

05.3

Природа локального окружения атомов германия в аморфных пленках $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$

© А.В. Марченко¹, Е.И. Териуков^{2,3}, Ф.С. Насрединов⁴, Ю.А. Петрушин¹, П.П. Серегин¹¹ 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 28 апреля 2022 г.

В окончательной редакции 12 июня 2022 г.

Принято к публикации 14 июня 2022 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах ^{119}Sn продемонстрировано, что в аморфных пленках $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ (где $x = 0.5, 1, 2, 3$) атомы олова замещают атомы четырехвалентного германия, образующего тетраэдрическую систему химических связей с атомами в своем локальном окружении. В кристаллических пленках олово замещает двухвалентный шестикоординированный германий в позициях $4b$ кристаллической решетки типа NaCl.

Ключевые слова: аморфные пленки, фазовая память, мессбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.21883/PJTF.2022.15.53124.19239

Материалы с фазовой памятью на основе халькогенидных сплавов используются для хранения и кодирования данных в устройствах энергонезависимой памяти. Предпосылкой этого является заметная разница в проводимости, а также в отражательной способности их кристаллической и аморфных фаз [1]. Считается, что сплавы с составами, лежащими на псевдобинарной линии $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$, являются наиболее удобными материалами для создания перезаписываемых оптических запоминающих устройств [2]. Они обладают малыми временами кристаллизации, идеальной обратимостью переходов между аморфным и кристаллическим состояниями и высокой термической стабильностью. Очевидно, что для повышения плотности записи и миниатюризации запоминающих устройств необходимо понимание деталей микроструктуры материалов с фазовым переходом как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии.

В настоящее время кристаллические структуры сплавов $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ (где $x = 0.5, 1, 2, 3$) подробно исследованы [3–6]. Однако очевидны противоречия в интерпретации экспериментальных результатов, полученных при исследовании аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом спектроскопии тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (extended X-ray absorption fine structure, EXAFS) [7–10]. Это указывает на необходимость использования других экспериментальных методов, более чувствительных к незначительным изменениям в локальной структуре атомов при переходе из аморфного в кристаллическое состояние. В частности, было показано, что мессбауэровская спектроскопия является эффективным инструментом обнаружения изменений в локальном окружении атомов и их электронной структуре при аморфизации соединений типа

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [11]. Настоящая работа посвящена исследованию природы локального окружения атомов германия в кристаллических и аморфных пленках $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ (где $x = 0.5, 1, 2, 3$) методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn .

Рентгеноаморфные пленки $a\text{-Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $a\text{-GeSb}_2\text{Te}_4$, $a\text{-GeSb}_4\text{Te}_7$ (обозначим их как $a\text{-GeSbTe}$) и $a\text{-Ge}_{2.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $a\text{-Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $a\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_4$ и $a\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_4\text{Te}_7$ (обозначим их как $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$) были получены методом магнетронного распыления поликристаллических мишеней того же состава на постоянном токе в атмосфере азота на подложки из алюминиевой фольги. Затем пленки отжигались при температурах 150–200°C для получения кристаллических фаз $c\text{-Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $c\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $c\text{-GeSb}_2\text{Te}_4$, $c\text{-GeSb}_4\text{Te}_7$ (обозначим их как $c\text{-GeSbTe}$) и $c\text{-Ge}_{2.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $c\text{-Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $c\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_4$ и $c\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_4\text{Te}_7$ (обозначим их как $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$). Описываемые составы приведены для распыляемых мишеней. Толщина пленок определялась с помощью атомно-силового микроскопа и составляла от 40 до 120 μm. Для синтеза оловосодержащих сплавов использовался изотоп ^{119}Sn обогащения 96%.

Германий, легированный оловом, был получен путем напыления на монокристаллическую пластину германия толщиной 200 μm пленки металлического олова (обогащенного до 96% изотопом ^{119}Sn), последующего сплавления в откачанной кварцевой ампуле в диапазоне температур 800–400°C с закалкой на воздухе.

