

05.3

Локальная структура аморфных и кристаллических пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ © А.В. Марченко¹, Е.И. Теруков^{2,3}, Ф.С. Насрединов⁴, П.П. Серегин^{1,¶}¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН, Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: ppseregin@mail.ru

Поступило в Редакцию 17 марта 2020 г.

В окончательной редакции 17 марта 2020 г.

Принято к публикации 30 июня 2020 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te показано, что локальная структура атомов германия изменяется в процессе кристаллизации аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (тетраэдрическая симметрия меняется на октаэдрическую), тогда как окружение атомов сурьмы и теллура не изменяется, причем для атомов сурьмы оно близко к таковому в соединении Sb_2Te_3 .

Ключевые слова: фазовая память, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, мессбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2020.19.50038.18288

Современная технология фазовой памяти базируется в основном на использовании пленок соединений типа $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, кристаллические и аморфные состояния которого характеризуются значительным оптическим контрастом, что позволяет использовать эти материалы для изготовления перезаписываемых оптических дисков. Считается, что указанные свойства пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ объясняются особенностями структуры аморфных и кристаллических фаз. В частности, авторы работы [1] предложили одну из возможных моделей, объясняющих механизм быстрого обратимого перехода из кристаллического в аморфное состояние для пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. В основе этой модели лежит предположение, что обсуждаемый переход сопровождается изменением координационного состояния атомов германия, локальное окружение атомов теллура и сурьмы при этом не изменяется. Очевидно, что это утверждение требует независимого экспериментального подтверждения.

Один из эффективных методов исследования локальных структурных перестроений в твердых телах при их аморфизации — мессбауэровская спектроскопия, которая позволяет однозначно идентифицировать изменения валентного и координационного состояний мессбауэровского зонда [2,3]. При этом принципиальным требованием к мессбауэровскому зонду, используемому для таких исследований, является его априорная локализация в конкретном узле кристаллической решетки или структурной сетки аморфного материала.

Настоящая работа посвящена исследованию локальной структуры кристаллических и аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на изотопах ^{125}Te , ^{121}Sb и ^{119}Sn (очевидно, что зонды ^{125}Te и ^{121}Sb занимают узлы теллура и сурьмы, а изовалентное замещение атомов германия примесными атомами олова в структуре стеклообразных и кристаллических теллуридов германия надежно установлено [2,3]).

Для сравнения также проведены аналогичные исследования кристаллических и аморфных пленок $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$.

Рентгеноаморфные пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$, $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ получены методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере азота поликристаллической мишени аналогичного состава. Для получения пленок $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ использовался изотоп ^{119}Sn с обогащением 92%. Кристаллизация аморфных пленок проводилась при температурах 150°C для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ либо 250°C для $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ и $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$.

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te измерялись на спектрометре CM4201 TerLab при 80 К с источниками $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$, $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$ и $\text{Zn}^{125\text{m}}\text{Te}$. Аппаратурные ширины спектральных линий (G_{app}) для спектров ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te составляли 0.79(2), 2.35(6) и 6.20(6) mm/s соответственно. Изомерные сдвиги (IS) спектров ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te приводятся относительно поглотителей CaSnO_3 , InSb и ZnTe соответственно. Типичные спектры приведены на рис. 1–3.

Спектры примесных атомов ^{119}Sn в аморфных пленках (рис. 1) представляют собой одиночные уширенные линии ($G \sim 1.25\text{--}1.36$ mm/s). Подобное уширение объясняется отсутствием дальнего порядка и является характерной особенностью мессбауэровских спектров неупорядоченных структур.

Спектры ^{119}Sn аморфных пленок имеют изомерные сдвиги (IS $\sim 2.01\text{--}2.05$ mm/s), типичные для спектров ^{119}Sn соединений четырехвалентного олова Sn-IV с тетраэдрической системой химических связей (например, для спектра серого олова IS = 2.00(2) mm/s). Исходя из величин изомерных сдвигов спектров ^{119}Sn можно сделать вывод, что атомы олова и замещаемые ими атомы германия в аморфных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и

