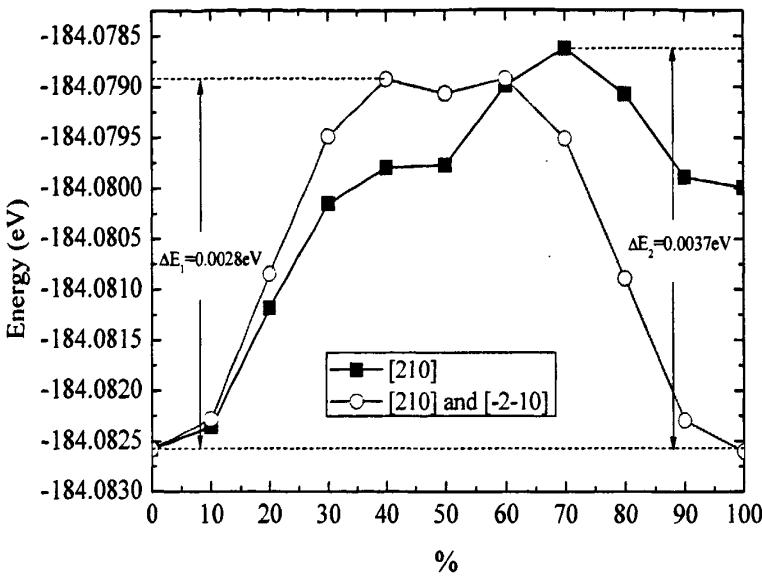


表 5.2 比较经过[210]和[-2-10]滑移后的(225)亚稳态 30-R 模型、 单位:eV/atom
Kooi-Petrov 模型和 30-R 模型单个原子能量

模型	每个原子能量
滑移后的结构	-184.0826
Kooi-Petrov	-184.0827
30-R	-184.0826

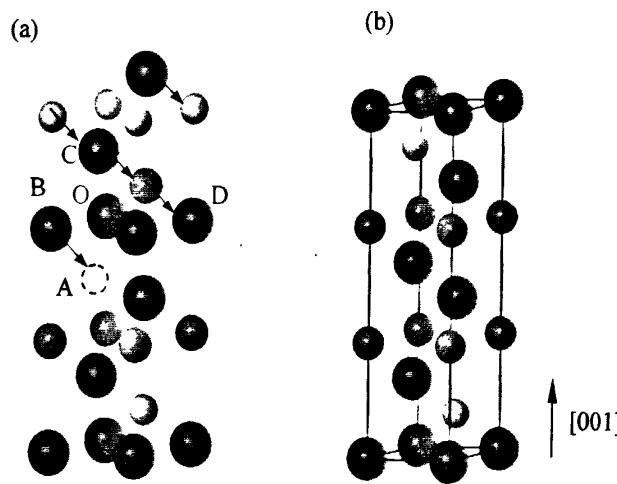
从图 5.4 可知，两种相变路径都出现了一个势垒，我们推测的[210]和[-2-10]滑移路径上的势垒(0.0028eV)与 Zhimei Sun 等人提出的[210]相变路径势垒(0.0037eV)能量更小一些(差值~0.001eV)，而且(225)亚稳态结构沿[210]和[-2-10]方向越过势垒后模型单个原子能量会迅速下降，原子经过整个相变路径后模型的单个原子能量为-184.083eV，与(225)亚稳态 30-R 模型相同，但是比 Kooi-Petrov 模型的单个原子能量-184.086eV 大 0.01eV，如表 5.2 所示。经过[210]和[-2-10]相变路径方向滑移后的(225)亚稳态模型与 Kooi-Petrov 模型在结构主要是 Te-Te 原子层间距存在差异，其中 Kooi-Petrov 模型的 Te-Te 原子键长比滑移后(225)亚稳态模型

的 Te-Te 原子键长小 0.01\AA 左右。所以我们认为在(225)硫系化合物从亚稳态六方结构向稳态六方结构的相变的过程中，不仅存在结构模块的整体向某一方向定向运动，而且原子层间距尤其是结构中部的 Te-Te 原子层间距变化可能伴随整个相变过程。因此我们认为 Te-Te 原子层间距在某一程度上决定了(225)亚稳态结构模型的稳定性。

