

Локальная структура аморфных пленок $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$

© А.В. Марченко,¹ Е.И. Теруков,^{2,3} Ф.С. Насрединов,⁴ Ю.А. Петрушин,¹ П.П. Серегин¹

¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,
191186 Санкт-Петербург, Россия

² Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина),
197376 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,
195251 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: ppseregin@mail.ru

Поступило в Редакцию 20 июля 2022 г.

В окончательной редакции 20 июля 2022 г.

Принято к публикации 8 августа 2022 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn показано, что примесные атомы олова в аморфных пленках $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ (где $x = 0.5, 1, 2, 3$) замещают четырехвалентные атомы германия, которые образуют тетраэдрическую систему химических связей, а в их локальном окружении находятся преимущественно атомы теллура. В кристаллических пленках $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ олово замещает двухвалентный шестикоординированный германий в позициях $4b$ кристаллической решетки типа NaCl. Методом мессбауэровской спектроскопии на атомах ^{121}Sb и ^{125}Te показано, что аморфизация пленок не изменяет локальное окружение атомов сурьмы и теллура.

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

DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53441.186-22

Введение

Халькогенидные сплавы $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ (где $x = 0.5, 1, 2, 3$) считаются перспективными материалами для хранения и кодирования данных в устройствах энергонезависимой памяти [1]. Предпосылками этого являются существенный контраст в проводимости и отражательной способности между кристаллической и аморфной фазами, а также обратимость и малое время переходов из кристаллического в аморфное состояние [2]. Очевидно, что требования миниатюризации запоминающих устройств и повышения плотности записи информации в них наталкиваются на необходимость понимания деталей микроструктуры названных материалов в кристаллическом и аморфном состояниях.

Кристаллические структуры сплавов $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ подробно исследованы [3–8]. Что касается их аморфных модификаций, то было проведено много исследований с целью определения в них структуры ближнего порядка [9–15], однако сравнение всех экспериментальных данных показывает, что эти структуры все еще являются предметом обсуждения [2,3,15]. В частности, очевидны противоречия в интерпретации экспериментальных результатов, полученных при исследовании аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ спектроскопией тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (X-ray absorption fine-structure spectroscopy, XAFS) [9–12]. Это указывает на необходимость использования дополнительных экспериментальных методов, чувствительных к незначительным изменениям в локальной структуре и в заселенности

электронных оболочек атомов при переходе из аморфного в кристаллическое состояние.

Мессбауэровская спектроскопия (МС) является эффективным инструментом обнаружения изменений в локальном окружении атомов и их электронной структуры при аморфизации сплавов GeSbTe. В частности, это было продемонстрировано в работах [16,17], в которых методом МС на примесных атомах ^{119}Sn обнаружено, что аморфизация сплавов GeAsTe (химических аналогов сплавов $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$) сопровождается изменением структуры ближнего порядка атомов германия.

Обычно упоминаемым недостатком МС является ограниченность числа зондов (мессбауэровских изотопов), которые могут быть использованы для подобных исследований. Однако в сплавах GeSbTe все атомы имеют мессбауэровские изотопы (^{73}Ge , ^{121}Sb и ^{125}Te) с удовлетворительными значениями ядерных параметров, так что все атомы в пленках типа GeSbTe без каких-либо ограничений могут быть объектом мессбауэровских исследований. В частности, это было проиллюстрировано в работе [18], посвященной исследованию перехода кристалл–аморфное состояние в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом МС на зондах ^{121}Sb и ^{125}Te . Впрочем, авторы работ [18,19] продемонстрировали и возможность исследований соединений типа $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом МС на примесных атомах олова. Были использованы как абсорбционный вариант с изотопом ^{119}Sn , так и эмиссионный вариант с материнскими атомами ^{119}Sb и ^{119m}Te , когда реализуется априорная возможность вхождения

мессбауэровского зонда ^{119}Sn в любые узлы кристаллического и аморфного материала.

Однако кроме работ [18,19], а также работы [20], в которой приведены мессбауэровские спектры ^{121}Sb кристаллических соединений $GeSb_2Te_4$, $Ge_2Sb_2Te_5$ и $GeSb_4Te_7$, отсутствуют мессбауэровские исследования тройных соединений $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)$. Дополнительно можно отметить работы [16,17,21–23], в которых методом МС на примесных атомах ^{119}Sn исследована структура стеклообразных бинарных сплавов Ge_xTe_{1-x} . В частности, было показано, что при аморфизации изменяются координационное и валентное состояния атомов германия [16,17,22,23], и была описана локальная структура узлов германия в аморфных сплавах Ge_xTe_{1-x} ($x < 0.2$) [21]. Те же сплавы Ge_xTe_{1-x} в стеклообразном и кристаллическом состоянии были исследованы методами абсорбционной МС на изотопе ^{125}Te [24,25] и эмиссионной МС с материнскими атомами ^{129}Te [25,26]. Наконец, авторы [27] методом эмиссионной МС на изотопе ^{57m}Fe с материнскими ядрами ^{57}Mn , имплантированными в пленки аморфного и кристаллического $GeTe$, показали различие в структурах ближнего порядка указанных материалов.

Настоящая работа посвящена исследованию локальной структуры кристаллических и аморфных пленок $Ge_3Sb_2Te_6$, $Ge_2Sb_2Te_5$, $GeSb_2Te_4$ и $GeSb_4Te_7$ методом абсорбционной МС на изотопах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te .

