锑碲合金 Sb_2Te_3 的异相同质结构设计

王晓哲, 张航铭, 王旭东, 王疆靖, 马恩, 张伟*

西安交通大学金属材料强度国家重点实验室, 材料创新设计中心, 西安 710049

* 联系人, E-mail: wzhang0@mail.xjtu.edu.cn

2022-01-06 收稿, 2022-02-16 修回, 2022-02-28 接受, 2022-03-07 网络版发表

国家自然科学基金(61774123, 52150710545)和教育部高等学校学科创新引智计划(BP2018008)资助

摘要 半导体锑碲合金 Sb_2Te_3 是实现高性能相变存储与类脑计算的一种关键母体材料, 其亚稳态立方相具有占格点高达1/6以上且随机分布的空位, 具备安德森绝缘体性质. 而 Sb_2Te_3 的稳态结构为菱方六角相, 是一种典型的强拓扑绝缘体材料. 但由于六角相 Sb_2Te_3 存在自发掺杂行为, 其体相通常呈金属性而非绝缘性, 从而掩盖了其拓扑非平庸的狄拉克表面态性质. 本工作提出一种基于 Sb_2Te_3 的异相同质结构的新概念, 原理上可同时利用该材料的拓扑性质与安德森绝缘性质从而实现超低损耗的电子输运. 本文在分子束外延制备的六角相 Sb_2Te_3 薄膜中, 利用透射电子显微镜中的聚焦电子束辐照驱动薄膜体相区域的六角相至立方相结构相变, 并原位观察了空位无序化在其中起到的关键性作用. 通过第一性原理计算, 结果表明六角相 Sb_2Te_3 的能量随着空位层空位浓度的降低而快速上升, 在空位浓度减小至50%~70%时触发原子堆垛迁移, 从而形成立方相结构. 临界空位浓度的大小主要受沿空位层垂直方向压应力的影响. 结合实验与计算结果, 本文证实了 Sb_2Te_3 异相同质结构的界面附近不存在明显的晶格错配, 为后续制备 Sb_2Te_3 异相同质结构宏观样品, 以及探索拓扑物理与安德森电子局域化之间的相互作用提供了指导.

关键词 相变材料, 拓扑绝缘体, Sb_2Te_3 , 原位表征, 空位无序化, 异相同质结构

以锑碲合金 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ 为代表的相变存储材料(phase-change materials)是研发非易失性存储器与类脑计算芯片的重要载体之一^[1~8]. 在室温下, 该类材料具有较为稳定的非晶相与晶体相, 且两相之间的电阻差异超过3个数量级, 可用于基本逻辑值“0”和“1”以及多逻辑值的有效识别. 基于锑碲合金的母体材料锑碲合金 Sb_2Te_3 进行材料设计得到的钪锑碲($\text{Sc}_{0.2}\text{Sb}_2\text{Te}_3$)相变存储器件可将存储速度提升至百皮秒量级^[9~12], 而对锑碲合金添加周期性限制层($\text{TiTe}_2\text{-Sb}_2\text{Te}_3$ 异质结), 则可实现超低电阻漂移的多值操作^[13~15], 分别为缓存级相变存储以及高精度相变类脑计算提供了优异的材料载体. 此外, 借助纳米尺寸效应, 超薄甚至单层 Sb_2Te_3 也展现出了一定的性能优势^[16,17]. 实现相变存储方面的应用主要利用 Sb_2Te_3 的非晶相与亚稳立方相. 具体而

言, 立方相 Sb_2Te_3 是一个类岩盐结构, 由Te占据阴离子亚晶格, 而其阳离子亚晶格则由Sb和空位(vacancy)占据^[18]. 由于超价键(metavalent bonding)机制, 立方相 Sb_2Te_3 中空位含量非常高, 约占整个晶格的1/6. 大量存在且随机分布的空位导致 Sb_2Te_3 合金立方相具有与立方相锑碲合金类似的安德森绝缘体(Anderson insulator, AI)性质^[19~21].

对立方相 Sb_2Te_3 在260°C以上进行高温退火, 空位逐渐有序化聚集成层状, 最终形成稳定态的菱方六角相结构^[21]. 由于六角相晶体中较强的电子自旋轨道耦合, 六角相 Sb_2Te_3 是一种典型的强拓扑绝缘体(topological insulator, TI)材料^[22~26]. 其体相应为绝缘态而表面呈现金属态, 并且该表面态受到对称性的保护, 可以避免非磁性杂质和无序的影响. 但六角相 Sb_2Te_3 的自发掺杂

引用格式: 王晓哲, 张航铭, 王旭东, 等. 锑碲合金 Sb_2Te_3 的异相同质结构设计. 科学通报, 2022, 67: 2662~2671

Wang X Z, Zhang H M, Wang X D, et al. Designing Sb_2Te_3 heterophase homostructure (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 2662~2671, doi: 10.1360/TB-2022-0027

行为(self-doping)产生大量空穴载流子($10^{19} \sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$),使得体相内部呈金属性^[21],影响了样品表面的无损耗电输运行为.若能通过某种手段将 Sb_2Te_3 体相内部结构转变为立方相,则可在体相中形成载流子安德森局域化,将体相转变为绝缘态,从而避免干扰体系表面的电输运,使其实现超低损耗.因此,研究 Sb_2Te_3 合金晶体相中空位的有序化与无序化对于理解其电子结构与物理性质调控至关重要.

前期研究表明,锗碲合金中空位可以通过加热退火^[27-29]、压力应力^[30-32]、激光脉冲^[33]、电子束以及离子束辐照^[34-38]等方式进行调控.这些工作认为,Ge原子的扩散与迁移在空位调控中起到了核心作用.本研究利用原位电子束辐照实验探索了 Sb_2Te_3 中空位调控的可行性.从高质量分子束外延制备的六角相 Sb_2Te_3 出发,通过调控电子束的束斑尺寸与束流密度,在无Ge原子的情况下实现了六角相结构至立方相结构的局部可控相变.结合第一性原理计算,揭示了空位分布对体系能量的影响,并定量化研究了空位无序化的原子结构演变过程.探索了基于 Sb_2Te_3 的异相同质结构(hetero-phase homostructure)制备的可能性,为探索拓扑安德森绝缘体(topological Anderson insulator)^[39-41]和解决拓扑绝缘体材料在实际器件中应用所面临的问题提供了研究思路.