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn регистрировались на спектрометре CM 4201 TerLab при 80 K с источником $\text{Ca}^{119\text{mm}}\text{SnO}_3$. Аппаратурная ширина спектральной линии (G_{app}) для изотопа ^{119}Sn составляла 0.79(2) mm/s.

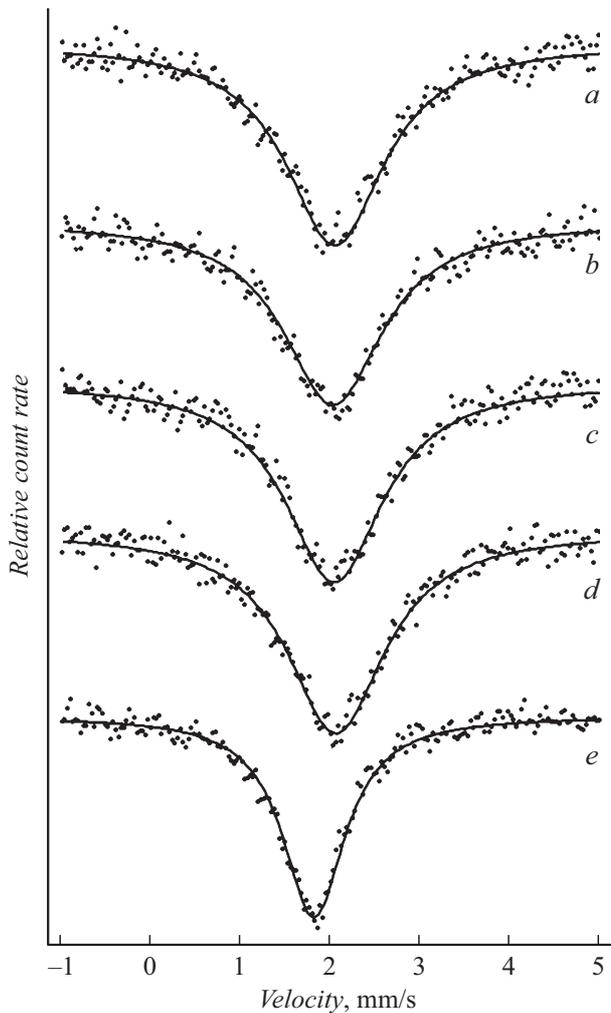


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn пленок $a\text{-Ge}_{2.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_6$ (a), $a\text{-Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (b), $a\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (c), $a\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_4\text{Te}_7$ (d) и кристаллического германия (e).

Изомерные сдвиги δ спектров ^{119}Sn приводятся относительно поглотителя CaSnO_3 . Мессбауэровские спектры атомов ^{119}Sn в пленках $a\text{-Ge(Sn)SbTe}$ и $c\text{-Ge(Sn)SbTe}$ приведены на рис. 1 и 2. При интерпретации данных мессбауэровской спектроскопии предполагалось, что примесные атомы олова изовалентно замещают атомы германия в аморфных и кристаллических пленках.

Мессбауэровские спектры всех пленок $a\text{-Ge(Sn)Sb}$ представляют собой одиночные уширенные линии ($G \sim 1.33\text{--}1.36\text{ mm/s}$) с изомерными сдвигами $\delta \sim 2.04\text{--}2.07\text{ mm/s}$. Эти сдвиги близки к значениям изомерных сдвигов спектров примесных атомов олова в кристаллическом германии (рис. 1), а также к изомерному сдвигу спектра серого олова $\alpha\text{-Sn}$. Изомерные сдвиги этих двух спектров ($\delta = 1.79\text{ mm/s}$ для Ge и $\delta = 2.10\text{ mm/s}$ для $\alpha\text{-Sn}$) образуют область изомерных сдвигов соединений четырехвалентного олова с тетраэдрической sp^3 -системой химических

связей. Следовательно, примесные атомы олова в структуре пленок $a\text{-Ge(Sn)Sb}$ изовалентно замещают четырехвалентные атомы германия, образующие тетраэдрическую систему химических связей, т.е. локальное координационное число атомов германия в аморфных пленках равно четырем.