1. Методика эксперимента

Рентгеноаморфные пленки $a-Ge_3Sb_2Te_6$, $a-Ge_2Sb_2Te_5$, $a-GeSb_2Te_4$, $a-GeSb_4Te_7$ (обозначим их $a-GeSbTe$), $a-Ge_{1.5}Te_{8.5}$ и легированные оловом рентгеноаморфные пленки $a-Ge_{2.95}Sn_{0.05}Sb_2Te_6$, $a-Ge_{1.95}Sn_{0.05}Sb_2Te_5$, $a-Ge_{0.95}Sn_{0.05}Sb_2Te_4$ и $a-Ge_{0.95}Sn_{0.05}Sb_4Te_7$ (обозначим их $a-Ge(Sn)SbTe$) и $a-Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$ толщиной $3\ \mu m$ были получены методом магнетронного распыления поликристаллических мишеней аналогичного состава на постоянном токе в атмосфере азота на подложки из алюминиевой фольги. Затем пленки отжигали в интервале температур $150-200^\circ C$ для получения кристаллических пленок. Для синтезов использовался изотоп ^{119}Sn обогащения 96%. Состав пленок контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Образцы германия, легированного оловом $Ge(Sn)$, были получены путем сплавления металлического олова и германия. Для этой цели использовалась монокристаллическая пластина химически травленого германия (нелегированного, с концентрацией электронов менее $10^{14}\ cm^{-3}$) толщиной $200\ \mu m$. На пластину напылялась пленка металлического олова (обогащенного до 96% изотопом ^{119}Sn). Сплавление проводилось в вакуумированной кварцевой ампуле при $800^\circ C$, далее ампула медленно охлаждалась до $400^\circ C$ и затем закаливалась на воздухе. После отжига образец промывался горячей

смесью $HCl+HF$ для удаления остатков олова с поверхности. Согласно данным работы [28], растворимость олова в германии в этих условиях составляет около 1 at.%, что обеспечивает поверхностную плотность поглотителя $\sim 0.1\ mg/cm^2$ по ^{119}Sn .

Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре CM 4201 TerLab при 80 К. При измерении спектров ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te использовались источники $Ca^{119m}SnO_3$, $Ca^{121}SnO_3$ и $Mg_3^{125m}TeO_6$, соответственно. Изомерные сдвиги δ спектров ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te приводятся относительно поглотителей $CaSnO_3$, $InSb$ и Mg_3Te_6 , соответственно. Аппаратурные ширины спектральных линий для изотопов ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te составляли соответственно 0.79(2), 2.35(6) и 6.00(8) mm/s.

2. Экспериментальные результаты

Мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в аморфных и кристаллических пленках $Ge(Sn)SbTe$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$ приведены на рис. 1 и 2. Все спектры представляют собой одиночные линии с шириной на полувысоте $G \sim 1.30-1.36\ mm/s$ (для спектра пленки $c-Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$ получено $G = 0.85\ mm/s$). Спектры аморфных пленок имеют изомерные сдвиги $\delta \sim 2.03-2.09\ mm/s$, для кристаллических пленок получено $\delta \sim 3.49-3.54\ mm/s$.

Спектры ^{121}Sb пленок $a-GeSbTe$ (рис. 3) и пленок $c-GeSbTe$ пленок (рис. 4), а также спектр соединения Sb_2Te_3 (рис. 4) представляют собой одиночные уширенные линии ($G \sim 5.4-5.7\ mm/s$), изомерные сдвиги которых лежат в пределах $\delta \sim 5.1-5.5\ mm/s$.

Спектры ^{125}Te пленок $a-GeSbTe$ (рис. 5), $c-GeSbTe$ (рис. 6), а также соединений $GeTe$ и Sb_2Te_3 (рис. 7) представляют собой одиночные уширенные линии ($G \sim 6.90\ mm/s$) с изомерными сдвигами $\delta \sim 1.32-1.39\ mm/s$. Спектр ^{125}Te аморфной пленки $a-Ge_{1.5}Te_8$ представляет собой квадрупольный дублет (изомерный сдвиг $\delta = 1.65(4)\ mm/s$, квадрупольное расщепление $QS = 8.41(8)\ mm/s$). Кристаллизация пленок $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ приводит к образованию двухфазной смеси теллура (параметры спектра: $\delta = 1.73\ mm/s$, $QS = 7.10\ mm/s$) и теллурида германия (параметры спектра: $\delta = 1.23\ mm/s$, $G = 6.90\ mm/s$).

3. Обсуждение экспериментальных результатов

3.1. Атомы германия в аморфных пленках

Германий и олово находятся в главной подгруппе IV группы таблицы Д.И. Менделеева и при интерпретации параметров мессбауэровских спектров примесных атомов ^{119}Sn в кристаллических и аморфных пленках $GeSb(Sn)Te$ и $Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$ предполагалось изовалентное замещение германия на олово в структуре пленок.

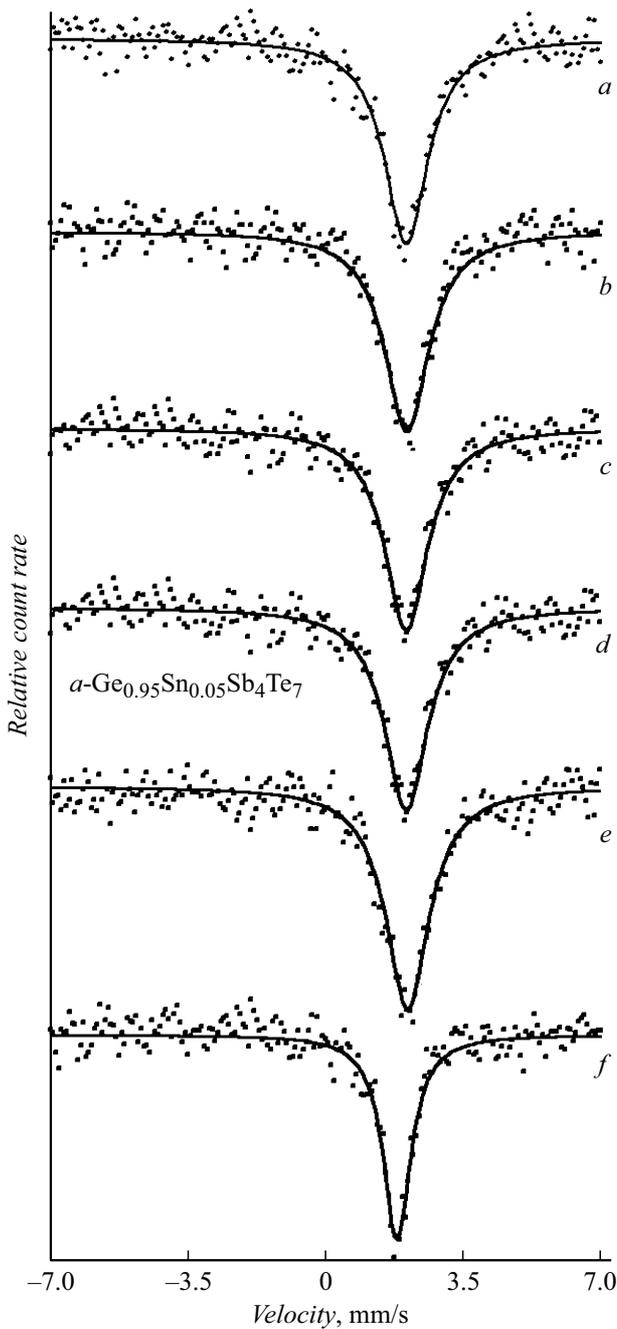


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn пленок $a\text{-Ge}_{2.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_6$ (a), $a\text{-Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (b), $a\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (c), $a\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_4\text{Te}_7$ (d), $a\text{-Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ (e) и кристаллического германия (f) при 80 К.