1 实验

(i) 材料制备. 碲合金 Sb_2Te_3 薄膜采用分子束外延技术(molecular beam epitaxy, MBE)生长制备而成.主腔本底压强约为 10^{-11} mbar($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$),制备过程中约为 10^{-10} mbar.制备前在硅(111)基底上沉积Sb钝化层以获得高质量薄膜,利用Sb与Te两种靶材共溅射沉积,沉积速率为 0.2 nm/min .

(ii) 材料表征. 利用FEI公司的Helios Nano Lab 600型号聚焦离子束(focused ion beam, FIB)加工系统提取并制备了透射电子显微镜(transmission electron microscope, TEM)观察所需的截面样品.为了保护薄膜层免受 Ga^+ 离子束损伤,加工前在薄膜上方沉积Pt保护层.提取过程利用了 30 keV 的 Ga^+ 离子束进行切削加工,并利用 5 keV 的 Ga^+ 离子束进行表面清洁处理.随后利用Fischione公司的Nanomill纳米减薄系统对提取的截面样品进行进一步处理,在 900 eV 的 Ar^+ 离子束流下分别在样品倾转 $\pm 10^\circ$ 时对其上下表面进行了减薄和表面去损伤层处理,最终样品的厚度约为 80 nm .使用工作电

压为 200 keV 的JEOL-JEM-2100F场发射TEM进行结构分析与原位实验.一方面,利用该TEM获得的明场像(bright field images)、高分辨TEM像(high-resolution TEM, HRTEM)以及高分辨像中选区快速傅里叶变换(fast Fourier transform, FFT)实现了对 Sb_2Te_3 样品的结构表征与分析;另一方面,通过增大电子束束流密度、电子束辐照时间等方式对 Sb_2Te_3 样品进行原位辐照实验.

(iii) 模拟计算. 密度泛函理论(density functional theory, DFT)计算使用了VASP程序^[42]、Perdew-Burke-Ernzerhof交换关联泛函^[43]以及Projector Augmented Wave赝势^[44],能量截断半径为 400 eV ,电子步迭代收敛条件设置为 $1 \times 10^{-6} \text{ eV}$,离子步收敛条件设置为 $0.03 \text{ eV/\AA}$.采用DFT-D3^[45]方法进行范德华作用力修正.本研究采用了多种尺寸的超胞进行计算,对于包含180个原子的立方相 $3 \times 3 \times 3$ 超胞与包含135个原子的六角相 $3 \times 3 \times 1$ 超胞分别使用了 $2 \times 2 \times 2$ 与 $3 \times 3 \times 1$ 的K点阵列,对于包含840个原子的超胞使用了单 Γ 点.

2 结果与讨论

通过 $80 \sim 200^\circ\text{C}$ 退火处理磁控溅射薄膜^[21]或在电子器件中利用纳秒级电脉冲作用^[9]可得到 Sb_2Te_3 立方相结构.基于立方相结构建立 $3 \times 3 \times 3$ 超胞,其中108个Te原子占据一套子格点,72个Sb原子与36个空位分布在另外一套子格点,具体占位位置以伪随机数的形式生成.考虑了3个随机构型进行DFT几何优化,得到的平衡状态超胞尺寸平均值为 $18.37 \text{ \AA}$ (模型内应力 $< 0.07 \text{ kbar}$).对应每个单胞的晶格常数为 $a_{\text{cub}} = 6.12 \text{ \AA}$,与实验值 $\sim 6.10 \text{ \AA}$ 非常接近^[18].图1(a)中的立方相结构阳离子亚晶格以分数占据形式表示.对立方相 Sb_2Te_3 薄膜持续退火,在 $200 \sim 260^\circ\text{C}$ 温度区间,立方相结构逐渐转变为六角相结构^[21].通过DFT计算得到的六角相晶格常数为 $a_{\text{hex}} = 4.32 \text{ \AA}$ 和 $c_{\text{hex}} = 30.07 \text{ \AA}$,与实验值 $4.26/30.46 \text{ \AA}$ 接近^[46].六角相的平面结构与立方相(111)晶面的结构一致,均存在3个特殊位置: $a=(0, 0)$, $b=(2/3, 1/3)$, $c=(1/3, 2/3)$.立方相晶相沿[111]晶向以“ $abcabc$ ”6层原子层为1个周期进行排布,而六角相单胞则以5层原子层为1个原子堆垛(quintuple-layer, QL),1个周期单元包含3个QL和3个空位层.该空位层以范德华作用力为主连接相邻原子堆垛,但近期一些研究也表明,原子堆垛之间还存在一定的较弱的共价相互作用^[47]. Sb_2Te_3 的两个晶体相具有高度相似性,Sb原子均为完整八面体结构,具

图1 Sb_2Te_3 合金晶体结构模型与电子束辐照实验的示意图。(a) 亚稳立方相模型中, Te原子满占据阴离子格点, 2/3的Sb原子和1/3的空位占据阳离子格点, 以分数占据形式表示。而稳态六角相单胞由3个5层原子(QL)以及3个空位层构成。空位有序化或无序化诱发的立方相与六角相之间的可逆结构相变可通过加热或者聚焦电子束辐照的方式实现。(b) 电子束辐照诱发空位无序化的示意图, 红色区域代表聚焦电子束辐照范围, 橙色区域代表发生局部相变的范围; 上方圆圈中展示 Sb_2Te_3 立方相的电子局域化DFT计算结果。电子波函数以蓝色等值面表示, 选取的等值面为 3×10^{-4} a.u. Te原子、Sb原子以及空位由绿色、黄色以及红色所表示。完整的电子局域化计算见图S1