5.1.3 [-11-1]和[1-11]方向上的相变路径研究

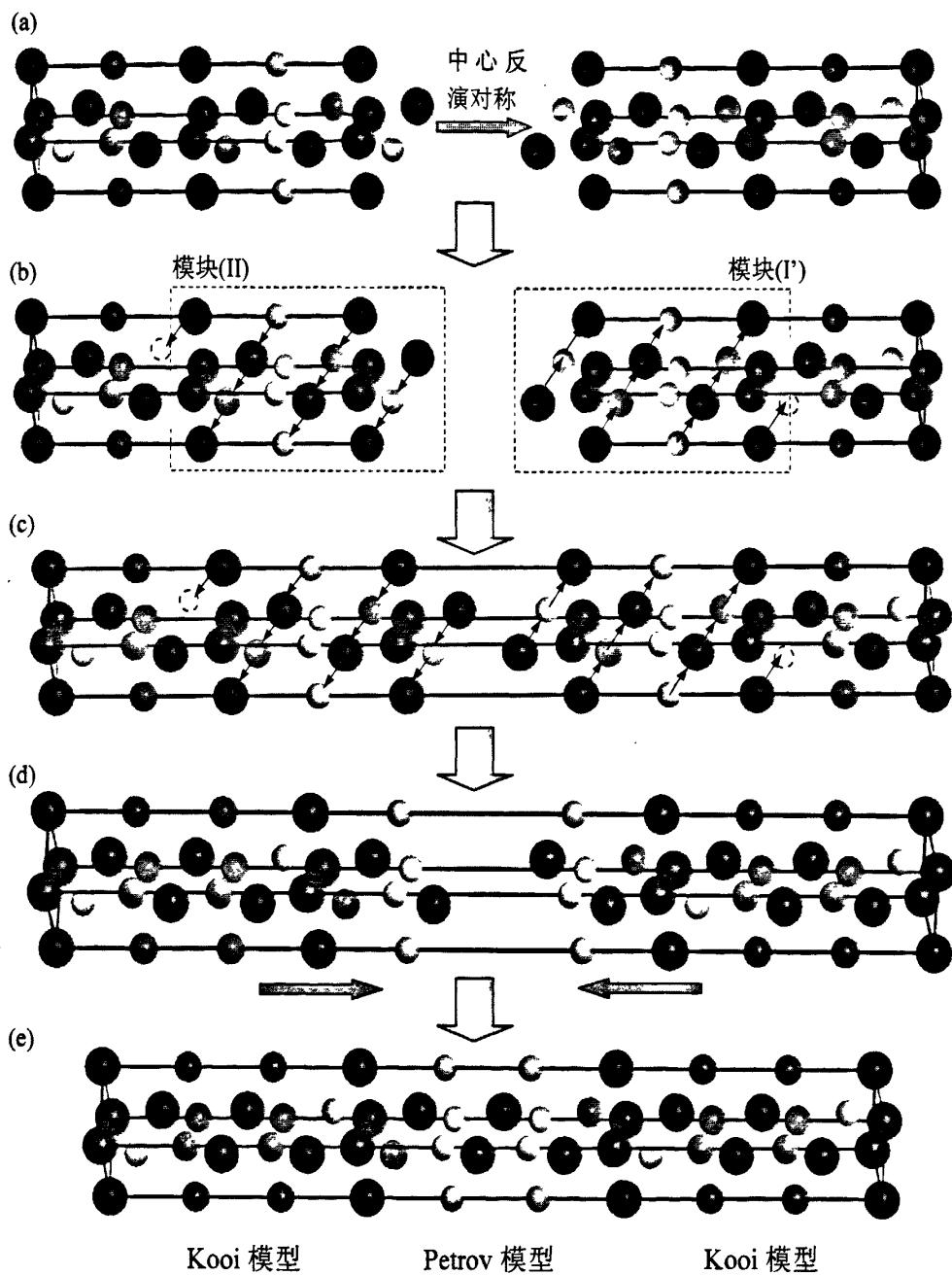
以上我们分析了(225)亚稳态向稳态的相变路径，那么是否存在其它可能的相变路径？我们比较了 Zhimei Sun 亚稳态六方结构和 Kooi 模型，如图 5.5 所示，如果按图中 \rightarrow 所示方向滑移，也可以得到 Kooi 模型。

