Письма в ЖЭТФ, том 113, вып. 10, с. 683 – 688

Спектр оптических фононов монокристалла $Ge_2Sb_2Te_5$

А. Б. Талочкин[+1)], *К. А. Кох*[*×], *О. Е. Терещенко*[+×]

[+]*Институт физики полупроводников им. А. В. Ржанова Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[*]*Институт геологии и минералогии им. В. С. Соболева Сибирского отделения РАН, 630090 Новосибирск, Россия*

[×]*Новосибирский государственный университет, 630090 Новосибирск, Россия*

Поступила в редакцию 14 апреля 2021 г.
После переработки 20 апреля 2021 г.
Принята к публикации 20 апреля 2021 г.

Впервые исследованы спектры комбинационного рассеяния света на оптических фононах монокристалла $Ge_2Sb_2Te_5$, полученного методом Бриджмена. При другом способе получения этого соединения, связанном с отжигом аморфного состояния и использованном в многочисленных исследованиях ранее, происходит образование различных дефектов, которые кардинально влияют на спектр оптических фононов. Это приводит к неопределенности в идентификации наблюдаемых фононных спектров. Поэтому использование объемного монокристалла $Ge_2Sb_2Te_5$ позволило исключить влияние решеточных дефектов и выявить новые особенности фононного спектра, связанные со структурой решетки. В спектрах наблюдались широкие особенности, типичные для аморфного состояния материала, а также узкие фононные линии кристаллического состояния. Показано, что первая компонента связана с разупорядоченностью, возникающей из-за перемешивания атомов Ge и Sb в соответствующих слоях решетки. Кроме того, существуют оптические фононы, частоты которых не зависят от этого перемешивания в силу специфики их нормальных координат. Эти моды проявляются в спектрах в виде узких интенсивных линий.

DOI: 10.31857/S1234567821100086

Введение. Халькогениды с фазовым переходом из аморфного состояния в кристаллическое и обратно, как, к примеру, псевдо-бинарный раствор GeTe-Sb_2Te_3, используются уже более 30 лет в носителях памяти (DVD-RAM, RW) [1]. Среди исследованных материалов данного класса соединение $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) имеет наилучшие параметры по скорости записи и фазовой стабильности, а также является кандидатом для создания энергонезависимых элементов памяти, управляемыми как светом, так и электрическими импульсами [2, 3]. Изначально полученная пленка аморфного GST (a-GST) при нагревании до температуры $\sim 160\,^\circ$C переходит в кристаллическое состояние с кубической решеткой (типа NaCl) (c-GST). При нагреве до $\sim 250\,^\circ$C происходит фазовый переход в гексагональное состояние (h-GST), которое при быстром охлаждении превращается обратно в a-GST. Эти три фазовые состояния GST значительно отличаются удельным сопротивлением, а также значением оптических параметров. Это позволяет записывать, хранить, считывать и перезаписывать информацию, используя электрические импульсы или лазерный свет [4, 5].

Оптимизация рабочих параметров элементов памяти требует знания структурных особенностей GST и механизмов наблюдаемых фазовых переходов, изучению которых посвящено значительное число работ за последние 15 лет (например, [6–10]). Для изучения структуры GST использовалась электронная микроскопия (ЭМ) [11–13], а также дифракция и поглощение рентгеновских лучей [6, 14]. Из-за сложности GST однозначные выводы о его структуре не всегда удавалось получить данными методами. Так, предложены три модели решетки h-GST, объясняющие данные ЭМ и отличающиеся последовательностью чередования слоев в элементарной ячейке (ЭЯ) кристалла. Модель Петрова [11] дает последовательность **A**: Te-Sb-Te-Ge-Te-Ge-Te-Sb-Te. Согласно Kooi [12], реализуется другая очередность атомных слоев **B**: Te-Ge-Te-Sb-Te-Sb-Te-Ge-Te, в которой слои Ge и Sb меняются местами. Matsunaga [14] предположил, что в каждом слое Ge и Sb эти атомы перемешаны случайным образом. Недавно Zhu [13] показал, используя новейшие достижения ЭМ, что перемешивание атомов Ge и Sb в соответствующих слоях реально существует. Кроме того, установлен механизм фазового перехода (c-GST)–(h-GST) и определен состав Ge : Sb раствора в разных слоя [13].