Figure 1 The atomic structures of Sb_2Te_3 and the schematic of e-beam irradiation. (a) The metastable cubic phase consists of a fully occupied Te anionic sublattice, and a cationic sublattice with fractional occupation of 2/3 Sb atoms and 1/3 vacancies. The hexagonal unit cell of the stable phase shows three quintuple-layer (QL) blocks and three vacancy gaps. Vacancy ordering or disordering induced reversible structural transition between the cubic phase and the hexagonal phase could be triggered by either heating or e-beam irradiation. (b) The sketch of e-beam induced vacancy disordering process. The red and orange regions represent irradiation area and phase transition area, respectively. The top circle shows electron localization in cubic Sb_2Te_3 revealed in DFT calculation. The electronic wave functions are rendered with blue isosurfaces with an iso-value of 3×10^{-4} a.u. The Te and Sb atoms, and atomic vacancies, are rendered in green, yellow, and red, respectively. The full localization analysis is shown in Fig. S1

有6个Te原子近邻(CN=6); 而根据空位(层)分布情况, Te原子为完整八面体或缺陷八面体结构(CN=2~6), 所有原子局部成键角度均接近 90° 。此外, 两个晶体相的密度也非常接近, 由立方相晶格常数 a_{cub} 换算而得到的六角相晶格常数为 $a_{\text{hex}}' = 4.33 \text{ \AA}$ 和 $c_{\text{hex}}' = 31.82 \text{ \AA}$ 。两种晶体相模型的主要差别在于 c 方向的晶格常数, 这是由于六角相存在空位层, 而立方相不含有空位层。当六角相的空位层中有原子填充时, 其 c 方向的晶格参数将增大, 两种晶体相晶胞参数将更加接近。

针对立方结构的电子局域化行为, 我们建立了立方相正交超胞模型, 超胞尺寸为 $30.00 \text{ \AA} \times 30.31 \text{ \AA} \times 31.82 \text{ \AA}$, 包含504个Te原子、336个Sb原子以及168个随机分布的空位。利用纯平面波计算得到的价带顶端电子态具有明显的电子局域化行为(图S1), 局域化尺寸约为 1 nm , 与前期混合基矢计算得到的结果一致^[21]。图1(b)展示了立方相 Sb_2Te_3 正交超胞最高占据电子态的局部区域, 其电子波函数(蓝色等值面)聚集在空位(红色球)富集区域。根据前期研究结果, Sb_2Te_3 六角相具有三维拓扑行为的厚度极限是不低于4个QL, 对应

约为 $\sim 4 \text{ nm}$ 。低于此厚度时, 六角相 Sb_2Te_3 上下表面态将产生明显的相互作用。因此, 在诱导体相结构相变形成异相同质结构时, 应保持薄膜表面约为 $3 \sim 4 \text{ nm}$ 的区域六角相结构不变^[25]。由于立方相与六角相之间原子排布与晶体密度的相似性, 相比于异质结构^[13], Sb_2Te_3 两个晶相形成的界面会相对平整, 利于深入探索结构无序与拓扑性质的相互作用与影响。研究表明, TEM中的电子束辐照可引发多种效应, 主要包括热效应、撞击效应、离子化效应等^[48]。利用聚焦电子束, 我们预期可将 Sb_2Te_3 薄膜部分体相逐步从六角相结构调整为立方结构, 而保持薄膜表面边界为六角相不变。如图1(b)所示, TEM能够有效控制聚焦电子束的辐照范围(红色区域), 进而调节局部电子束束流密度, 原位记录 Sb_2Te_3 六角相至立方相的结构相变过程以及空位无序化的演变路径(橙色区域)。

在进行电子束辐照实验前, 我们先对该截面样品进行了形貌与结构表征, 如图2所示。其中图2(a)为样品局部区域的明场像, 可以发现, 在Si衬底上分子束外延生长制备的 Sb_2Te_3 薄膜厚度约为 500 nm , 薄膜上方为Pt

图 2 Sb_2Te_3 合金薄膜初始状态的TEM结构表征. (a) Sb_2Te_3 合金薄膜的明场像TEM表征, 图上方为Pt铂保护层, 下方为Si硅基底, 中间为 Sb_2Te_3 样品区域, 厚度约为500 nm. (b), (c) 样品不同选区的高分辨像与快速傅里叶变换, 标定出晶带轴分别为[0001]和[11 $\bar{2}$ 0]

Figure 2 The TEM images of the initial Sb_2Te_3 thin film. (a) The TEM bright field image of the Sb_2Te_3 thin film. The protective layer of Pt is shown at the top of the image and the Si substrate is shown at the bottom. The middle region shows the ~500-nm thick Sb_2Te_3 thin film. (b), (c) The HRTEM images and the corresponding FFT images of different selected areas, with the zone axis identified as the [0001] direction and [11 $\bar{2}$ 0] direction, respectively

保护层, 用于在FIB提样和减薄过程中降低Ga离子对薄膜的损伤. 截面样品横向长度约为10 μm , 沿电子束入射方向约为80 nm. 图2(a)中的明暗衬度体现了样品为多晶薄膜, 且不同晶粒具有不同的晶体取向. 图2(b), (c)则在较高放大倍数下展示了不同晶体取向晶粒的HRTEM图像与对应的FFT图谱. 图2(b)中的晶体取向为[0001], 其中(11 $\bar{2}$ 0)与(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)晶面的面间距均为0.214 nm, 两个晶面的夹角约为60°, FFT图谱中标定的两个斑点分别指代了(11 $\bar{2}$ 0)和(2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0)晶面. 图2(c)中的晶体取向为[11 $\bar{2}$ 0], 该取向展示了六角相 Sb_2Te_3 的典型层状结构, HRTEM图像显示每5层原子构成1个层块(绿色球指代层块中Te原子位置, 黄色球指代Sb原子位置), 层块间衬度较暗的区域对应空位层(黄色箭头), 其中1个层块与1个空位层沿c轴的整体尺寸为~1.017 nm. 对应FFT图谱中斑点的拉长现象是由于层状超晶格结构导致的. 在上述的形貌结构表征中, 样品观察时间为3~5 min, 拍摄时电子束曝光时间为0.1 s. 在TEM明场像模式下进行观察与拍摄时, 电子束的束斑范围为数微米量级, 对应的电子束束流密度约为 $2.50 \times 10^{22} \text{ e}/(\text{m}^2 \text{ s})$ ($4.00 \times 10^{11} \text{ pA}/\text{cm}^2$). 在HRTEM模式下, 为了减少电子束对样品的影响, 实验中将电子束束斑直径维持在微米量级, 对应的束流密度约为 $7.02 \times 10^{22} \text{ e}/(\text{m}^2 \text{ s})$ ($1.13 \times 10^{12} \text{ pA}/\text{cm}^2$).