图 5.5 亚稳态向稳态的相变过程中的原子[-11-1]位移取向



同样因为(225)亚稳态 30-R 模型 Te-Te 双原子层为界两边结构成中心反演对称性。因此我们推测两边结构(a)和(b)的原子在相变过程中位移取向也成反对称性，如图 5.6(a)、(b)所示，即模块(II)和(I')(虚线方框内的结构)在相变过程中分别沿 [-11-1] 和 [1-11] 方向相对滑移，经过滑移后在结构中部出现了较大的 Te-Te 原子层间距，如图 5.6(d)所示，如果再通过减小模型中部的 Te-Te 原子层间距，最后也变成 Kooi-Petrov 模型，如图 5.6(e)所示。

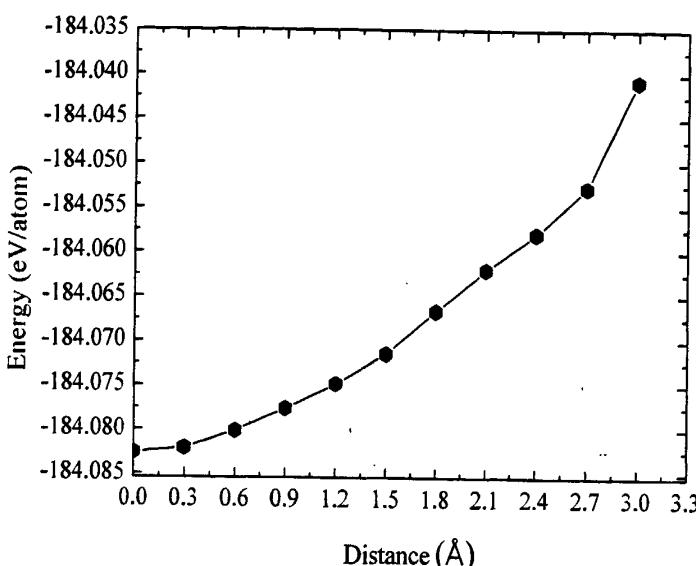
图 5.6 模块(II)、(I')在相变过程中的原子位移取向



同样验证模块(II)和(I') [-11-1]和[1-11]为原子滑移方向的合理性，以一定间隔移动(225)亚稳态 30-R 六方结构模型中的原子并计算其总能量，并比较在相变路径上原子能量的变化情况，如图 5.7 所示。因为[-11-1]和[1-11]相变路径与[210]方向的相变路径的距离不同，因此这次以移动距离为横坐标，模块(II)和(I')经过 $\sim 3\text{\AA}$ 滑

移后变为 Kooi-Petrov 模型。从图中可以看到在相变路径上单个原子能量越来越高，说明[-11-1]和[1-11]相变路径上(225)六方结构会变得越来越不稳定。

图 5.7 [-11-1]和[1-11]相变路径以及单原子能量



实际上(225)亚稳态六方结构经过模块 II 和 I' 向[-11-1]和 [1-11]方向滑移后得到的只是如图 5.4(d)所示的结构(-184.041eV)，并不是 Kooi-Petrov 稳态六方结构模型。通过对比图 5.4(b)所示的结构和 Kooi-Petrov 模型的单原子能量发现：Kooi-Petrov 模型的单个原子能量比图 5.6(d)所示的结构的单个原子能量低~0.42eV。因为在考虑模块(II)和(I')向[-11-1]和[1-11]方向滑移时并没有考虑原子层间距的变化，即图 5.4(d)所示的结构中部具有比 Kooi-Petrov 较长的 Te-Te，所以较长 Te-Te 键降低了(225)晶体结构的稳定性。