[1)]e-mail: tal@isp.nsc.ru

Кроме чисто структурных исследований, в GST изучались спектры комбинационного рассеяния света (КРС) на оптических фононах (например, [6, 15–20]) для определения колебательных состояний решетки и их связи со структурой кристалла. Спектры КРС, полученные в основном в пленках, кристаллическое состояние которых достигалось с помощью отжига аморфного состояния, обнаруживают необычное поведение. Так, полуширина фононных линий кристалла обычно составляет несколько см^{-1}, в то время как для аморфного материала эта величина примерно на порядок больше (несколько десятков см^{-1}). В пленках a- и c-GST этот параметр спектров не различается и составляет $\sim 50\,\text{см}^{-1}$. Теоретический анализ описывает это поведение наличием дефектов кристалла [21, 22], которые возникают из-за неоднородности кристаллизации в процессе отжига аморфной фазы [23]. Согласно расчетам [21], решеточные искажения приводят к значительному росту интенсивности КРС на фононах, локализованных вблизи них. Как следствие, широкие и интенсивные полосы дефектных областей маскируют узкие фононные линии упорядоченного кристалла, которые наблюдались в спектрах КРС в редких случаях и их природа неясна [24–27]. Это влияние дефектов можно устранить при использовании объемного монокристаллического h-GST, однако, таких исследований ранее не проводилось. В результате, спектр оптических фононов h-GST и его модификация при фазовых переходах до сих пор остается не выясненным.

Интерес к изучению объемного GST возник недавно в связи с топологическими свойствами его электронного спектра, предсказанными теоретически [28] и подтвержденными экспериментально [29]. Для наблюдения этих явлений необходимо макроскопическое совершенство решетки, которое достигается в монокристалле. В связи с этим актуальным представляется изучение его фононного спектра.

В данной работе исследованы спектры КРС на оптических фононах объемного монокристалла h-GST. Это позволило исключить влияние решеточных дефектов и выявить необычные особенности фононного спектра h-GST, связанные с его структурой. В спектрах наблюдались широкие линии, как и в a- и c-GST. В нашем случае их форма определяется неоднородным уширением, связанным с перемешиванием атомов Ge и Sb в соответствующих слоях. Кроме того, наблюдались две узкие линии ($54.8\,\text{см}^{-1}$ и $178\,\text{см}^{-1}$), типичные для упорядоченного кристалла. Показано, что эти линии соответствуют колебательным модам, на частоты которых Ge-Sb перемешивание не оказывает существенного влияния. В результате, для этих типов колебаний GST представляет собой упорядоченный кристалл. Для остальных оптических мод h-GST разупорядочен из-за Ge-Sb перемешивания и его спектр КРС подобен спектру аморфного материала.

Условия экспериментов. Исследованные монокристаллы h-GST были получены с помощью модифицированного метода Бриджмена. Из выращенного слитка вырезались пластины с поверхностью, перпендикулярной гексагональной оси c. Перед измерениями поверхность образца готовилась с помощью механического отщепления верхнего слоя толщиной ~ 100 нм. Как показали измерения спектров КРС и анализ поверхностного атомного слоя, проведенный с помощью туннельного микроскопа, состояние поверхности GST, находящейся в контакте с атмосферой, не изменялось в течение часа.