Изомерные сдвиги спектров примесных атомов ^{119}Sn пленок $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ и $a\text{-Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ имеют значения, лежащие в интервале между значениями изомерных сдвигов спектра примесных атомов ^{119}Sn в кристаллическом германии ($\delta = 1.80(1)$ mm/s, (рис. 1)) и спектра серого олова $\alpha\text{-Sn}$ ($\delta = 2.10(1)$ mm/s). Изомерные сдвиги двух последних спектров образуют область изомерных

сдвигов соединений четырехвалентного олова с тетраэдрической sp^3 -системой химических связей. Иными словами, примесные атомы олова в структуре пленок $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ и $a\text{-Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ изовалентно замещают четырехвалентные атомы германия, образующие тетраэдрическую систему химических связей с атомами в своем локальном окружении (т.е. координационное число атомов германия равно четырем).

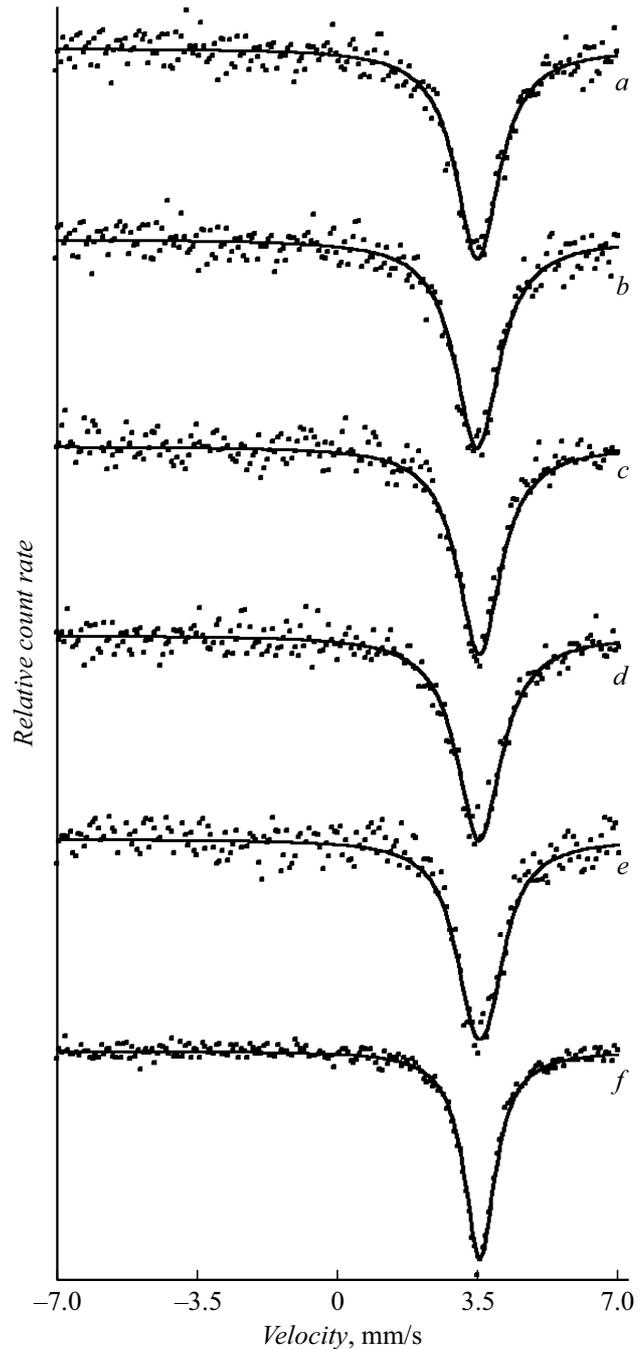


Рис. 2. Мессбауэровские спектры ^{119}Sn пленок $c\text{-Ge}_{2.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_6$ (a), $c\text{-Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (b), $c\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (c), $a\text{-Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_4\text{Te}_7$ (d), $a\text{-Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ (e) и соединения SnTe (f).

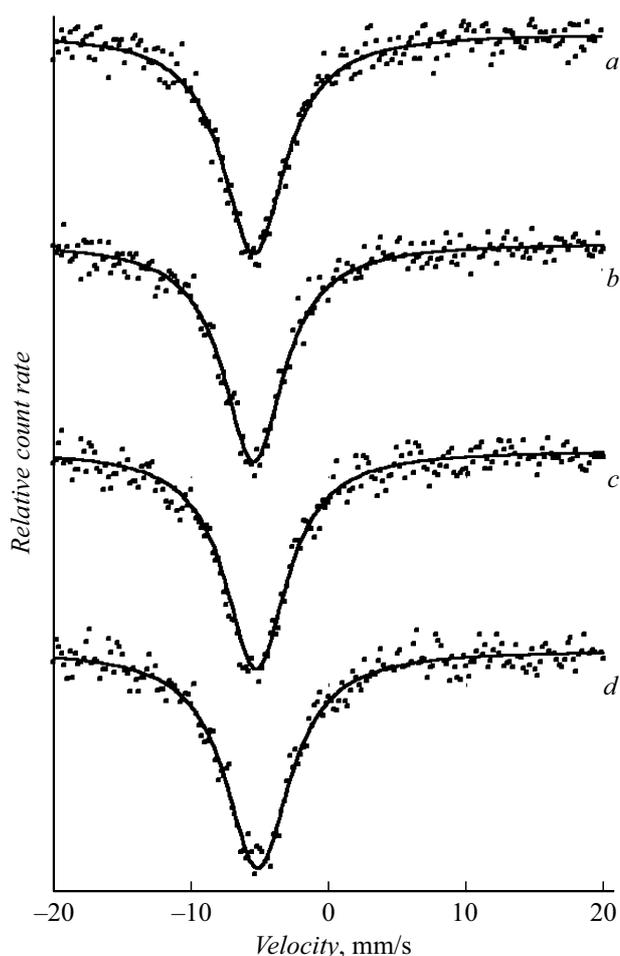


Рис. 3. Мессбауэровские спектры ^{121}Sb пленок $a-Ge_3Sb_2Te_6$ (a), $a-Ge_2Sb_2Te_5$ (b), $a-GeSb_2Te_4$ (c) и $a-GeSb_4Te_7$ (d).