Следует обратить внимание на то, что если в пленках $a\text{-Ge(Sn)SbTe}$ в локальном окружении атомов германия (и замещающих их атомов олова) находятся только атомы германия, то изомерный сдвиг спектров ^{119}Sn пленок должен быть $\sim 1.8\text{ mm/s}$ (как у спектра примесных атомов ^{119}Sn в германии). Если же в пленках $a\text{-Ge(Sn)SbTe}$ в локальном окружении атомов германия (и замещающих их атомов олова) находятся только атомы теллура, то изомерный сдвиг спектров ^{119}Sn пленок должен быть $\sim 2.1\text{ mm/s}$ (как у спектра ^{119}Sn стеклообразных сплавов $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ [12]). Исходя из этого следует заключить, что мессбауэровские

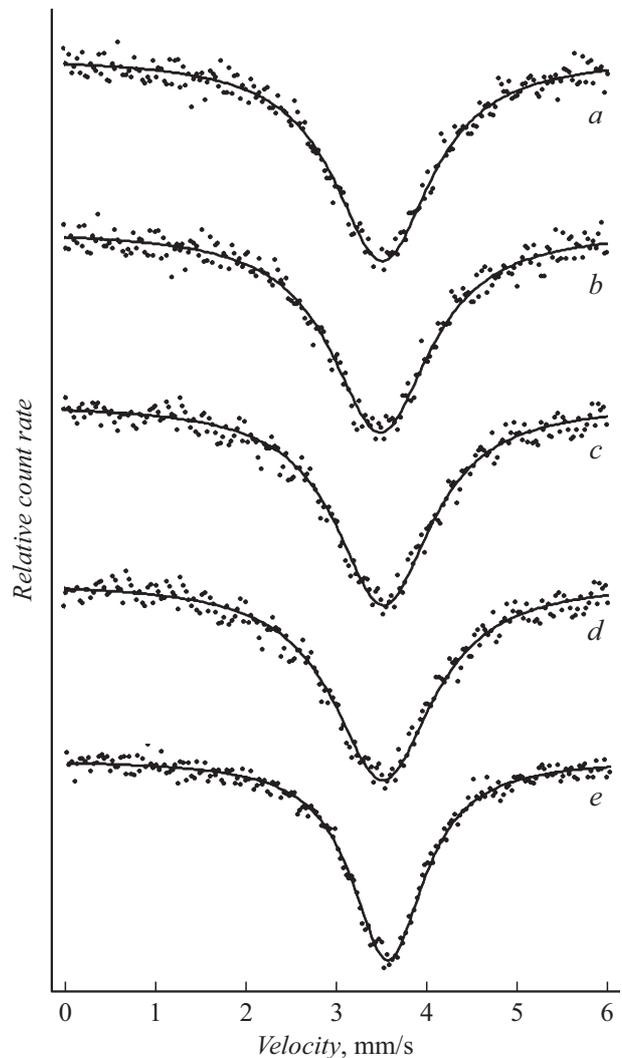


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn пленок $c\text{-Ge}_{2.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_6$ (a), $c\text{-Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (b), $c\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (c), $a\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_4\text{Te}_7$ (d) и соединения SnTe (e).

спектры ^{119}Sn пленок $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ отвечают атомам германия (и замещающих их атомов олова), в локальном окружении которых находятся как атомы германия, так и преимущественно атомы теллура.