Спектры КРС возбуждались лазерной линией с длиной волны $\lambda = 488$ нм при $T = 300$ К и регистрировались с помощью спектрометра ДФС-52, оснащенного ФЭУ в режиме счета фотонов. Луч лазера мощностью ~ 100 мВт фокусировался на поверхность образца в пятно с размерами 0.1×0.4 мм. Использованная плотность мощности лазерного излучения, как показали измерения температуры в области возбуждения образца по отношению интенсивностей стоксовой компоненты фононной линий к антистоксовой, приводит к незначительному перегреву кристалла (не более, чем на $40 \pm 20\,^{\circ}$C). Световое пятно двигалось по поверхности образца для выбора наиболее структурно совершенной области с минимальным уровнем упруго рассеянного света. Вектор поляризации возбуждающего и рассеянного света лежал в плоскости (a, b), перпендикулярной гексагональной оси c. Разрешение спектрометра составляло $2\,\text{см}^{-1}$.

Частоты оптических фононов GST расположены в низкочастотной области (0–$200\,\text{см}^{-1}$), в которой проявляются слабые линии рассеяния на вращательных колебаниях молекул воздуха, находящихся вблизи освещаемой поверхности образца. На рисунке 1b приведен спектр воздуха, полученный без образца. Он вычитался из спектра КРС образца для устранения этих паразитных линий. Результирующий спектр приведен на рис. 1a. Из рисунка 1 можно видеть, что эта процедура существенно не влияет на вид спектра образца.

Результаты и обсуждение. На рисунке 1a приведен спектр КРС на оптических фононах монокристалла h-GST, измеренный при $T = 300$ К в гео-

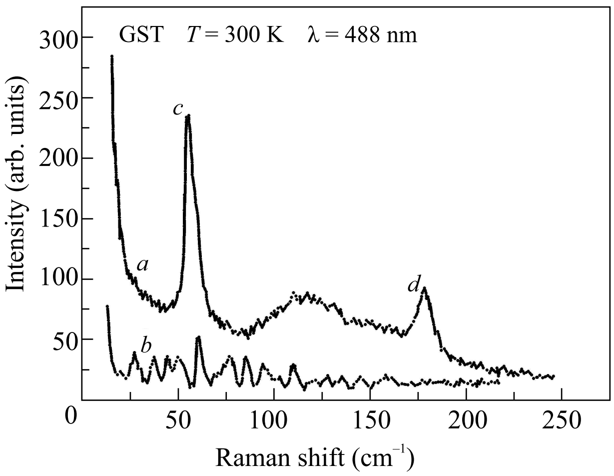

Рис. 1. (*a*) – спектр КРС на оптических фононах монокристалла *h*-GST после вычитания линий рассеяния на вращательных колебаниях молекул воздуха (*b*)

метрии обратного рассеяния от поверхности образца перпендикулярной гексагональной оси *c*. Спектр состоит из широкой особенности в диапазоне 75–200 см$^{-1}$ и двух узких линий на частотах 54.8 см$^{-1}$ (*c*) и 178 см$^{-1}$ (*d*). Первая компонента явно выделена на рис. 2 исключением этих двух линий, поло-

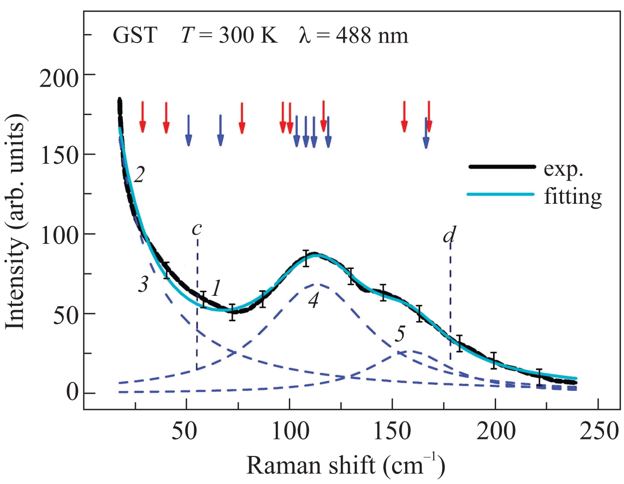

Рис. 2. (Цветной онлайн) Протяженная компонента спектра КРС *h*-GST (рис. 1(*a*)), полученная вычитанием линий (*c*) и (*d*). Кривая *1* – экспериментальная зависимость, кривая *2* – ее аппроксимация суммой трех лоренцевских контуров *3*, *4* и *5*. Стрелками обозначены частоты оптических фононов *h*-GST (**A**), полученные в [22]