Для того чтобы определить химическую природу атомов, находящихся в ближайшем окружении атомов германия в пленках $a-GeSbTe$, мы сравнили величины изомерных сдвигов спектров примесных атомов олова δ в пленках $a-Ge(Sn)SbTe$ ($\delta \sim 2.03-2.07$ mm/s) с величинами δ в пленке $a-Ge_{1.45}Sn_{0.05}Te_{8.5}$ ($\delta \sim 2.09$ mm/s, в локальном окружении германия находятся преимущественно атомы теллура) и в кристаллическом германии $Ge(Sn)$ ($\delta \sim 1.80$ mm/s, в их локальном окружении находятся только атомы германия). Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод, что в локальном окружении германия в пленках $a-GeSbTe$ находятся преимущественно атомы теллура. Подтверждением этого может служить тот факт, что изомерный сдвиг спектров ^{119}Sn пленок $a-Ge(Sn)SbTe$ монотонно возрастает от значения 2.03(1) mm/s для состава $Ge_3Sb_2Te_6$ (содержит 27.3 at.% Ge) до значения 2.07(1) mm/s для состава $GeSb_4Te_7$ (содержит 8.3 at.% Ge).

Колобовым и др. [9] на основании результатов XAFS для описания перехода порядок–беспорядок в пленках соединения $Ge_2Sb_2Te_5$ был предложен механизм „пере-

ворота зонтика“, согласно которому аморфизация кристаллической пленки сопровождается скачком атома Ge из октаэдрической позиции в тетраэдрическую позицию, окруженную четырьмя атомами Te, а связи Ge–Ge не были обнаружены.

Впрочем, Бейкер и др. [10,11], также, используя данные EXAFS для $a-Ge_2Sb_2Te_5$, пришли к выводу, что атомы Ge участвуют в структурных единицах $Te_3Ge-GeTe_3$, причем в отличие от механизма переворота зонтика эта модель основывается на преимущественном образовании связей Ge–Ge.

Также методом EXAFS (в сочетании с дифракцией высокоэнергетических рентгеновских лучей и дифракцией нейтронов) структура аморфных соединений $a-Ge_2Sb_2Te_5$ и $a-GeSb_2Te_4$ была исследована авторами [12]. Было показано, что связи Ge–Ge и Ge–Sb присутствуют

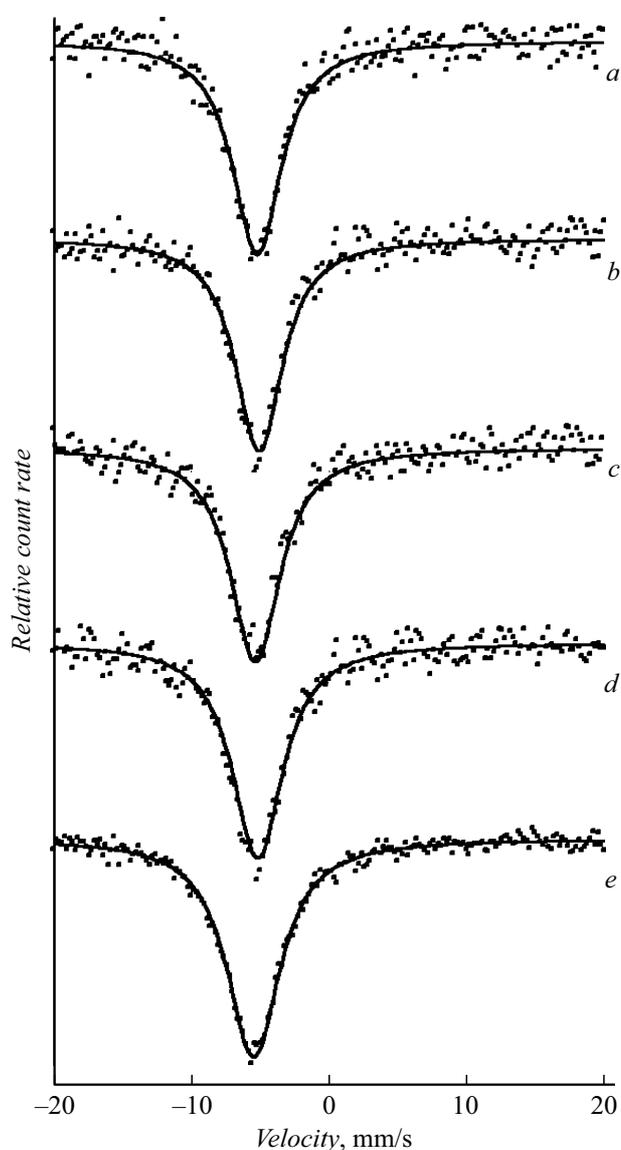


Рис. 4. Мессбауэровские спектры ^{121}Sb пленок $c-Ge_3Sb_2Te_6$ (a), $c-Ge_2Sb_2Te_5$ (b), $c-GeSb_2Te_4$ (c), $a-GeSb_4Te_7$ (d) и кристаллического соединения Sb_2Te_3 (e).