5.2 本章总结

Zhimei Sun 等人通过比较(225)亚稳态六方结构模型和 Kooi 模型结构，认为(225)亚稳态模型中模块(II)向[210]方向滑移就可以得到了 Kooi 模型结构，即实现了(225)由亚稳态向稳态的相变。我们也通过比较(225)亚稳态六方结构模型和 Kooi 模型结构特征，认为(225)亚稳态 30-R 六方结构模型通过模块 II 和 I' 分别向[210]和[-2-10]

方向滑移，并且在模块滑移过程中出现原子间距变小，尤其是模型中部的 Te-Te 键长缩小。模型通过上述的模块滑移后就完成了由亚稳态向稳态的相变，相变后的(225)稳态并不是单一的 Kooi 或者是 Petrov 模型，而是有由 Kooi 和 Petrov 模型组成的类于“三明治”的 Kooi-Petrov-Kooi 的混合稳态六方结构模型。以目前的计算结果说明在[-11-1]和[1-11]方向并不是(225)亚稳态和稳态间的相变路径。

第六章 总 结

本文主要研究了 Ge-Sb-Te 系列相变存储材料晶体结构的相关性质。首先以 NaCl 结构为基础，通过晶格常数、弹性常数和结合能在该系列中寻找有利于相变的 Ge、Sb 和 Te 的化学计量比，并分析了这些立方晶体的电子结构。随后重点讨论了 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态和稳态两种晶体结构，并对这两种晶体结构的总能量、电子结构和晶体结构特征进行了研究，以及对亚稳态向稳态相变过程中的原子位移取向进行了探讨。主要研究结果如下：

- (1) 利用虚晶近似方法研究了 GST 硫系化合物 NaCl 结构的 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 体系，认为(224)是 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 立方体系中最不稳定的，而(415)是该体系中最稳定的 GST 化合物。
- (2) 通过电子电荷密度和差分电荷密度分析得到 $(\text{Ge}_{1-x}\text{Sb}_x)_4\text{Te}_4$ 属于离子键和共价键共存的晶体。从分波态密度分析结果说明(134)、(224)和(134)这三种化合物的费米面附近能带压缩体现了成键态和反键态能级差的减弱，从而降低了体系的稳定性，而且费米附近较高的电子态密度主要来自组分 Ge/Sb 原子和 Te 原子的 P 电子贡献。
- (3) 通过分析 Zhimei Sun 等人所提出的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态原子排列规律获得完整的(225)亚稳态六方结构模型，通过计算表明(225)亚稳态 30-R 六方结构模型具有 0.196eV 的能隙，结构中的空位使晶胞内 Te-Te 原子层间电子密度交迭减弱，即减弱了 Te-Te 原子间的相互作用。
- (4) 对(225)亚稳态六方结构中空位进行结构优化，结果说明空位在 CAB 层上均匀分布时该结构最稳定，但是晶格常数较大。较大晶格常数有利于化合物从亚稳态向稳态发生相变。
- (5) 不同 Ge 和 Sb 原子排列顺序的(225)亚稳态六方结构的总能量和原子键长都非常相近，甚至相同。因此认为 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 从非晶态快速转变为晶态的过程中，Ge 和 Sb 原子随机以某一种原子排列顺序构成了晶体结构，使其亚稳态出现 Ge 和 Sb 混合占位的情况。
- (6) 分析了优化后的 Kooi 、Petrov 和 Silva 三种模型的电子结构，结果表明 Petrov 模型不存在能隙，Kooi 模型的能隙为 0.25eV，Silva 模型为 0.45eV。Silva

模型的能隙与实验测量值 $<0.5\text{eV}$ 接近。

(7) 通过比较 Kooi 、 Petrov 和 Silva 模型和衍生结构的单个原子能量以及 Kooi 、 Petrov 和 Silva 模型的模拟 X 射线衍射谱和实验测量得到的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{X}$ 射线衍射谱的比较，认为 Silva(225) 稳态六方结构模型是最稳定，而且该模型的模拟 X 射线衍射谱与实验上测得的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\text{X}$ 射线衍射谱最接近。