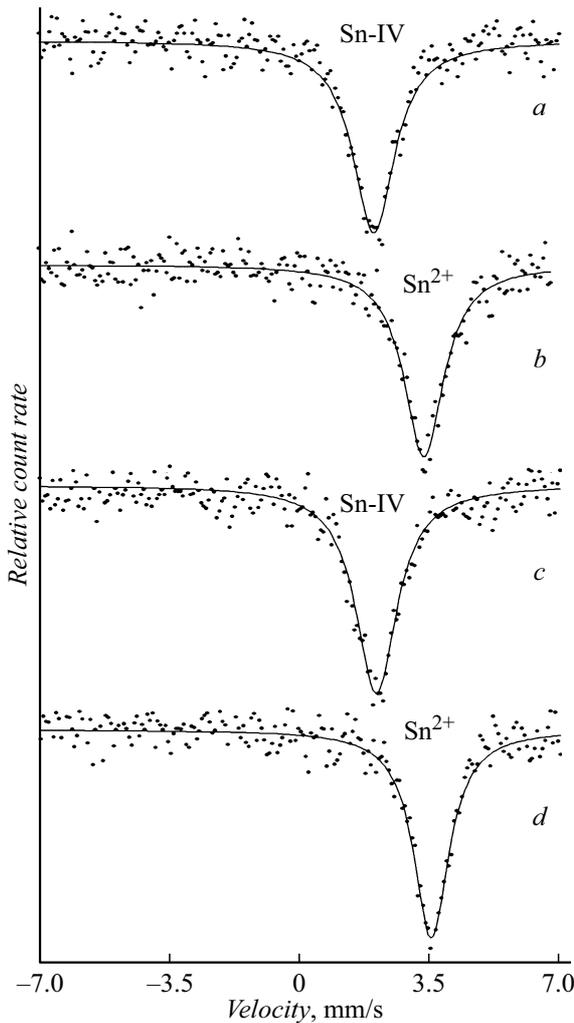


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn сплавов $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (*a, b*) и $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ (*c, d*): аморфные (*a, c*) и кристаллические (*b, d*) пленки. Показано положение линий, отвечающих центрам Sn-IV ($IS = 2.08(3)$ и $2.04(3)$ mm/s для спектров *a* и *c* соответственно), а также Sn^{2+} ($IS = 3.49(3)$ и $3.53(3)$ mm/s для спектров *b* и *d* соответственно).

$\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ образуют систему химических связей, близкую к sp^3 -тетраэдрической. Близость изомерных сдвигов спектров аморфных материалов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ свидетельствует о том, что в структурной сетке аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ атомы германия связаны только с атомами теллура.

Спектры ^{119}Sn кристаллических пленок имеют изомерные сдвиги $IS \sim 3.49\text{--}3.53$ mm/s, которые практически совпадают с изомерным сдвигом спектра ^{119}Sn соединения двухвалентного олова Sn^{2+} с теллуrom SnTe ($IS = 3.55(2)$ mm/s), в котором реализуется октаэдрическая система химических связей.

Следовательно, кристаллизация аморфных пленок не приводит к изменению химической природы атомов в локальном окружении атомов германия, но при этом их координационное число меняется с четырех на шесть

и изменяется их валентное состояние. Отметим, что аналогичные результаты были получены авторами [2] для процесса кристаллизации массивных стекол Ge–Te (позднее они были подтверждены в работе [3]) и Ge–As–Te.

Тот факт, что ширина спектров кристаллических пленок существенно больше G_{app} , свидетельствует о том, что в их составе олово не образует соединение SnTe с решеткой типа NaCl. По-видимому, олово входит в состав твердых растворов $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (в пленках $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$) или в состав fcc-фазы (в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [4]) с ромбоэдрически искаженными решетками типа NaCl, для которых мессбауэровские спектры уширяются за счет неразрешенного квадрупольного расщепления.

Спектры ^{121}Sb кристаллической и аморфной пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, а также спектр поликристаллов соединения Sb_2Te_3 (рис. 2) представляют собой одиночные несколько уширенные линии (максимальное уширение наблюдается для аморфной пленки, $G \sim 5.1$ mm/s), изомерные сдвиги которых ($IS \sim 5.1\text{--}5.4$ mm/s) типичны для спектров ^{121}Sb трехвалентных соединений сурьмы. Поскольку кристаллизация аморфной пленки не приводит к существенному изменению параметров спектров ^{121}Sb , а также с учетом того, что эти параметры близки к параметрам спектра соединения Sb_2Te_3 , следует сделать