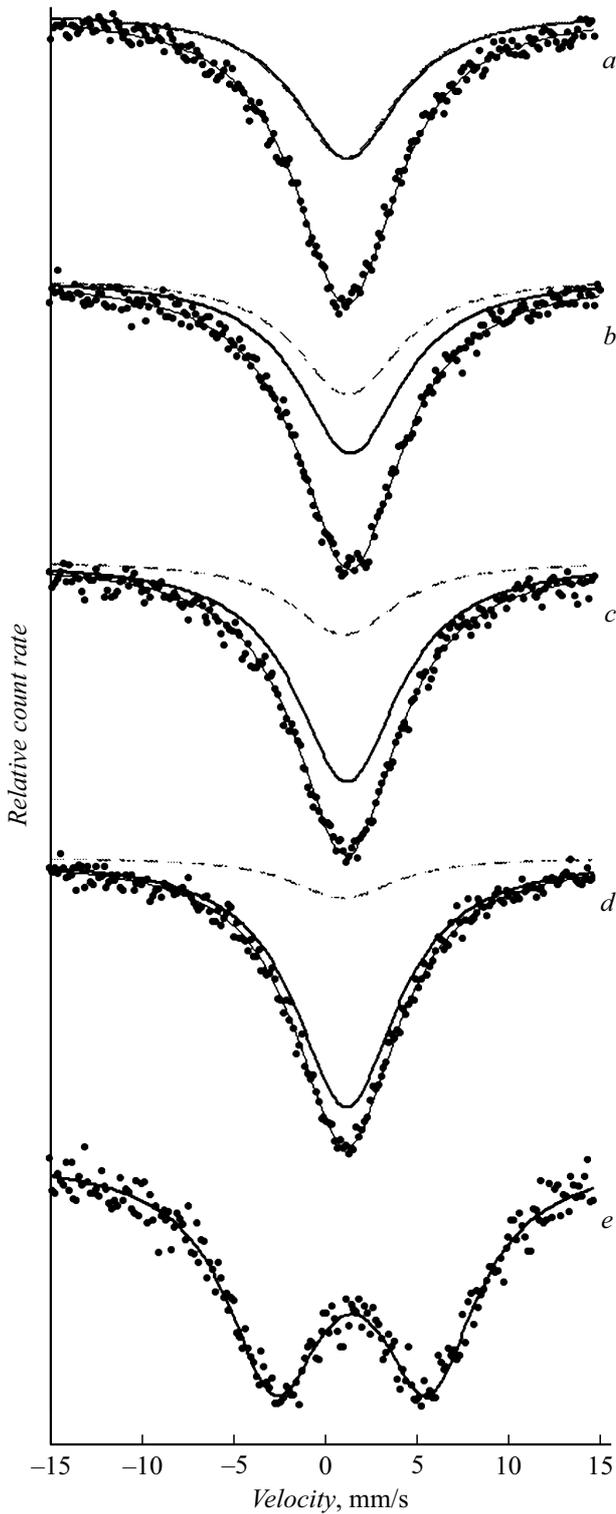


Рис. 5. Мессбауэровские спектры ^{125}Te пленок $a\text{-Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ (a), $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (b), $a\text{-GeSb}_2\text{Te}_4$ (c), $a\text{-GeSb}_4\text{Te}_7$ (d) и $a\text{-Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ (e). Показано разложение экспериментальных спектров $a\text{-GeSbTe}$ на два синглета, отвечающих атомам теллура, в локальном окружении которых находятся преимущественно либо атомы германия (штриховая линия), либо атомы сурьмы (сплошная линия).

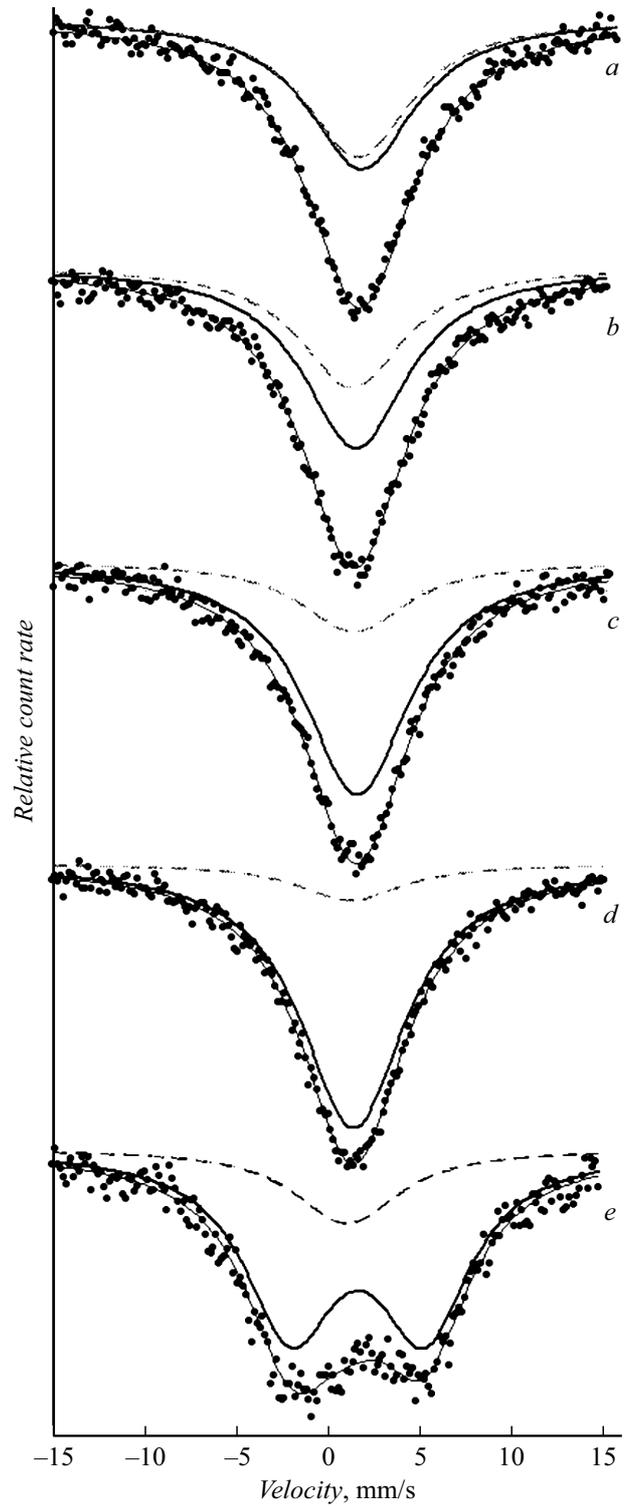


Рис. 6. Мессбауэровские спектры ^{125}Te пленок $c\text{-Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ (a), $c\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (b), $c\text{-GeSb}_2\text{Te}_4$ (c), $c\text{-GeSb}_4\text{Te}_7$ (d) и $c\text{-Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ (e). Показано разложение экспериментального спектра $c\text{-Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ на синглет и квадрупольный дублет, отвечающие фазам GeTe и Te соответственно.