жения которых показаны на рис. 2 вертикальными линиями *c* и *d*. Полученная таким образом экспериментальная зависимость показана на рис. 2 кривой *1*. Ее аппроксимация суммой трех лоренцевских контуров (кривые *3*, *4* и *5*), показанных на рис. 2 штриховыми линиями, обозначена на рис. 2 кривой *2*. Контур *3* с максимумом при нулевой частоте соответствует упруго рассеянному лазерному свету в спектрометре. Два широких пика (кривые *4* и *5* на рис. 2) с частотами 110 и 160 см$^{-1}$, имеющие полуширину 60 и 50 см$^{-1}$, соответственно, связаны со спектром оптических фононов GST. Из рисунка 2 видно, что данное разложение хорошо описывает экспериментальную зависимость. В результате, наблюдаемый спектр КРС монокристаллического *h*-GST содержит две узкие фононные линии (рис. 1, *c* и *d*) и две широкие полосы (рис. 2, *4* и *5*). Последние полосы значительно большей интенсивности наблюдались ранее в спектрах КРС пленок *a*- , *c*- и *h*-GST, полученных отжигом аморфного состояния [6, 15–20].

Рассмотрим структуру *h*-GST, которая определяет спектр оптических фононов. Согласно модели Петрова [11], это соединение содержит одну формульную единицу $Ge_2Sb_2Te_5$ в элементарной ячейке (ЭЯ). Фрагмент решетки, состоящий из 9 атомных плоскостей, приведен на рис. 3а, где показано

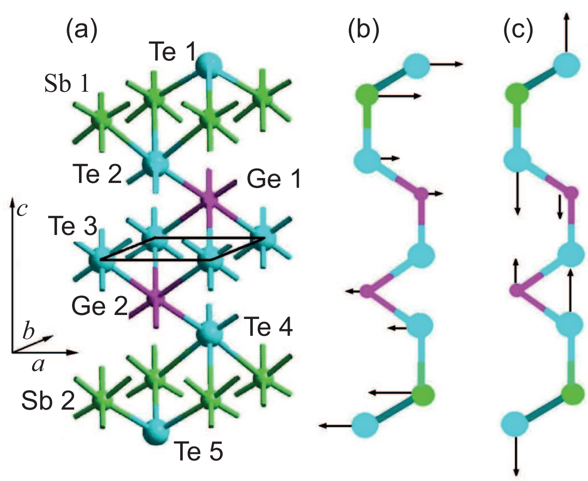

Рис. 3. (Цветной онлайн) (a) – Фрагмент кристаллической решетки *h*-GST (A). (b) и (c) – Схема элементарной ячейки *h*-GST (A) с нормальными координатами двух фононных мод, полученными в [22]

направление гексагональной оси *c* и векторы элементарных трансляций в перпендикулярной плоскости *a* и *b*. В отличие от *a*- и *c*-GST гексагональная фаза является слоистым кристаллом. Каждый слой, состоящий из девяти атомных плоскостей (рис. 3а), связан с соседними слабыми силами ван-дер-Ваальса, что допускает их механическое отщепление. На рисунка 3b, c показана ЭЯ из $N = 9$ атомов, образующих последовательность **A**: Te-Sb-Te-Ge-Te-Ge-Te-Sb-Te.