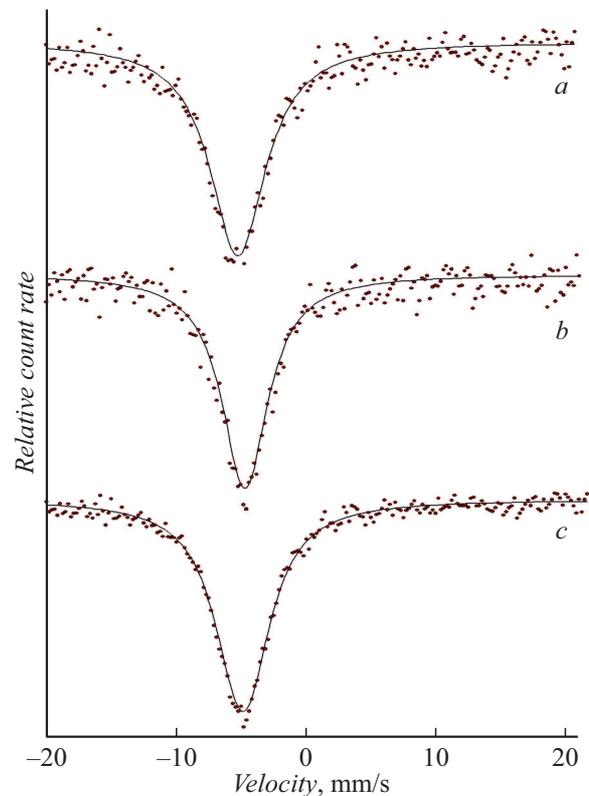


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ^{121}Sb аморфной ($IS = -5.4(3)$ mm/s, $G = 5.1(4)$ mm/s) (*a*) и кристаллической ($IS = -5.1(3)$ mm/s, $G = 4.2(4)$ mm/s) (*b*) пленок, а также соединения Sb_2Te_3 ($IS = -5.5(3)$ mm/s, $G = 4.2(4)$ mm/s) (*c*).

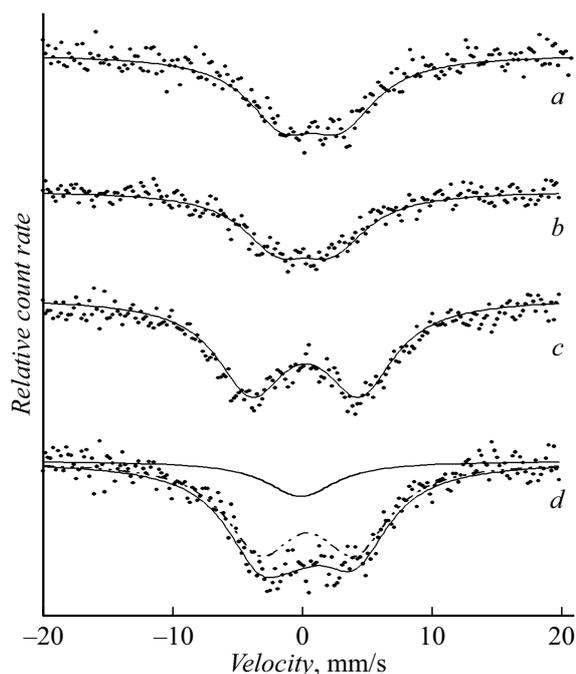


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ^{125}Te пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (*a, b*) и $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ (*c, d*): *a, c* — аморфных, *b, d* — кристаллических. Показано разложение спектра *d* на одиночную линию, отвечающую фазе GeTe с параметрами спектра $\text{IS} = 0.10(6)$ mm/s, $G = 6.50(8)$ mm/s, и квадрупольный дублет, отвечающий фазе теллура с параметрами $\text{IS} = 0.50(6)$ mm/s, $\text{QS} = 7.35(8)$ mm/s, $G = 6.50(8)$ mm/s.

вывод о близости локальной структуры атомов сурьмы во всех исследованных материалах.

Спектры ^{125}Te аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ представляют собой квадрупольные дублеты (рис. 3) (квадрупольное расщепление $\text{QS} = 4.42(8)$ и $8.41(8)$ mm/s соответственно), изомерные сдвиги которых ($\text{IS} = 0.35(6)$ mm/s) типичны для мессбауэровских спектров соединений двухвалентного теллура. Кристаллизация аморфной пленки $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ приводит к образованию двухфазной смеси элементарного теллура и теллурида германия, что отражается на структуре спектра, который представляет собой суперпозицию двух компонент, которые относятся к указанным выше фазам (рис. 3). Спектр кристаллической пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ может быть описан единственным плохоразрешенным квадрупольным дублетом (рис. 3) с параметрами $\text{IS} = 0.30(6)$ mm/s, $\text{QS} = 4.30(8)$ mm/s и $G = 5.52(8)$ mm/s, отвечающими двухвалентному теллуру. Иными словами, кристаллизация аморфной пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ не приводит к ее разделению на несколько фаз, а структуры ближайшего окружения атомов теллура в аморфной и кристаллических пленках остаются близкими.

Таким образом, экспериментально подтвержден вывод авторов работы [1] о том, что фазовый переход аморфное состояние—кристалл в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ сопровож-

дается изменением координационного состояния атомов германия, а локальное окружение атомов теллура и сурьмы при этом не изменяется. Следует также иметь в виду, что этот переход сопровождается изменением валентного состояния германия.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Kolobov A.V., Fons P., Frenkel A.I., Ankudinov A.L., Tominaga J., Uruga T. // *Nature Mater.* 2004. V. 3. P. 703–708.
- [2] Серегина Л.Н., Насрединов Ф.С., Мелех Б.Т., Маслова З.В., Тураев Э.Ю., Серегин П.П. // *Физика и химия стекла.* 1977. Т. 3. В. 1. С. 328–333.
- [3] Micoulaut M., Gunasekera K., Ravindren S., Boolchand P. // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. P. 094207.
- [4] Hu C., Yang Z., Bi C., Peng H., Ma L., Zhang C., Gu Z., Zhu J. // *Acta Mater.* 2020. V. 188. P. 121–130.