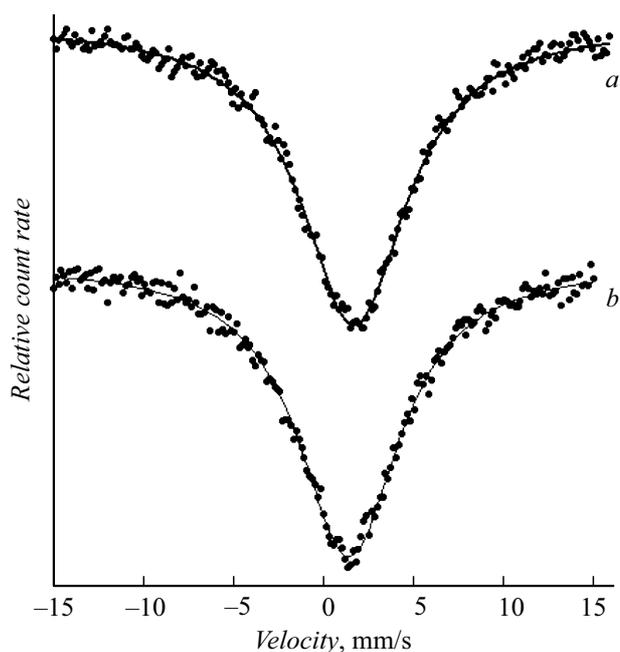


Рис. 7. Мессбауэровские спектры ^{125}Te соединений GeTe (a) и Sb_2Te_3 (b).

в обоих аморфных соединениях. Все атомы удовлетворяют формальным требованиям валентности, причем Ge имеет четырехкратную координацию.

Наконец, локальная структура аморфной фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ была исследована с использованием аномального рассеяния рентгеновских лучей вблизи К-краев поглощения атомов германия, сурьмы и теллура, и полученные данные проанализированы с помощью моделирования методом обратного Монте-Карло [15]. Было обнаружено, что примерно половина атомов Ge имеют октаэдрическое окружение, аналогичное таковому в кристалле. Оставшаяся половина атомов Ge с тетраэдрической симметрией действует как собственный энергетический барьер между фазами, обеспечивая длительное время жизни аморфной модификации $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Полученные нами данные МС 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.

Полученные нами данные МС находятся в согласии с представлениями авторов [9] о локальной структуре атомов германия в аморфных соединениях $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и позволяют распространить эти представления на другие аморфные соединения $a\text{-GeSbTe}$: четырехвалентные атомы германия образуют тетраэдрическую sp^3 -систему химических связей в структурной сетке аморфной матрицы (локальное координационное число равно четырем) и имеют в своем ближайшем окружении только атомы

теллура. Также подтверждается вывод авторов [12] о том, что в аморфных соединениях $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_4 атомы германия имеют четырехкратную координацию (с тем лишь уточнением, что это справедливо для всех аморфных пленок $a\text{-GaSbTe}$).

Характерной чертой спектров примесных атомов ^{119}Sn в пленках $a\text{-GeSbTe}$ является их уширение. Могут быть две причины уширения.

Во-первых, возможные искажения углов между связями атомов олова с атомами в его ближайшем окружении должны привести к уширению спектра за счет неразрешенного квадрупольного расщепления. Обработка экспериментальных спектров в таком предположении приводит к значениям квадрупольного расщепления $QS \leq 0.55 \text{ mm/s}$. Такая величина QS свидетельствует о значительном искажении тетраэдрических валентных углов.

Вторая причина уширения спектров — флуктуации длин связей Ge–Te при сохранении тетраэдрических углов связей. Это приведет к уширению спектра за счет неоднородного изомерного сдвига. В первом приближении можно считать, что распределение величин изомерных сдвигов подчиняется закону Гаусса:

$$W = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\delta - \delta_0)^2}{2\sigma^2}\right],$$

где δ_0 — среднее значение изомерного сдвига, δ — его среднеквадратичное отклонение.

Мы провели численный расчет формы спектра, и для согласования его результатов с экспериментальными значениями ширины спектров аморфных пленок $a\text{-Ge(Sn)SbTe}$ необходимо принять $\sigma = (0.17\text{--}0.20) \text{ mm/s}$.

Все наблюдаемые изомерные сдвиги спектров ^{119}Sn в пленках $a\text{-Ge(Sn)SbTe}$ и $a\text{-Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$, определенные по положению центров тяжести их спектров, меньше изомерного сдвига спектра $\alpha\text{-Sn}$. Это соответствует тому, что заселенности $5s p^3$ -орбиталей олова меньше единицы, атомы олова имеют небольшие положительные эффективные заряды, а связь Sn–Te (и, вероятно, Ge–Te) частично ионная. Однако если допустить упомянутое выше распределение значений изомерных сдвигов со среднеквадратичным отклонением $\sigma \sim 0.2 \text{ mm/s}$, то около половины сдвигов окажутся в области значений с заселенностями $5s p^3$ -орбиталей больше единицы. Такие заселенности соответствуют отрицательным зарядам олова, что вряд ли возможно для связи Sn–Te. Последнее означает, что уширение линий мессбауэровских спектров ^{119}Sn пленок $a\text{-Ge(Sn)SbTe}$ нельзя объяснить только флуктуациями длин связей Sn–Te, и необходимо учитывать искажения валентных углов, которые, по видимому, дают основной вклад в уширение.

3.2. Атомы германия в кристаллических пленках $c\text{-GeSbTe}$

Спектры примесных атомов ^{119}Sn пленок $c\text{-GeSbTe}$ и $c\text{-Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ имеют изомерные сдвиги, типичные

для спектров ^{119}Sn ионных соединений двухвалентного олова. Для сопоставления на рис. 2 приведен спектр соединения двухвалентного олова SnTe , для которого $\delta = 3.54(1) \text{ mm/s}$.

Согласно [3–5], сплавы $c\text{-GeSbTe}$ могут быть получены в виде метастабильных вакансионно-неупорядоченных кубических фаз путем нагревания аморфной пленки выше температуры кристаллизации 150°C . Эти фазы имеют ромбоэдрически искаженные решетки типа NaCl ($Fm\bar{3}m$) со стехиометрическими вакансиями. Анионоподобные позиции заняты атомами Te , а катионоподобные позиции — атомами Ge , Sb , и 20% их вакантны. Методом XAFS [9] было продемонстрировано, что шесть соседних связей $\text{Ge}-\text{Te}$ с узлами октаэдрической симметрии разделяются на три короткие и три длинные связи, как в GeTe -кристалле [29].