Эта решетка имеет $3N - 3 = 24$ оптических фонона при $k = 0$, которые классифицируются по неприводимым представлениям точечной группы D_{3d}, как $\Gamma = 4\ (A_{1g} + E_g + E_u + A_{2u})$. Символ A относится к невырожденным модам (атомные смещения вдоль оси c), а E означает двукратно вырожденные моды (атомные смещения в плоскости (ab)). Симметричные фононы (индекс g) активны в спектрах КРС, а антисимметричные (индекс u) активны только в ИК поглощении и запрещены в КРС. Значения частот оптических фононов, вычисленные для h-GST (**A**) в работе [22], показаны стрелками на рис. 2. Верхние стрелки на рис. 2 обозначают частоты симметричных фононов, а нижние – антисимметричных. В результате, для h-GST (**A**) в КРС спектрах должны наблюдаться восемь отдельных линий оптических фононов, что, как видно из рис. 2, не согласуется с экспериментом.

Позднее появилась модель Kooi [12], которая предсказывает последовательность **B**: Te-Ge-Te-Sb-Te-Sb-Te-Ge-Te, в которой по сравнению с **A** атомы Ge и Sb меняются местами. Частоты оптических фононов для последовательности **B** были также вычислены в работе [22]. Изменение их частот по сравнению с последовательностью **A** может достигать $\sim 40\,\text{см}^{-1}$. Это означает, что вариация порядка атомов Ge и Sb в ЭЯ может изменять дискретный спектр фононов в широком диапазоне частот.

Вслед за рассмотренными моделями структуры ЭЯ h-GST Matsunaga [14] показал, что в каждом слое Ge и Sb (см. рис. 3) эти атомы перемешаны случайным образом, т.е. реализуется последовательность **C**: Te-(Ge/Sb)-Te-(Ge/Sb)-Te-(Ge/Sb)-Te-(Ge/Sb)-Te, где (Ge/Sb) означает перемешивание атомов Ge и Sb в соответствующем слое. Недавно Zhu [13] подтвердил этот вывод. Кроме того, определено значение состава Ge_xSb_{1-x} раствора $x \approx 0.15$, которое для крайних слоев ЭЯ значительно отличается от $x \approx 0.5$ в случае случайного перемешиванием компонент. В результате, h-GST в своей структуре проявляет двойственность. С одной стороны, положения атомов в решетке подобно случаю идеально упорядоченного кристалла, с другой – перемешивание компонент в Ge и Sb слоях создает разупорядоченность, которая вызывает формальное нарушение как трансляционной симметрии, так и симметрии ЭЯ.

Результаты теоретического расчета фононного спектра, проведенные для h-GST с **A** и **B** типами ЭЯ [22], не согласуются с экспериментом, как и следовало ожидать из-за влияния Ge/Sb перемешивания. Ее учет был проведен методом молекулярной динамики, когда вычисляются частоты оптических фононов большого атомного кластера [21, 22]. Для кластеров из 18 и 270 атомов расчеты фононных спектров проведены в работах [21, 22]. Результаты этого теоретического анализа хорошо описывают две широкие полосы (110 и $160\,\text{см}^{-1}$, рис. 2), наблюдаемые в спектрах КРС пленок a-, c- и h-GST, полученных в многочисленных экспериментах с помощью отжига a-GST [6, 15–20]. Поскольку число фононных мод увеличивается с размером кластера, при большой их плотности линии КРС отдельных мод перекрываются, сливаясь в непрерывный широкий спектр. Кроме того, для такого типа пленок, существенную роль играет влияние дефектов, присущих как аморфной фазе, так и возникающих в c- и h-GST из-за неоднородности кристаллизации. Как показали расчеты [21], решеточные искажения уширяют фононный спектр и вызывают значительное усиление интенсивности КРС на фононах в дефектных областях. В результате, интенсивные широкие фононные линии дефектных областей маскируют узкие линии регулярного кристалла, которые наблюдались экспериментально в редких случаях [24–26]. Поэтому использование нами монокристаллического h-GST позволяет исключить влияние структурных дефектов на его спектр оптических фононов.