在驱动结构相变时, 需要将电子束聚焦以增加其束流密度, 进而在有限时间内积累足够撞击动能

(knock-on energy). 经过200 keV下的多次测试发现, 将电子束聚焦至束斑直径约为120 nm时, 电子束能够对薄膜样品产生明显的影响, 此时对应的束流密度约为 $2.02 \times 10^{24} \text{ e}/(\text{m}^2 \text{ s})$ ($3.24 \times 10^{13} \text{ pA}/\text{cm}^2$). 为了便于观察空位无序化的微观机理, 实验选择了晶体取向为[11 $\bar{2}$ 0]的一个晶粒进行原位辐照实验. 图3(a), (b)分别从较低倍与高倍视野展示了该晶粒中同一区域内在电子束辐照下的结构相变过程. 如图3(a)所示, 该区域在辐照前的HRTEM像显示出条纹状的典型层状结构特征, 衬度较暗的区域为空位层. 辐照45 min时观察到HRTEM图像右下角区域中层块与空位层间的衬度差异减弱. 随辐照进行至75 min时, 图3(a)中白色实线所标示的区域已无法观察到明显的衬度差异, 表明该区域中空位已基本无序分布, 呈现出立方相的结构特征. 后续辐照立方相的区域逐渐扩大, 并形成两个不同的立方相晶粒.

为了探索电子束诱导空位无序化过程中的结构演变细节, 我们利用HRTEM从原子尺度分析了上述相变过程, 并进行了相应的FFT图谱标定, 如图3(b)所示. 辐照前的HRTEM像显示了与图2(c)类似的5层原子层块与空位层共存的结构特征, 空位层的位置如黄色箭头所示, FFT图谱标定确定其为[11 $\bar{2}$ 0]取向. 辐照45 min时, 可以观察到部分空位层已有明显的原子填充. 如图3(b)中红色小球所示, 该区域层块与空位层间的衬度差异减弱, 与图3(a)中观察到的现象一致, 表明原本的有

图3 电子束辐照下 Sb_2Te_3 合金六角相空位无序化过程的原位HRTEM组图。(a) 初始为六角相, 经过75 min辐照后可观察到明显的立方相结构, 且立方相面积随辐照时间的增加而增大。(b) 更高倍数下的局部演化过程。六角相的空位层以黄色箭头表示。经过45 min辐照, 部分空位层出现了明显的原子填充, 以红色圆点为标记。辐照75 min的高分辨像中出现了明显的立方相晶格条纹, 而且快速傅里叶变换中出现了立方相 $(\bar{2}20)$ 与 $(\bar{2}00)$ 的衍射斑。90 min后该辐照区域完全转变为立方相

Figure 3 *In-situ* HRTEM recording of the vacancy disordering process in hexagonal Sb_2Te_3 under e-beam irradiation. (a) The initial phase is pure hexagonal phase. After 75 min irradiation, the cubic phase grains became visible, and they further expanded with irradiation time. (b) HRTEM snapshots at higher magnification. The vacancy layers are indicated by yellow arrows. After 45 min irradiation, parts of the vacancy layers were filled with atoms, as indicated by red dots. After 75 min irradiation, the cubic phase grains appeared, and the diffraction spots of cubic $(\bar{2}20)$ and $(\bar{2}00)$ became visible in the FFT pattern. After 90 min irradiation, this irradiation area turned into the cubic phase fully

序空位层中部分空位已发生迁移, 逐步无序化。FFT图谱中观察到不属于原 $[11\bar{2}0]$ 取向的斑点, 如图3(b)中红色圆圈所示, 经标定为立方相 $[001]$ 晶体取向的 $(\bar{2}20)$ 和 (020) 斑点。辐照进行至75 min时, HRTEM像中的整体衬度已趋于均匀, 大部分空位层已被填充, 图3(b)中用红色小球标示出典型的立方相晶格特征。FFT图谱中原六角相 $[11\bar{2}0]$ 取向的拉长斑点已逐步消失, 并出现了大量立方相 $[001]$ 晶体取向的斑点。持续辐照至90 min, 原六角相中的空位层已完全无序化, 相应的FFT图谱也显示为立方相 $[001]$ 晶体取向的斑点, 表明图3(b)中区域已完成六角相至立方相的结构相变。

我们在样品的不同区域进行了数次电子束辐照实验, 得到类似的实验结果。如图4(a)所示, 观测区域与图2(a)有所不同(整体样品横向长度约为 $10\ \mu\text{m}$), 其中红色与黄色区域为两次聚焦电子束辐照实验区域, 表征使用的电子束斑尺寸与束流密度与图2中所使用的基本一致。图4(a)中未辐照区域保持了六角相结构, 而经过约100 min辐照后, 辐照区域大部分转变为立方相结构。图4(b), (c)为红色与黄色辐照区域中的局部位置。如图4(b)所示, HRTEM图像中心的晶粒为立方相结构