Данные МС на примесных атомах ^{119}Sn для пленок $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований метастабильных вакансионно-неупорядоченных кубических соединений $c\text{-GeSbTe}$. Двухвалентное олово Sn^{2+} (электронная конфигурация $5s^2p^x$) замещает двухвалентный германий Ge^{2+} (электронная конфигурация $4s^2p^x$) в позициях $4b$ ромбоэдрически искаженной решетки типа NaCl , и в ближайшем окружении шестикоординированных атомов германия находятся только атомы теллура. Именно последним обстоятельством объясняется близость изомерных сдвигов спектров ^{119}Sn соединений $c\text{-GeSbTe}$ к изомерному сдвигу спектра ^{119}Sn 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 ромбоэдрическим искажением решетки типа NaCl этих соединений, а также с большой концентрацией случайным образом распределенных стехиометрических вакансий.

Отметим, что, изменение локальной структуры атомов германия в процессе аморфизации соединений GeSbTe (переход от двухвалентного шестикоординированного состояния к четырехвалентному четырехкоординированному состоянию) не является особенностью только соединений GeSbTe , поскольку аналогичный эффект наблюдался ранее и для сплавов системы $\text{Ge}-\text{As}-\text{Te}$ [16,17].

Для пленки $c\text{-Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ рентгенофазовый анализ показал наличие двух фаз — соединения GeTe и элементарного теллура. Изомерный сдвиг мессбауэровского спектра ^{119}Sn этого образца ($\delta = 3.53(1) \text{ mm/s}$) близок по изомерному сдвигу к спектру соединения SnTe , но обнаруживает несколько большую ширину ($G = 1.13(2) \text{ mm/s}$). В системе $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ существует непрерывный ряд твердых растворов и, очевидно, при кристаллизации стекла образуется твердый раствор состава $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{1.5}$, который при 80 K имеет структуру ромбоэдрически искаженной решетки NaCl [30]. Нарушение кубической симметрии локального окружения атомов олова в $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{1.5}$ приводит к возникновению градиента электрического поля на ядрах

^{119}Sn и квадрупольному расщеплению спектра. Поэтому уширение спектра пленок $c\text{-Ge}_{14.5}\text{Sn}_{0.5}\text{Te}_{85}$ мы интерпретировали как следствие неразрешенного квадрупольного расщепления. Полученное значение квадрупольного расщепления ($QS = 0.42(3) \text{ mm/c}$) свидетельствует о незначительном искажении октаэдрического окружения атомов олова, и можно считать, что координационное число олова в кристаллическом образце равно шести.

3.3. Атомы сурьмы в аморфных и кристаллических пленках GeSbTe

Изомерные сдвиги спектров ^{121}Sb пленок $a\text{-GeSbTe}$ и $c\text{-GeSbTe}$, а также спектр соединения Sb_2Te_3 лежат в пределах $\delta \sim 5.1-5.5 \text{ mm/s}$, что типично для спектров ^{121}Sb трехвалентных соединений сурьмы. Следует сделать вывод о близости локальной структуры атомов сурьмы во всех исследованных пленках к локальной структуре атомов сурьмы в соединении Sb_2Te_3 . Кристаллический теллурид сурьмы имеет ромбоэдрическую структуру [18]. Она содержит два типа октаэдрических позиций, различающихся степенью искажения, которые заняты атомами трехвалентной сурьмы. В локальном окружении сурьмы находятся только атомы двухвалентного теллура

Таким образом, данные МС подтверждают выводы авторов работ [9,15] о том, что локальное расположение атомов вокруг атома Sb в процессе кристаллизации аморфной пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ остается практически неизменным, т.е. структурные изменения происходят внутри локального расположения атомов Sb , которые играют роль стержня общей структурной стабильности (с тем уточнением, что это справедливо для всех сплавов GaSbTe).

3.4. Атомы теллура в аморфных и кристаллических пленках GeSbTe

Изомерные сдвиги спектров ^{125}Te пленок $a\text{-GeSbTe}$ и $c\text{-GeSbTe}$ близки к параметрам спектров ^{125}Te соединений двухвалентного теллура GeTe и Sb_2Te_3 . Поэтому на рис. 5 и 6 показано разложение экспериментальных спектров пленок $a\text{-GeSbTe}$ и $c\text{-GeSbTe}$ на два синглета с параметрами, близкими к параметрам спектров ^{125}Te соединений GeTe ($\delta = 1.23(4) \text{ mm/s}$, $G = 6.90(8) \text{ mm/s}$) и Sb_2Te_3 ($\delta = 1.38(4) \text{ mm/s}$, $G = 6.90(8) \text{ mm/s}$), причем для спектров пленок варьировались амплитуды составляющих спектров в соответствии с химическим составом пленок. Удовлетворительное согласие расчетных и экспериментальных спектров ^{125}Te пленок позволяет сделать вывод, что в кристаллических и аморфных пленках локальные структуры атомов теллура соответствуют структурным единицам соединений GeTe и Sb_2Te_3 . Первое из них имеет решетку типа NaCl с ромбоэдрическим искажением, а в ближайшем окружении двухвалентных шестикоординированных атомов теллура находятся атомы германия [29]. Второе имеет структуру,

содержащую листы толщиной пять атомов в порядке Te-Sb-Te-Sb-Te , причем атомы теллура пограничных слоев образуют только три связи, тогда как атомы теллура внутри слоев образуют шесть связей с атомами сурьмы [20].

Заключение

Методом МС на изотопах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te определено локальное окружение атомов в аморфных и кристаллических пленках $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ (где $x = 0.5, 1, 2, 3$). Примесные атомы олова в структуре аморфных пленок изовалентно замещают четырехвалентные атомы германия, образующие тетраэдрическую систему химических связей (локальное координационное число атомов германия в аморфных пленках равно четырем), а в локальном окружении атомов германия находятся преимущественно атомы теллура. Искажения углов между связями атомов германия (олова) с атомами теллура в его ближайшем окружении приводит к уширению спектра за счет неразрешенного квадрупольного расщепления. Флуктуации в расстояниях от атомов германия (олова) до атомов теллура при сохранении тетраэдрической системы химических связей приведет к уширению спектра за счет неоднородного изомерного сдвига.