Рассмотрим природу широких фононных полос, наблюдаемых в спектрах КРС h-GST (рис. 2, контуры *4* и *5*), в рамках модели упорядоченного кристалла (рис. 3). Поскольку решеточные искажения, связанные с дефектами, в нашем случае отсутствуют, разупорядоченность в Ge и Sb слоях превращает набор дискретных частот (рис. 2, стрелки) в широкий непрерывный спектр низкой интенсивности (рис. 2, полосы *4* и *5*). Легко видеть, что из-за Ge/Sb перемешивания, кроме последовательности **A**, возможны еще 9 вариантов сочетаний атомов Ge и Sb в ЭЯ. Каждая из них имеет свой набор оптических фононов, частоты которых согласно вычислениям [22] могут значительно (на несколько десятков см^{-1}) отличаться друг от друга. Отсюда, плотность фононных состояний по сравнению с регулярным кристаллом размывается в широком частотном диапазоне, а интенсивность КРС падает примерно на порядок. Это известный случай неоднородного уширения, когда разные области кристалла имеют различные спектры оптических фононов, которые, накладываясь друг на друга, дают результирующий непрерывный широкий спектр. Из рисунка 2 (стрелки) видно, что набор фононных частот последовательности **A** можно условно разделить на две части: низкочастотную и высокочастотную, которые при расщеплении каждой частоты на девять компонент и формируют две наблюдаемые широких полосы (рис. 2, полосы *4* и *5*). Кроме того, антисимметричные фононы (нижний ряд стрелок на рис. 2) также становятся активны в КРС, поскольку для шести конфигураций ЭЯ центр инверсии исчезает. Таким образом, наблюдаемые широкие линии спектра КРС h-GST объясняются Ge/Sb перемешиванием.

Как видно из рис. 1a, наряду с широкими особенностями в спектре КРС наблюдаются две узкие линии на частотах 54.8 см^{-1} (пик c) и 178 см^{-1} (пик d) с полушириной 7 и 8 см^{-1} соответственно. Эти значения типичны для естественной полуширины фононной линии, определяемой временем жизни фонона. Подобные линии наблюдались ранее в спектрах КРС образцов h-GST, полученных отжигом a-GST [24–26]. В нашем случае их интенсивность по сравнению с широкой компонентой значительно выше. Появление таких фононных мод в разупорядоченной решетке с фононным спектром аморфного материала является, на первый взгляд, необычным явлением, которое не возникает в теоретических расчетах [21, 22]. С другой стороны, перемешивание Ge и Sb происходит в определенных слоях (рис. 3), а атомы Te находятся в положениях регулярного кристалла. В результате, структура решетки кардинально отличается от аморфного случая отсутствием дефектов и решеточных искажений, что должно проявляться в фононном спектре. В самом деле, расчеты фононных частот **A** и **B** последовательностей ЭЯ показали, что частоты пяти фононных мод отличаются для них несущественно (не более, чем на полуширину фононной линии) или равны [22]. Можно предположить, что существуют моды, для которых это условие выполняется для большинства возможных конфигураций ЭЯ в случае перемешивания компонент. Тогда, для этих фононов решетка будет представлять упорядоченный кристалл и они должны проявляться в спектре КРС в виде узких линий, неподверженных неоднородному уширению, в отличие от остальных фононных мод.