最为典型的晶面取向 $[001]$, 测量其 (020) 与 $(\bar{2}00)$ 晶面间距均为 $0.305\ \text{nm}$, 晶面夹角约为 90° 。FFT图谱中标定了 $(\bar{2}20)$ 、 $(\bar{2}00)$ 和 (020) 晶面对应的斑点, 晶格常数与磁控溅射制备得到的样品吻合^[18]。图4(c)为立方相结构沿 $[111]$ 晶体取向的HRTEM图像, $(\bar{2}20)$ 和 $(\bar{2}02)$ 的晶面间距分别约为 0.221 和 $0.220\ \text{nm}$, 晶面夹角约为 60° , 与辐照前六角相 $[0001]$ 取向的晶面间距和夹角基本保持一致。至此, 我们证实了 Sb_2Te_3 晶体结构亚稳化相变(metastabilization)可由空位的无序化调控所诱发。值得注意的是, 辐照形成的立方相为多晶型, 晶粒尺寸为数纳米至数十纳米。前期研究表明, 立方相锗碲碲二元合金的绝缘特性取决于晶粒内部的安德森局域行为^[19,20], 而晶界的存在会进一步导致电子传输散射, 提高样品的电阻值^[49]。

在原位实验的基础之上, 我们利用DFT对 Sb_2Te_3 两种晶体相中的空位分布与能量之间的关系进行了研究。为统一空位分布在两种晶体相中的定义, 我们将类岩盐结构的立方相模型沿其 $[111]$ 晶向建立与六角相结构特征相似的晶胞, 其中 $[111]$ 晶向作为立方相晶胞的 c 轴, (111) 晶面作为沿 c 轴堆叠的原子层^[20,50]。尽管两种晶体

图4 Sb_2Te_3 合金薄膜辐照后TEM结构表征。(a) 薄膜辐照后的明场像TEM表征, 红色圆圈与黄色圆圈代表两次电子束辐照实验的区域。(b), (c) 红色圆圈与黄色圆圈内的局部高分辨像与相应快速傅里叶变换图, 标定出的立方晶相粒带轴分别为[001]和[111]

Figure 4 TEM characterization of Sb_2Te_3 film after irradiation. (a) The TEM bright field image of the thin film after irradiation. The two e-beam irradiation areas are marked in red and yellow, respectively. (b), (c) The HRTEM images and the corresponding FFT images of local areas inside the red and yellow circle areas. The crystallographic orientations of the two cubic phase grains were identified as [001] and [111], respectively

相的晶胞结构特征相近, 其原子层的堆叠方式并不相同, 六角相为“-abcab-g-cabca-g-bcabg-g-”堆叠(g为空位层), 而立方相为“-abcabc-abcabc-abcabc-”。两种晶体相的计算模型均采用 $3\times 3\times 1$ 的超胞模型, 模型中包含81个Te原子、54个Sb原子以及27个空位。两相的晶胞参数使用各自结构优化后的结果, 即六角相为 $a_{\text{hex}}=b_{\text{hex}}=(4.32\times 3)\text{Å}$ 和 $c_{\text{hex}}=30.07\text{Å}$, 立方相为 $a_{\text{cub}}'=b_{\text{cub}}'=(4.33\times 3)\text{Å}$ 和 $c_{\text{cub}}'=31.82\text{Å}$ 。模型中每个原子层包含9个原子位点, 其中Te原子层满占据, 而其余原子层由Sb原子和空位占据。将空位层记为空原子层, 将模型中周期性排布的3个目标层(每6个原子层为1个目标层)中的空位百分比标记为 I_{vac} , $I_{\text{vac}}=100\%$ 表示全由空位占据, 对应于具有理想空位层的六角相和立方相; $I_{\text{vac}}=33\%$ 则表示由6个Sb原子和3个空位占据, 对应于理想的空位完全随机分布的六角相和立方相。空位的无序化对应于 I_{vac} 从100%降低到33%, 有序化则相反。

对于每个 I_{vac} 值, 两种晶体相超胞各计算了3个不同的模型, 模型中的空位分布均在给定的 I_{vac} 条件下由伪随机数生成器建立, 每个数据点代表3个随机模型能量的平均值, 误差限为3个模型能量的标准差。如图5(a)所示, 随 I_{vac} 值的减小(空位无序化), 两种晶体相的能量均增加, 说明空位无序化将会降低体系的稳定性。对比分析六角相与立方相在不同空位浓度下的能量, 当目标层中的空位浓度高于~70%时, 六角相的结构相对立方相更为稳定。随着空位浓度 I_{vac} 进一步降低, 立方相模

型的能量低于六角相模型, 且该能量差随着空位浓度的降低而进一步增大, 表明空位较为无序时立方相的结构更为稳定。在实际对六角相进行局部相结构调控时, 立方相通常受限于周围的六角相, 会沿空位层垂直方向产生一定压应力, 因此我们也计算了六角相晶胞参数下的立方相能量曲线(图5(a)灰色曲线)。该模型中的空位分布与相同 I_{vac} 值的立方相模型保持一致, 结果表明, 目标层空位浓度 I_{vac} 约为~55%时, 会发生能量趋势的转变。这些数值均略高于文献[51]所报道的 $I_{\text{vac}}<50\%$, 计算差别主要在于采用了不同的范德瓦尔斯修正方法。造成该无序六角相与立方相能量趋势变化的重要因素源自跃迁进入空位层中Sb原子的成键构型。图5(b)列出了不同 I_{vac} 值对应的两种晶体相模型局部结构(完整原子模型见图S2), 其局部成键结构如图5(a)插图所示。立方相中, 空位层内的Sb原子处于近八面体的中心, 其键角为~90°, 均与六角相和立方相结构中体相Sb原子相近。而六角相空位层内的Sb原子局部较为扭曲, 成键角度除~90°外, 还包括~110°。随空位层中原子逐渐填充, 扭曲的八面体构型逐渐增多, 进一步增大体系能量以至逐渐超过对应的立方相结构, 因此诱发堆垛重排, 最终相变为立方相。这与原位实验中观察到的现象吻合。