(8) 经过模块(II)和(I')的[210]和[-2-10]方向滑移后， $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态六方结构转变为稳态六方结构。相变后得到的 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 稳态模型并不是单一的 Kooi 或者是 Petrov 模型，而是有由 Kooi 和 Petrov 模型组成的类似于“三明治”的 Kooi-Petrov-Kooi 的六方结构，该模型的空间群为 $P\bar{3}m1$ (No.164)。

(9) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 亚稳态和稳态六方结构的总能量和原子排列方式相近以及该化合物在相变路径上所具有的较低势垒，使 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 能够快速地由亚稳态向稳态发生相变。

参考文献

- [1] 顾四朋 等人. 相变光存储研究的新进展 [J]. 物理学进展, 2002, 22 (2) : 175-187.
- [2] Jae-Hyeon Eom et al. Global and local structures of the Ge-Sb-Te ternary alloy system for a phase-change memory device [J]. Physical Review B, 2006, 73 (21): 214202-1 -214202-5.
- [3] 刘波 等人. 相变型半导体存储器研究进展 [J]. 前沿进展, 2005, 34 (4) : 279-286.
- [4] S.Ovshinsky. Reversible electrical switching phenomena in disordered structure [J]. Physical Review Letters, 1964, 21 (20) : 1450-1453.
- [5] Hendrik F. Hamann et al. Ultra-high-density phase-change storage and memory [J]. Nature Materials, 2006, 5(5): 383-387
- [6] M. Wuttig et al. Phase change materials: From material science to novel storage devices [J]. Applied Physics A, 2007, 87 (3): 411-417.
- [7] 王占国 等人. 中国材料工程大典 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2006.
- [8] Noboru Yamada et al. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory [J]. Journal of Applied Physics, 1991, 69 (5): 2849-2856.
- [9] Noboru Yamada et al. Structure of laser-crystallized Ge₂Sb_{2+x}Te₅ sputtered thin films for use in optical memory [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 88 (12) : 7020-7028.
- [10] Toshiyuki matsunaga et al. Structure of stable and metastable Ge₂Sb₂Te₅, an intermetallic compound in GeTe-Sb₂Te₃ pseudo-binary systems [J]. Acta Crystallographica B, 2004, 60 (6): 685-691.
- [11] Toshiyuki Matsunaga et al. Structural investigation of GeSb₂Te₄: A high-speed phase-change material [J]. Physical Review B, 2004, 69 (10) : 104111-1 -104111-8.
- [12] Toshiyuki Matsunaga et al. Crystallographic studies on high-speed phase-change materials used for rewritable optical recording disks [J]. Japanese Journal of Applied Physics, 2004, 43 (7B) : 4704-4712.
- [13] Toshiyuki Matsunaga et al. Single Structure widely distributed in a Ge-Te-Sb₂Te₃ Pseudobinary System: A Rock Salt Structure is Retained by Intrinsically Containing and Enormous Number of Vacancies within its Crystal [J]. Inorganic Chemistry, 2005, 45 (5): 2235-2241.
- [14] ToshiyuKo matsunaga et al. Structural features of Ge₁Sb₄Te₇ an intermetallic compound in the