Колобовым и др. [7] для интерпретации данных EXAFS, полученных при исследовании перехода порядок–беспорядок в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, была предложена модель „переворота зонтика“. Согласно этой модели, аморфизация пленок сопровождается скачком атома Ge из октаэдрической позиции, занятой в кристаллической пленке, в тетраэдрическую позицию, окруженную четырьмя атомами теллура, а связи Ge–Ge не были обнаружены. Однако Бейкер и др. [8,9], также используя данные EXAFS для исследования пленок $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, предлагают модель, согласно которой атомы германия образуют структурные единицы $\text{Te}_3\text{Ge}\text{--GeTe}_3$, причем модель основывается на преимущественном образовании в аморфных пленках связей Ge–Ge. Наконец, структура пленок $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $a\text{-GeSb}_2\text{Te}_4$ была исследована авторами [10] также методом EXAFS. Было показано, что связи Ge–Ge и Ge–Sb присутствуют в кристаллической и аморфной пленках, в то время как связи Te–Te и Sb–Sb не были обнаружены. Все атомы удовлетворяют формальным требованиям валентности, причем атомы германия имеют четырехкратную координацию.

Полученные нами данные мессбауэровской спектроскопии позволяют заключить, что четырехвалентные атомы германия образуют тетраэдрическую sp^3 -систему химических связей в структурной сетке аморфной матрицы (локальное координационное число атомов германия равно четырем) и имеют в своем ближайшем окружении преимущественно атомы теллура (хотя не исключаются и атомы германия).

Характерной чертой спектров примесных атомов олова в аморфных пленках является их уширение, и можно предложить две причины этого уширения. Первая причина состоит том, что возможные искажения углов между связями атомов олова с атомами теллура в его ближайшем окружении приводят к уширению спектра за счет неразрешенного квадрупольного расщепления $QS \sim 0.55 \text{ mm/s}$, что свидетельствует о значительном искажении тетраэдрических валентных углов. Вторая причина уширения спектров — флуктуации в расстояниях от атомов олова до атомов теллура при сохранении тетраэдрической системы химических связей. Это приводит к уширению спектра за счет неоднородного изомерного сдвига. Используя калибровку изомерных сдвигов мессбауэровских спектров ^{119}Sn , приведенную в [13], мы получили, что электронные конфигурации олова лежат в пределах от $5s^{0.92}p^{2.76}$ до $5s^{1.15}p^{3.45}$, причем наиболее вероятная конфигурация $5s^{1.01}p^{3.03}$ соответствует атомной конфигурации, когда в ближайшем окружении атомов олова находятся на равных расстояниях четыре атома теллура.

Мессбауэровские спектры ^{119}Sn всех пленок $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{Sb}$ представляют собой одиночные уширенные линии ($G \sim 1.30\text{--}1.35 \text{ mm/s}$) с изомерными сдвигами

в пределах $\delta \sim 3.49\text{--}3.51 \text{ mm/s}$. Таким образом, спектры пленок $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ имеют изомерные сдвиги, типичные для спектров ^{119}Sn ионных соединений двухвалентного олова. Для наглядности на рис. 2 приведен спектр соединения двухвалентного олова SnTe, для которого $\delta = 3.54 \text{ mm/s}$.

Соединения $c\text{-GeSbTe}$ имеют три кристаллические фазы: метастабильную вакансионно-неупорядоченную кубическую фазу (может быть получена путем нагревания аморфного образца выше температуры кристаллизации 150°C), вакансионно-упорядоченную кубическую фазу (может быть получена путем отжига аморфных образцов при 300°C) и гексагональную фазу (получается при длительном нагреве аморфного образца при температуре выше 300°C) [3,4]. Общая структура этих соединений состоит из строительных блоков типа каменной соли с чередующимися катионными (GeSb) и анионными (Te) слоями [3,4].

Данные мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах ^{119}Sn согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований кристаллических соединений $c\text{-GeSbTe}$ [3,4]: двухвалентное олово Sn^{2+} (электронная конфигурация $5s^2p^x$) замещает двухвалентный германий Ge^{2+} (электронная конфигурация $4s^2p^x$) в позициях $4b$ кристаллической решетки типа NaCl. Изомерные сдвиги спектров этих соединений близки к изомерному сдвигу соединения SnTe, также имеющего кристаллическую решетку типа NaCl. Уширение спектров тройных соединений (по сравнению с шириной спектра SnTe $G = 0.94 \text{ mm/s}$) связано с наличием в катионной подрешетке этих соединений большой концентрации стехиометрических вакансий [3,4].