3 结论

本文通过分子束外延技术在硅基底上制备了厚度

图 5 Sb_2Te_3 合金空位变化的DFT计算. (a) 以六角相稳态结构为基准, 不同空位分布情况下六角相(Hex)、立方相(Cub)与六角相晶胞参数下的立方相(Cub')的能量曲线, 每个数据点对应3个随机模型的平均值. 红色和黑色虚线框中对应六角相与立方相超胞空位层中原子的局部成键构型. (b) 对应的六角相与立方相超胞模型的局部结构, 完整模型见图S2

Figure 5 DFT calculations of Sb_2Te_3 with various configurations of vacancy distribution. (a) The energy trend of the hexagonal phase (Hex), cubic phase (Cub) and cubic phase using hexagonal phase parameter (Cub') with varied configurations of vacancy distribution. The datasets are calculated as energy difference with respect to the perfect hexagonal phase, and each data point was averaged over three random atomic configurations. The bonding configurations of the atoms appeared in the gap region in the hexagonal and cubic supercells are shown in the red and black box, respectively. (b) The local views of the corresponding hexagonal and cubic supercell models. The complete models are shown in Fig. S2

约为500 nm的 Sb_2Te_3 合金六角相薄膜, 利用场发射透射电子显微镜在TEM模式下对薄膜进行了原位电子束辐照实验, 原位观察并记录了空位无序化的转变过程. 结果显示, 六角相中的有序空位层逐步被原子填充, 最终形成了空位随机分布的立方相, 这主要是由电子束的撞击效应诱导的. DFT计算结果表明, 六角相 Sb_2Te_3 随着空位层逐步被Sb原子填充而能量快速上升, 在空位层的空位浓度达到50%~70%的填充浓度时, 对应的立方相结构能量更低, 将引起原子堆垛迁移, 形成立方相 Sb_2Te_3 , 空位层空位浓度引发能量趋势反转的临界值受到环境应力的影响, 沿空位层垂直方向的压应力越小, 堆垛迁移后得到的立方相结构能量越低, 空位层所需填充的原子也越少. 原位TEM与DFT计算均表明, 锗元素的存在并非相变合金中空位迁移的必要条件. 本工

作探索了 Sb_2Te_3 异相同质结构形成的可能性, 证实了异相同质结构界面附近不存在明显的结构间隙以及晶格错配, 有利于防止界面重构和应力等对器件输运特性的影响. 与磁控溅射得到的样品一致, 辐照得到的立方相 Sb_2Te_3 为多晶型, 晶粒尺寸变化幅度较大, 通常为数纳米至数十纳米. 晶界的存在不影响体相的绝缘行为, 但制备时需要注意其与表面完美六角相之间的界面结合. 受制于TEM加速电压电子束对样品的有效穿透深度通常为百纳米级别, 而聚焦诱发相变的束斑尺寸也约为百纳米且辐照时间较长, 整体诱发相变效率太低. 因此, 在实际制备 Sb_2Te_3 异相同质结构的宏观样品时, 应当使用具有更高能量和更大作用范围的高能粒子束轰击, 例如激光束或高能离子束, 从而有望研究其宏观电输运性能, 探索拓扑物理与结构无序——安德森电