- GeTe-Sb₂Te₃ homologous series [J]. Chemistry of Materials, 2008, 20 (18): 5750-5755.
- [15] Toshiyu Ko Matsunaga et al. Structural characteristics of GeTe-rich GeTe-Sb₂Te₃ pseudobinary metastable crystals [J]. Journal of Applied Physics, 2008, 103 (9): 093511-1 -093511-9.
- [16] Toshihisa Nonaka et al. crystal structure of GeTe and Ge₂Sb₂Te₅ meta-stable phase [J]. Thin Solid Films, 2000, 370 (99): 258-261.
- [17] Zhimei Sun et al. Structure of phase-change materials for data storage [J]. Physical Review Letters, 2006, 96 (5): 055507-1 - 055507-4.
- [18] Petrov et al. Electron-diffraction determination of the structure of Ge₂Sb₂Te₅ and GeSb₄Te₇ [J]. Soviet Physics-Crystallography., 1968, 13 (3): 339-342.
- [19] B.J. Kooi et al. Electron diffraction and high-resolution transmission electron microscopy of the high temperature crystal structure of Ge_xSb₂Te_{3+x} (x=1, 2, 3) phase change material [J]. Journal of Applied Physics, 2002, 92 (7): 3584-3590.
- [20] Juarez L. F. Da Silva et al. Insights into the structure of the stable and metastable (GeTe)_m(Sb₂Te₃)_n compounds [J]. Physical Review B, 2008, 78 (22): 224111-1 - 224111-9.
- [21] Kolobov et al. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media [J]. Nature Materials, 2004, 3(10): 703-708.
- [22] Mengbo Luo et al. The dependence of crystal structure of Te-based phase-change materials on the number of valence electrons [J]. Advanced Materials, 2004, 16 (5): 439-443.
- [23] Kostiantyn Shportko et al. Resonant bonding in crystalline phase-change materials [J]. Natural Materials, 2008, 7(8): 653-658.
- [24] Yu Jin Park. A transmission electron microscopy study on the atomic arrangement and grain growth of hexagonal structure Ge₂Sb₂Te₅ [J]. Applied Surface Science, 2006, 253(2): 714-719.
- [25] Geunsik Lee et al. Ab initio studies of structural and electronic properties of The crystalline Ge₂Sb₂Te₅ [J]. Physical Review B, 2008, 77 (15): 153201-1 - 153201-4
- [26] Welnic et al. Unravelling the interplay of local structure and physical properties in phase-change materials [J]. Nature Materials, 2006, 5 (1): 56-62.
- [27] Matthias Wutting et al. phase change materials for rewriteable data storage [J]. Nature Materials, 2007, 6 (10): 824-832.

- [28] J.Robertson et al. Electronic and atomic structure of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase change memory material [J]. *Thin Solid Films*, 2007, 515(19):7538-7541.
- [29] Takayuki Kato et al. Electronic properties of amorphous and crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films [J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2005, 44 (10): 7340-7344.
- [30] S.F. Pugh. XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals [J]. *Philosophical Magazine*, 1954, 45 (367): 823-843.
- [31] Seung-Hoon Jhi et al. Mechanical Instability and Ideal Shear Strength of Transition Metal Carbides and Nitrides [J]. *Physical Review Letters*, 2001, 87 (7): 075503-1 - 075503-4.
- [32] D.A. Baker et al. Application of Bond Constraint Theory to the Switchable Optical Memory Material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 95 (25): 255501-1 -255501-3.
- [33] Matthias Wuttig et al. The role of vacancies and local distortions in the design of new phase-change materials [J]. *Nature Materials*, 2007, 6 (26): 122-128.
- [34] T. Blachowicz et al. Crystalline phases in the GeSb_2Te_4 alloy system: Phase transitions and elastic properties [J]. *Journal of Applied Physics*, 2007, 102 (9) : 093519-1 -093519-7.
- [35] Matthisa Wuttig et al. Phase-change materials for rewriteable data storage [J]. *Nature Materials*, 2007, 6 (11): 824-832.
- [36] Gerald Lucovsky et al. Reversible chemical phase separation in on-state of art Rewritable (RW) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ optical phase change memories [J]. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 2008, 354 (19-25): 2753-2756.
- [37] M.A. Peasler et al. Bond constraint theory studies of chalcogenide phase change memories [J]. *Journal of non-crystalline solids*, 2008, 354 (19-25): 2706-2710.
- [38] Jun-Woo Park et al. Optical properties of $(\text{GeTe}, \text{Sb}_2\text{Te}_3)$ pseudobinary thin films studied with spectroscopic ellipsometry [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93 (2) : 021914-1 - 021914-3.
- [39] Jino Im et al. Hierarchical structure and phase transition of $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$ used for phase-change memory [J]. *Physical Review B*, 2008, 78 (20) : 205205-1 - 205205-6.
- [40] S. Caravati et al. Unravelling the mechanism of pressure induced amorphization of phase change materials [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102 (20) : 205502-1 -205502-4.
- [41] M.A. Paesler et al. EXAFS study of local order in the amorphous chalcogenide semiconductor $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2007, 68 (5-6): 876-877.
- [42] Guo-Fu Zhou. Materials aspects in phase change optical recording [J]. *Materials Science and*