Таким образом, атомы германия в структуре пленок $a\text{-GeSbTe}$ четырехвалентны, образуют тетраэдрическую систему химических связей (локальное координационное число атомов германия равно четырем), а в локальном окружении атомов германия находятся преимущественно атомы теллура. Данные мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах ^{119}Sn для пленок $c\text{-GeSbTe}$ соответствуют двухвалентному олову, замещающему двухвалентный германий в кристаллической решетке типа NaCl.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Lencer, M. Salina, M. Wuttig, Adv. Mater., **23**, 2030 (2011). DOI: 10.1002/adma.201004255
- [2] C. Qiao, Y.R. Guo, J.J. Wang, H. Shen, S.Y. Wang, Y.X. Zheng, R.J. Zhang, L.Y. Chen, C.Z. Wang, K.M. Ho, J. Alloys Compd., **774**, 748 (2019). DOI: 10.1063/5.0067157
- [3] B. Zhang, X.P. Wang, Z.J. Shen, X.B. Li, C.S. Wang, Y.J. Chen, J.X. Li, J.X. Zhang, Z. Zhang, S.B. Zhang, X.D. Han, Sci. Rep., **6**, 25453 (2016). DOI: 10.1038/srep25453

- [4] X.-P. Wang, X.-B. Li, N.-K. Chen, Q.-D. Chen, X.-D. Han, S. Zhang, H.-B. Sun, *Acta Mater.*, **136**, 242 (2017). DOI: 10.1016/j.actamat.2017.07.006
- [5] A. Lotnyk, U. Ross, S. Bernütz, E. Thelander, B. Rauschenbach, *Sci. Rep.*, **6**, 26724 (2016). DOI: 10.1038/srep26724
- [6] Y. Zheng, Y. Wang, T. Xin, Y. Cheng, R. Huang, P. Liu, M. Luo, Z. Zhang, Z. Song, S. Feng, *Commun. Chem.*, **2**, 1 (2019). DOI: 10.1038/s42004-019-0114-7
- [7] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominga, T. Uruga, *Nature Mater.*, **3**, 703 (2004). DOI: 10.1038/nmat1215
- [8] D.A. Baker, M.A. Paesler, G. Lucovsky, S.C. Agarwal, P.C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 255501 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.255501
- [9] D.A. Baker, M.A. Paesler, G. Lucovsky, P.C. Taylor, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 1621 (2006). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.079
- [10] P. Jónvári, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps, M.A. Webb, *Phys. Rev. B*, **77**, 035202 (2008). DOI: 10.1103/PhysRevB.77.035202
- [11] А.В. Марченко, Е.И. Теруков, Ф.С. Насрединов, Ю.А. Петрушин, П.П. Серегин, *ФТП*, **55** (1), 3 (2021). DOI: 10.21883/FTP.2021.01.50376.9524 [A.V. Marchenko, E.I. Terukov, F.S. Nasredinov, Yu.A. Petrushin, P.P. Seregin, *Semiconductors*, **55**, 1 (2021). DOI: 10.1134/S1063782621010127].
- [12] А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков, К.Б. Шахович, *ФТП*, **53** (5), 718 (2019). DOI: 10.21883/FTP.2019.05.47570.9032 [A.V. Marchenko, P.P. Seregin, E.I. Terukov, K.B. Shakhovich, *Semiconductors*, **53**, 711 (2019). DOI: 10.1134/S1063782619050166].
- [13] H. Micklitz, P.H. Barrett, *Phys. Rev. B*, **5**, 1704 (1972). DOI: 10.1103/PhysRevB.5.1704