Данные МС на примесных атомах ^{119}Sn для кристаллических пленок согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований — двухвалентное олово замещает двухвалентный германий в ромбоэдрически искаженной решетке типа NaCl . Уширение мессбауэровских спектров кристаллических тройных соединений $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ связано как с искажением решетки, так и с наличием в катионной подрешетке этих соединений большой концентрации стехиометрических вакансий.

Сделан вывод о близости локальной структуры атомов как сурьмы, так и теллура в аморфных и кристаллических пленках $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Lencer, M. Salinga, 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, LY. Chen, C.Z. Wang, K.M. Ho. *J. Alloys and Compounds*, **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] Xue-Peng Wang, Xian-Bin Li, Nian-Ke Chen, Qi-Dai Chen, Xiao-Dong Han, Shengbai Zhang, Hong-Bo Sun. *Acta Mater.*, **136**, 242 (2017). DOI:10.1016/j.actamat.2017.07.006&partner
- [5] Z. Sun, S. Kyrsta, D. Music, R. Ahuja, J.M. Schneider. *Solid State Commun.*, **143**, 240 (2007). DOI: 10.1016/j.ssc.2007.05.018
- [6] P. Urban. *Cryst. Eng. Comm.*, **15**, 4823 (2013). DOI: 10.1039/C3CE26956F.
- [7] A. Lotnyk, U. Ross, S. Bernütz, E. Thelander, B. Rauschenbach. *Sci. Rep.*, **6**, 26724 (2016). DOI: 10.1038/srep26724
- [8] 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.org/10.1038/s42004-019-0114-7
- [9] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominga, T. Uruga. *Nat. Mater.*, **3**, 703 (2004). DOI: 10.1038/nmat1215
- [10] 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
- [11] D.A. Baker, M.A. Paesler, G. Lucovsky, S.C. Agarwal, P.C. Taylor, *J. Non-Cryst. Solids*, **352**, 1621 (2006). DOI: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.11.079
- [12] 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
- [13] Z. Sun, J. Zhou, R. Ahuja. *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 055507 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.055507
- [14] M. Jung, H.J. Shin, K. Kim, J.S.Noh, J. Chung. *Appl. Phys. Lett.*, **89**, 043503 (2006). DOI: 10.1063/1.2236216 89
- [15] J.R. Stelhorn, S. Hosokawa, S. Kohara. *Analytical Sci.*, **36**, 5 (2020). DOI: 10.2116/analsci.19SAR02
- [16] А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков, К.Б. Шахович. *ФТП*, **53**, 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]
- [17] P.P. Seregin, V.P. Sivkov, F.S. Nasredinov, L.N. Vasilev, Yu.V. Krylnikov, Y.P. Kostikov. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **39**, 437 (1977).
- [18] Г.А. Бордовский, А.В. Марченко, Ф.С. Насрединов, Ю.А. Петрушин, П.П. Серегин. *ФХС*, **47**, 179 (2021). DOI: 10.31857/S0132665121020037 [G.A. Bordovskii, A.V. Marchenko, F.S. Nasredinov, Ya.A. Petrushin, P.P. Seregin. *Glass Phys. Chem.*, **47**, 166 (2021). DOI: 10.1134/S1087659621020036]
- [19] А.В. Марченко, Е.И. Теруков, Ф.С. Насрединов, Ю.А. Петрушин, П.П. Серегин. *ФТП*, **55**, 3 (2021). DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53441.186-22 [A.V. Marchenko, E.I. Terukov, F.S. Nasredinov, Ya.A. Petrushin. *Semiconductors*, **55**, 1 (2021). DOI: 10.1134/S1063782621010127]
- [20] F. Ledda, C. Muntoni, A. Rucci, S. Serici, G. Alonzo, M. Con-siglio, T. Bressani. *Hyperfine Interactions*, **41**, 591, (1988).
- [21] S. Rigamonti, G. Petrini. *Phys. Stat. Sol. (a)*, **41**, 591 (1970).
- [22] Г.А. Бордовский, Е.И. Теруков, Н.И. Анисимова, А.В. Марченко, П.П. Серегин. *ФТП*, **43**, 1232 (2009). [G.A. Bordovskii, E.I. Terukov, N.I. Anisimova, A.V. Marchenko, P.P. Seregin. *Semiconductors*, **43**, 1193 (2009). DOI: 10.1134/S1063782609090164]
- [23] M. Micoulaut, K. Gunasekera, S. Ravindren, P. Boolchand. *Phys. Rev. B*, **90**, 094207 (2014). DOI: 10.1103/PhysRevB.90.094207
- [24] P. Boolchand, B.B. Triplett, S.S. Hanna. *Mössbauer Effect Methodology* (New England Nuclear Corporation, 1974)

- [25] M.K. Gauer, I. Dezzi, U. Gonser, G. Langouche, H. Ruppertsberg. *J. Non-Cryst. Solids*, **101**, 31 (1988).
DOI: 10.1016/0022-3093(88)90365-1
- [26] M.K. Gauer, I. Dezzi, U. Gonser, G. Langouche, H. Ruppertsberg. *J. Non-Cryst. Solids*, **109**, 247 (1989).
DOI: 10.1016/0022-3093(88)90365-1
- [27] R. Mantovan, R. Fallica, A. Mokhles Gerami, T.E. Molhol, C. Wiemer, M. Longo, H.P. Gunnlaugsson, K. Johnston, H. Masenda, D. Naidoo, M. Ncube, K. Bharuth-Ram, M. Fanciulli, H.P. Gislason, G. Langouche, S. Glafsson, G. Weyer. *Scientific Rep.*, **7**, 8234 (2017).
DOI: 10.1038/s41598-017-08275-5
- [28] R.W. Olesinski, G.J. Abbaschian. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, **5**, 265 (1984).
- [29] T. Chattopadhyay, J.X. Boucherle, H.G. von Schnering. *J. Phys. C*, **20**, 1431 (1987).
- [30] K. Bobokhuzhaev, A. Marchenko, P. Seregin. *Structural and Anti-Structural Defects in Chalcogenide Semiconductors. Mössbauer Spectroscopy* (LAP Lambert Academic Publishing, 2020)