- Engineering , 2001, 304-306 (1-2): 73-80.
- [43] Zhimei Sun et al. Unique melting behavior in phase-change materials for rewritable data storage [J]. Physical Review Letters, 2007, 98 (5): 055505-1 - 055505-4.
- [44] Zhimei Sun et al. Structure of the Ge-Sb-Te phase-change materials studied by theory and experiment [J]. Solid State Communications, 2007, 143 (4-5): 240-244.
- [45] Zhimei Sun et al. Formation of Large Voids in the Amorphous phase-change memory $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Alloy [J]. Physical Review Letters, 2009, 102 (7) : 075504-1 -075504-7
- [46] Jung-Jin Kim et al. Electronic structure of amorphous and crystalline $(\text{Ge}-\text{Te})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ investigated using hard x-ray photoemission spectroscopy [J]. Physical Review B, 2007, 76 (11): 115124-1 -115124-6.
- [47] J. Akola et al. Structural phase transitions on the nanoscale: The crucial pattern in the phase-change materials $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeTe [J]. Physical Review B, 2007, 76 (23): 235201-1 - 235201-10.
- [48] J. Akola et al. Experimentally constrained density-functional calculations of the amorphous structure of the prototypical phase-change material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [J]. Physical Review B, 2009, 80 (2): 020201-1 - 020201-4.
- [49] Konstantin B. Borisenco et al. A concerted rational crystallization/amorphization mechanism of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2009, 355 (43-44): 2122-2126.
- [50] David C. Bobela et al. Tellurium bonding in amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_2Te_7 : A ^{125}Te NMR investigation [J]. Journal of Non-Crystalline Solids, 2008, 354 (19-25): 2665-2668.
- [51] A.V. Kolobov et al. Local structure of amorphous Ge-Sb-Te alloys: Ge umbrella flip vs. DFT simulations [J]. Physical Status Solids B, 2009, 246 (8): 1826-1830.
- [52] Wojciech Welnic et al. Reversible switching in phase-change materials [J]. Materials Today, 2008, 11 (6): 20-27.
- [53] Dominic Lencer et al. A map for phase-change materials [J]. Nature Materials, 2008 7 (12): 972-977.
- [54] SE Ahn Song et al. In situ dynamic HR-TEM and EELS study on phase transitions of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [J]. Ultramicroscopy, 2008, 108 (11): 1408-1419.
- [55] Y.J. Park et al. Crystal structure and atomic arrangement of the metastable $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films

- deposited SiO₂/Si substrates by sputtering Method [J]. Journal of Applied Physics, 2005, 97 (9): 093506-1 - 093506-4.
- [56] Jun-Woo Park et al. Optical properties of pseudobinary GeTe, Ge₂Sb₂Te₅, GeSb₂Te₄, GeSb₄Te₇ and Sb₂Te₃ from ellipsometry and density functional theory[J]. Physical Review B, 2009, 80 (11): 115209-1 - 115209-14.
- [57] Wolfgang Braun et al. Epitaxy of Ge-Sb-Te phase-change memory alloys [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94 (4): 041902-1 - 041902-3.
- [58] Tong Ju et al. Optical properties of Ge-Sb-Te chalcogenides [J]. Journal of Non-crystalline Solids, 2008, 354 (19-25): 2662-2664.
- [59] Matthias N. Schneider et al. Unusual solid solution in the system Ge-Sb-Te: The crystal structure of 33R-Ge_{4-x}Sb_{2-y}Te (x, y≈1) is isostructural to that of Ge₃Sb₂Te₆ [J]. Physical Inorganic Chemistry, 2008, 634 (14): 2557-2561.
- [60] Homologous series of layered tetradymite-like compounds in the Sb-Te and GeTe-Sb₂Te₃ systems [J]. Inorganic Materials, 2000, 36 (8): 768-775.
- [61] Changwoo Sun et al. TEM study of the structural similarity between NaCl and rhombohedral phase of Te-Based ternary chalcogenides materials [J]. Physical Status Solidi, 2009, 206 (1): 50-53.
- [62] Wolf gang Braun et al. Epitaxy of Ge-Sb-Te phase-change memory alloys [J]. Applied Physics Letters, 2009, 94 (4): 041902-1 -041902-3.
- [63] M. Krba et al. Initial structure memory of pressure-induced changes in the phase-change memory alloy Ge₂Sb₂Te₅ [J]. Physical Review Letters, 2009, 103 (11): 115502-1 -115502-4
- [64] E. Morales-Sánchez et al. Structural, electric and kinetic parameters of ternary alloys of GeSbTe[J]. Thin Solid Films, 2004, 471 (1-2, 3) 243-247
- [65] L. Pauling 著. 卢嘉锡等人译. 化学键的本质[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1966.
- [66] L.Bellaiche et al. Virtual crystal approximation revisited: Application to dielectric and piezoelectric properties of perovskites [J]. Physical Review B, 1999, 61 (12): 7877-7882.
- [67] Nicholas J. Ramer et al. Virtual-crystal approximation the works: Locating a compositional phase boundary in Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ [J]. Physical Review B, 2000, 62 (6): R743-R746.
- [68] O. De la Pena et al. Effects of Al doping on the structural and electronic properties of