Строгий подход к определению типов оптических фононов, частоты которых не чувствительны к Ge/Sb перемешиванию, требует теоретических расчетов, таких, как в работе [22], но с учетом экспериментальных значений реперных фононных частот, которые ранее были неизвестны. Поэтому это явление выпало из теоретического анализа [21, 22]. В то же время, были получены и приведены в работе [22] нормальные координаты для некоторых фононов ЭЯ **A** типа. На схеме ЭЯ h-GST (**A**) (рис. 3b, c) стрелками обозначены амплитуды и направления смещения атомов из положения равновесия для двух фононных мод [22]. Для первого колебания (рис. 3b) две группы по 4 атома двигаются как целое относительно неподвижного центра масс (слой атомов Te 3) и его частоту можно представить как $\omega_0 = (\gamma/M)^{1/2}$, где M – суммарная масса четырех атомов, а γ – силовая постоянная Ge-Te (Sb-Te) связи. Можно найти, что максимальное изменение частоты, связанное с заменой двух атомов Sb на атомы Ge составляет $\Delta\omega_0 = (\omega_0/2) \times (\Delta M/M)$, где ΔM – изменение массы. Для $\omega_0 = 50\,\text{см}^{-1}$ $\Delta\omega_0 \approx 5\,\text{см}^{-1}$, что не превышает наблюдаемую полуширину фононной линии (рис. 1a). В результате, частота данной моды практически не зависит от Ge-Sb перемешивания. Для высокочастотной фононной моды, показанной на рис. 3c, два атома Sb неподвижны, а амплитуда колебаний атомов Ge мала. Поэтому частота этой моды определяется в основном движением атомов Te. В результате, данное колебание может так же слабо зависеть от расположения атомов Ge и Sb в ЭЯ. Таким образом, в спектре частот оптических фононов h-GST могут существовать моды, частоты которых не зависят от разупорядоченности в слоях Ge и Sb. Следовательно, для них h-GST представляет собой упорядоченный кристалл, и эти моды наблюдаются в спектре КРС в виде узких и интенсивных линий (рис. 1a).

Отметим, что подобное поведение недавно наблюдалось также для слоистого кристалла $BiSbTeSe_2$ [30], в котором существует Bi/Sb и Te/Se перемешивание. Так, из восьми наблюдаемых в спектрах КРС фононных мод две линии на частотах 69 и 185.2 см^{-1} имеют малую полуширину линии 7.6 и 10 см^{-1}, соответственно, и высокую интенсивность рассеяния. Остальные фононные линии уширены до значения 15–40 см^{-1}. Поскольку плотность фононных мод меньше, чем в нашем случае, все они проявляются в виде отдельных пиков [30]. Таким образом, в кристалле $BiSbTeSe_2$, содержащем разупорядоченность, также существуют фононные моды, на частоты которых она практически не влияет.

Заключение. Исследованы спектры КРС на оптических фононах монокристаллического h-GST. В спектрах наблюдались две компоненты, связанные со структурными особенностями решетки кристалла. Показано, что широкие полосы, совпадающие со спектром аморфного GST, обусловлены перемешиванием атомов Ge и Sb в соответствующих слоях решетки. Низкая интенсивность полос обусловлена отсутствием структурных дефектов, присущих аморфному состоянию. Установлено, что узкие линии КРС спектра соответствуют оптическим фононам, частоты которых не зависят от разупорядоченности компонент в слоях Ge и Sb. Это свойство наблюдаемых фононов определяется спецификой их нормальных координат, для которых частота определяется в основном движением атомов Te, а от расположения атомов Ge и Sb она почти не зависит.