子局域化之间的相互作用。而基于该异相同质结构的器件可利用材料的结构无序诱导的载流子局域化，无需额外的栅极电压来中和自发掺杂带来的高浓度载流

子。因此，对材料的本征缺陷容忍度更高，可有效降低器件加工工艺难度，有利于与传统半导体加工工艺兼容。

参考文献

- Wuttig M, Steimer C. Phase change materials: From material science to novel storage devices. *Appl Phys A*, 2007, 87: 411–417
- Zhang W, Mazzarello R, Wuttig M, et al. Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing. *Nat Rev Mater*, 2019, 4: 150–168
- Sebastian A, Le Gallo M, Khaddam-Aljameh R, et al. Memory devices and applications for in-memory computing. *Nat Nanotechnol*, 2020, 15: 529–544
- Zhang Z, Wang Z, Shi T, et al. Memory materials and devices: From concept to application. *InfoMat*, 2020, 2: 261–290
- Song Z T. Phase Change Memory (in Chinese). Beijing: Science Press, 2010 [宋志棠. 相变存储器. 北京: 科学出版社, 2010]
- Miao X S, Li Y, Sun H J, et al. Introduction to Memristor (in Chinese). Beijing: Science Press, 2018 [缪向水, 李伟, 孙华军, 等. 忆阻器导论. 北京: 科学出版社, 2018]
- Liu B, Li K, Liu W, et al. Multi-level phase-change memory with ultralow power consumption and resistance drift. *Sci Bull*, 2021, 66: 2217–2224
- Chen N K, Li X B. Unconventional phase transition of phase-change-memory materials for optical data storage. *Chin Phys B*, 2019, 28: 104202
- Rao F, Ding K, Zhou Y, et al. Reducing the stochasticity of crystal nucleation to enable subnanosecond memory writing. *Science*, 2017, 358: 1423–1427
- Hu S, Liu B, Li Z, et al. Identifying optimal dopants for Sb_2Te_3 phase-change material by high-throughput *ab initio* calculations with experiments. *Comput Mater Sci*, 2019, 165: 51–58
- Qiao C, Guo Y R, Wang S Y, et al. Local structure origin of ultrafast crystallization driven by high-fidelity octahedral clusters in amorphous $\text{Sc}_{0.2}\text{Sb}_2\text{Te}_3$. *Appl Phys Lett*, 2019, 114: 071901
- Wang X P, Li X B, Chen N K, et al. Time-dependent density-functional theory molecular-dynamics study on amorphization of Sc-Sb-Te alloy under optical excitation. *npj Comput Mater*, 2020, 6: 31
- Ding K, Wang J, Zhou Y, et al. Phase-change heterostructure enables ultralow noise and drift for memory operation. *Science*, 2019, 366: 210–215
- Gholipour B. The promise of phase-change materials. *Science*, 2019, 366: 186–187
- Wang X, Wu Y, Zhou Y, et al. Bonding nature and optical contrast of $\text{TiTe}_2/\text{Sb}_2\text{Te}_3$ phase-change heterostructure. *Mater Sci Semicond Process*, 2021, 135: 106080
- Ding K, Chen B, Rao F. Boosting crystallization speed in ultrathin phase-change bridge memory device using Sb_2Te_3 . *Mater Sci Semicond Process*, 2021, 134: 105999
- Wang X P, Li X B, Chen N K, et al. Phase-change-memory process at the limit: A proposal for utilizing monolayer Sb_2Te_3 . *Adv Sci*, 2021, 8: 2004185
- Zheng Y, Xia M, Cheng Y, et al. Direct observation of metastable face-centered cubic Sb_2Te_3 crystal. *Nano Res*, 2016, 9: 3453–3462
- Siegrist T, Jost P, Volker H, et al. Disorder-induced localization in crystalline phase-change materials. *Nat Mater*, 2011, 10: 202–208
- Zhang W, Thiess A, Zalden P, et al. Role of vacancies in metal-insulator transitions of crystalline phase-change materials. *Nat Mater*, 2012, 11: 952–956
- Xu Y, Wang X, Zhang W, et al. Materials screening for disorder-controlled chalcogenide crystals for phase-change memory applications. *Adv Mater*, 2021, 33: 2006221
- Zhang H, Liu C X, Qi X L, et al. Topological insulators in Bi_2Se_3 , Bi_2Te_3 and Sb_2Te_3 with a single Dirac cone on the surface. *Nat Phys*, 2009, 5: 438–442
- Tominaga J, Kolobov A V, Fons P, et al. Ferroelectric order control of the Dirac-semimetal phase in $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ superlattices. *Adv Mater Interfaces*, 2014, 1: 1300027
- Sa B, Zhou J, Sun Z, et al. Topological insulating in $\text{GeTe/Sb}_2\text{Te}_3$ phase-change superlattice. *Phys Rev Lett*, 2012, 109: 096802
- Jiang Y, Wang Y, Chen M, et al. Landau quantization and the thickness limit of topological insulator thin films of Sb_2Te_3 . *Phys Rev Lett*, 2012, 108: 016401
- He K, Wang Y Y, Xue Q K. Topological insulator and the quantum anomalous Hall effect (in Chinese). *Chin Sci Bull*, 2014, 59: 3431–3441 [何珂, 王亚愚, 薛其坤, 等. 拓扑绝缘体与量子反常霍尔效应. 科学通报, 2014, 59: 3431–3441]
- Zhang B, Zhang W, Shen Z, et al. Element-resolved atomic structure imaging of rocksalt $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change material. *Appl Phys Lett*, 2016, 108: 191902

- 28 Bragaglia V, Arciprete F, Zhang W, et al. Metal-insulator transition driven by vacancy ordering in GeSbTe phase change materials. *Sci Rep*, 2016, 6: 23843
- 29 Zhang B, Wang X P, Shen Z J, et al. Vacancy structures and melting behavior in rock-salt GeSbTe. *Sci Rep*, 2016, 6: 25453
- 30 Xu M, Zhang W, Mazzarello R, et al. Disorder control in crystalline GeSb₂Te₄ using high pressure. *Adv Sci*, 2015, 2: 1500117
- 31 Xu K, Miao X, Xu M. The structure of phase-change chalcogenides and their high-pressure behavior. *Phys Status Solidi-Rapid Res Lett*, 2019, 13: 1800506
- 32 Sun Z, Zhou J, Pan Y, et al. Pressure-induced reversible amorphization and an amorphous-amorphous transition in Ge₂Sb₂Te₅ phase-change memory material. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2011, 108: 10410–10414
- 33 Lotnyk A, Bernütz S, Sun X, et al. Real-space imaging of atomic arrangement and vacancy layers ordering in laser crystallised Ge₂Sb₂Te₅ phase change thin films. *Acta Mater*, 2016, 105: 1–8
- 34 Lotnyk A, Dankwort T, Hilmi I, et al. *In situ* observations of the reversible vacancy ordering process in van der Waals-bonded Ge-Sb-Te thin films and GeTe-Sb₂Te₃ superlattices. *Nanoscale*, 2019, 11: 10838–10845
- 35 Jiang T T, Wang X D, Wang J J, et al. *In situ* study of vacancy disordering in crystalline phase-change materials under electron beam irradiation. *Acta Mater*, 2020, 187: 103–111
- 36 Privitera S M S, Mio A M, Smecca E, et al. Structural and electronic transitions in Ge₂Sb₂Te₅ induced by ion irradiation damage. *Phys Rev B*, 2016, 94: 094103
- 37 Jiang T T, Wang J J, Lu L, et al. Progressive amorphization of GeSbTe phase-change material under electron beam irradiation. *APL Mater*, 2019, 7: 081121
- 38 Wang J J, Jiang T T, Tian L, et al. Effects of electron beam irradiation on amorphous GeSbTe film (in Chinese). *Mater China*, 2019, 38: 110–115 [王疆靖, 蒋婷婷, 田琳, 等. 电子束辐照对锗碲碲非晶薄膜影响的研究. *中国材料进展*, 2019, 38: 110–115]
- 39 Li J, Chu R L, Jain J K, et al. Topological Anderson insulator. *Phys Rev Lett*, 2009, 102: 136806
- 40 Guo H M, Rosenberg G, Refael G, et al. Topological Anderson insulator in three dimensions. *Phys Rev Lett*, 2010, 105: 216601
- 41 Liao J, Ou Y, Feng X, et al. Observation of Anderson localization in ultrathin films of three-dimensional topological insulators. *Phys Rev Lett*, 2015, 114: 216601
- 42 Kresse G, Furthmüller J. Efficient iterative schemes for *ab initio* total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Phys Rev B*, 1996, 54: 11169–11186
- 43 Perdew J P, Wang Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Phys Rev B*, 1992, 45: 13244–13249
- 44 Perdew J P, Burke K, Ernzerhof M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys Rev Lett*, 1996, 77: 3865–3868
- 45 Grimme S, Antony J, Ehrlich S, et al. A consistent and accurate *ab initio* parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu. *J Chem Phys*, 2010, 132: 154104
- 46 Anderson T L, Krause H B. Refinement of the Sb₂Te₃ and Sb₂Te₂Se structures and their relationship to nonstoichiometric Sb₂Te_{3-y}Se_y compounds. *Acta Crystall B Struct Sci*, 1974, 30: 1307–1310
- 47 Wang R, Lange F R L, Cecchi S, et al. 2D or not 2D: Strain tuning in weakly coupled heterostructures. *Adv Funct Mater*, 2018, 28: 1705901
- 48 Egerton R F, Li P, Malac M. Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron*, 2004, 35: 399–409
- 49 Dück M M, Schäfer T, Jakobs S, et al. Disorder control in crystalline GeSb₂Te₄ and its impact on characteristic length scales. *Phys Status Solidi-Rapid Res Lett*, 2019, 13: 1800578
- 50 Zhou J, Sun Z, Pan Y, et al. Vacancy or not: An insight on the intrinsic vacancies in rocksalt-structured GeSbTe alloys from *ab initio* calculations. *EPL*, 2011, 95: 27002
- 51 Li K, Peng L, Zhu L, et al. Vacancy-mediated electronic localization and phase transition in cubic Sb₂Te₃. *Mater Sci Semicond Proc*, 2021, 135: 106052