- Mg_{1-x}Al_xB₂ [J]. Physical Review B, 2002, 66 (1): 012511-1 - 012511-4.
- [69] Jian zhou et al. Phase stability and electronic structures of YbAl_{3-x}M_x (M=Mg,Cu,Zn,In and Sn) studied by first-principles calculations [J]. Intermetallics, 2009, 17 (12): 995-999.
- [70] Z.F. Hou. Effects of Cu, N, and Li intercalation on the structural stability and electronic structure of cubic Cu₃N [J]. Solid State Sciences, 2008, 10 (11): 1651-1657.
- [71] S.Q. Wu et al. First-principles study on the structural, elastic, and electronic properties of γ -LiAlO₂ [J]. Computational Materials Science, 2009, 46 (1): 221-224.
- [72] Kirill Kovnir et at. Sn₄As₃ revisited: Solvothermal synthesis and crystal and electronic structure [J]. Journal of Solid State Chemistry, 2009, 182 (3): 630-639.
- [73] S.Q. Wu et al. Elastic properties and electronic structures of CdCNi₃: A comparative study with MgCNi₃ [J]. Solid State Sciences. 2009, 11 (1): 251-258.
- [74] Michiel J. van Setten et al. First-principles study of the optical properties of Mg_xTi_{1-x}H₂ [J]. Physical Review B, 2009, 79 (12): 125117-1 - 125117-8.
- [75] D. R. Hamman et al. Norm-conserving pseudopotentials [J]. Physical Review Letters, 1979, 43 (20): 1494-1497.
- [76] John P. Perdew et al. Generalized gradient approximation made simple [J]. Physical Review B, 1996, 77 (18): 3865-3868.
- [77] Hendrik J. Monkhorst et al. Special points for brillouin-zone integrations [J]. Physical Review B, 1976, 13 (12): 5188-5192.
- [78] G.Grimvall. Thermophysical properties of materials [M], England: Elsevier, 1999.
- [79] 黄昆著, 韩汝琦改编. 固体物理学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 1988.
- [80] David Vandrbilt, Soft self-consistent pseduopotnetials in a generalized eigenvalue formalism [J]. Physical Review B, 1990, 41 (11): 7892-7895.
- [81] M.D. Segall. Population analysis of plane-wave electronic structure calculation of bulk Materials [J]. Physical Review B, 1996, 54 (23): 16317-16320.

致 谢

本论文是在张硕教授的悉心教导下完成的。张老师学识渊博、学风严谨，对工作严格要求、精益求精，对科学孜孜不倦的追求和对科学技术的奉献精神，给我留下深刻印象并使我受益终生，在毕业之际，我衷心感谢张老师在论文和学术上的悉心指导，以及在人生前进道路上的指引和鼓励。

感谢陈刚师兄和实验室的俞秋山、李秀、高斌和宋光同学对本论文的参与讨论以及在本论文写作期间给予的帮助。

最后，我要特别感谢我的父母对我的养育和教导，他们一直默默地为我付出，并在我遇到困难的时候给予的温暖和支持。