1. *Phase-Change Materials: Science and Applications*, ed. by S. Raoux and M. Wuttig, Springer Science & Business Media (2009).
2. T. Ohta and S.R. Ovshinsky, in *Photo-induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, ed. by A. V. Kolobov, Wiley-VCH, Berlin (2003).
3. R.E. Simpson, M. Krbal, P. Fons, A.V. Kolobov, J. Tominaga, T. Uruga, and H. Tanida, Nano Lett. **10**, 414 (2010).
4. S.R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett. **21**, 1450 (1991).
5. M. Wuttig and C. Steimer, Appl. Phys. A **87**, 411 (2007).
6. A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominaga, and T. Uruga, Nat. Mater. **3**, 703 (2004).
7. J. Akola and R.O. Jones, Phys. Rev. B **76**, 235201 (2007).
8. A.V. Kolobov, J. Haines, A. Pradel, M. Ribes, P. Fons, J. Tominaga, Y. Katayama, T. Hammouda, and T. Uruga, Phys. Rev. Lett. **97**, 035701 (2006).
9. T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Y. Kubota, Y. Tabata, and M. Takata, Inorg. Chem. **45**, 2235 (2006).
10. G.W. Burr, M.J. Breitwisch, M. Franceschini, and D. Garetto, J. Vac. Sci. Technol. **28**, 223 (2010).
11. I. I. Petrov, R. M. Imamov, and Z. G. Pinsker, Sov. Phys. Crystallogr. **13**, 339 (1968).
12. B. J. Kooi and J. Th. De Hosson, J. Appl. Phys. **92**, 3584 (2002).
13. M. Zhu, K. Ren, L. Liu, S. Liu, X. Miao, M. Xu, and Z. Song, Phys. Rev. Mater. **3**, 033603 (2019).
14. T. Matsunaga, N. Yamadab, and Y. Kubotac, Acta Crystallogr. B **60**, 685 (2004).
15. A. M. Mio, S. M. S. Privitera, V. Bragaglia, F. Arciprete, S. Cecchi, G. Litrico, C. Persch, R. Calarco, and E. Rimini, Sci. Rep. **7**, 2616 (2017).
16. P. Nemec, A. Moreac, V. Nazabal, M. Pavlišta, J. Prikřyl, and M. Frumar, J. Appl. Phys. **106**, 103509 (2009).
17. K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, A.V. Kolobovc, P. Fonsd, and J. Tominaga, J. Phys. Chem. Solids **68**, 1074 (2007).
18. H. Satoh, K. Sugawara, and K. Tanaka, J. Appl. Phys. **99**, 024306 (2006).
19. L. Zheng, X. Zhu, L. Zhai, Y. Hu, H. Zou, B. Liu, M. Pei, and Z. Song, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **77**, 30102 (2017).
20. С. А. Яковлев, А. В. Анкудинов, Ю. В. Воробьев, М. М. Воронов, С. А. Козюхин, Б. Т. Мелех, А. Б. Певцов, ФТП **52**, 664 (2018).
21. G. C. Sosso, S. Caravati, R. Mazzarello, and M. Bernasconi, Phys. Rev. B **83**, 134201 (2011).
22. G. C. Sosso, S. Caravati1, C. Gatti, S. Assoni, and M. Bernasconi, J. Phys.: Cond. Mat. **21**, 245401 (2009).
23. M. Behrens, A. Lotnyk, H. Bryja, J. W. Gerlach, and B. Rauschenbach, Materials **13**, 2082 (2020).
24. H.-K. Ji, H. Tong, H. Qian, Y.-J. Hui, N. Liu, P. Yan, and X.-S. Miao, Sci. Rep. **6**, 39206 (2016).
25. L. Zheng, X. Zhu, L. Zhai, Y. Hu, H. Zou, B. Liu, M. Pei, and Z. Song, Eur. Phys. J. Appl. Phys. **77**, 30102 (2017).
26. J. Xu, C. Qi, L. Chen, L. Zheng, and Q. Xie, AIP Adv. **8**, 055006 (2018).
27. J. Kellner, G. Bihlmayer, M. Liebmann, S. Otto et al. (Collaboration), Comm. Phys. **1**, 5 (2018).
28. M. Nurmamat, K. Okamoto, S.Y. Zhu et al. (Collaboration), ACS Nano. **14**, 9059 (2020).
29. R. German, E. V. Komleva, P. Stein, V. G. Mazurenko, Z. Wang, S. V. Streltsov, Y. Ando, and P. H. M. van Loosdrecht, Phys. Rev. Mat. **3**, 054204 (2019).