补充材料

图S1 立方相Sb₂Te₃晶体的电子结构

图S2 Sb₂Te₃超胞模型

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.

Summary for “锑碲合金 Sb_2Te_3 的异相同质结构设计”

Designing Sb_2Te_3 heterophase homostructure

Xiaozhe Wang, Hangming Zhang, Xudong Wang, Jiangjing Wang, En Ma & Wei Zhang*

Center for Alloy Innovation and Design, State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China

* Corresponding author, E-mail: wzhang0@mail.xjtu.edu.cn

Antimony sesqu telluride (Sb_2Te_3) is the most important hosting material for the development of high-performance phase-change memory and brain-like computing technology. This material has two crystalline phases, namely, the metastable cubic rock-salt structure with 1/6 atomic sites taken by randomly distributed vacancies, and the stable rhombohedral phase with layered structures and vacant gaps in hexagonal stacking. The former is an Anderson insulator (AI) and serves as the key ingredient for memory applications, while the latter is a prototypical topological insulator (TI).

In this work, we propose a new heterophase homostructure concept for Sb_2Te_3 , which in principle could utilize both the topologically protected surface state of the rhombohedral phase and the Anderson localization features of the cubic phase in the bulk interior to achieve ultralow-loss electron transport. To sustain the topological surface state, the edges of the device should be kept in rhombohedral phase with the thickness larger than ~ 4 nm. The bulk interior of the sample should be transformed into cubic phase with strong electron localization. According to our density functional theory (DFT) results, the layered atomic building blocks for the two phases are quite similar, though their stacking sequence and degree of structural disorder are different. Thanks to the similar structure and mass density of the two phases, lattice mismatch is not expected to be present at the interface of the heterophase homostructure, superior to heterostructures made of different materials.

To lend support to this heterophase homostructure concept, we have prepared a ~ 500 nm thick rhombohedral Sb_2Te_3 thin film on a silicon substrate via molecular beam epitaxy (MBE) and made an attempt to induce the phase transition in its bulk interior. A cross-sectional specimen for transmission electron microscopy (TEM) experiments was prepared by a dual beam focused ion beam (FIB) system. The TEM specimen along the electron beam direction was ~ 80 nm. For standard TEM observation in short time, the damage brought by electron beam is very limited. However, when the electron beam was focused in an exposure area of ~ 120 nm or below inside an electron microscope with a fixed accelerating voltage of 200 keV, visible structural changes in the Sb_2Te_3 specimen were observed. A gradual structural transition from the stable rhombohedral phase to the metastable cubic phase was observed under extensive electron beam irradiation over 90 min. The *in situ* high-resolution TEM experiments revealed a clear vacancy disordering induced metastabilization process in the Sb_2Te_3 specimen, where Sb atoms from the atomic stacks diffused into the vacant gap layers in Sb_2Te_3 and eventually triggered a structural change from rhombohedral to cubic Sb_2Te_3 .

Our DFT calculations corroborated this picture, which showed a systematic increase in total energy as the vacant gap was gradually filled in rhombohedral Sb_2Te_3 . The bonding environment of the Sb atoms in the gap for the two phases is entirely different. For the cubic phase, the Sb atoms in the gap are located as the center of octahedral structures with the bond angle of $\sim 90^\circ$, which is consistent with the Sb atoms in the original rhombohedral and cubic phase. In stark contrast, the Sb atoms in the gap layers of rhombohedral phase are in a distorted bonding environment with bond angles of both $\sim 110^\circ$ and $\sim 90^\circ$, leading to a large energy penalty for the rhombohedral phase. When the concentration of vacancies in the target layers reached 50%–70%, a change in stacking sequence from rhombohedral to cubic stacking was triggered. The critical vacancy concentration was mainly affected by the degree of compressive strain perpendicular to the target layers.

In summary, we have discussed the design concept of a Sb_2Te_3 based heterophase homostructure and demonstrated that this structure could be free of lattice mismatch via *in situ* TEM experiments and DFT calculations. Finally, we provided some guidelines for practical synthesis of Sb_2Te_3 heterophase homostructure samples to explore the interaction between topological physics and Anderson localization of electrons, and to fabricate potential electronic devices of ultra-low power consumption.

phase-change materials, topological insulator, Sb_2Te_3 , *in situ* TEM, vacancy disordering, heterophase homostructure

doi: [10.1360/TB-2022-0027](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0027)