

---

---

ПРИРОДА ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ В АМОРФНЫХ  
И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  И  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$

© 2023 г. Г. А. Бордовский<sup>1</sup>, А. В. Марченко<sup>1</sup>, Ф. С. Насредин<sup>2</sup>,  
Ю. А. Петрушин<sup>1</sup>, П. П. Серегин<sup>1, \*</sup>

<sup>1</sup>Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена,  
наб. реки Мойки, 48, Санкт-Петербург, 191186 Россия

<sup>2</sup>Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
ул. Политехническая, 29, Санкт-Петербург, 195251 Россия

\*e-mail: ppseregin@mail.ru

Поступила в редакцию 06.05.2022 г.

После доработки 01.09.2022 г.

Принята к публикации 05.09.2022 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$  определено валентное состояние и локальное окружение атомов в аморфных и кристаллических пленках  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ . В кристаллических пленках двухвалентный германий находится в октаэдрических позициях ромбоэдрически искаженной решетки типа NaCl, тогда как в аморфных пленках четырехвалентные атомы германия образуют тетраэдрическую систему химических связей. Во всех пленках в ближайшем окружении германия находятся преимущественно атомы теллура. Трехвалентные атомы сурьмы в кристаллических и аморфных пленках занимают два типа октаэдрических позиций, различающихся степенью искажения, а в ближайшем окружении сурьмы находятся атомы теллура. Наконец, во всех пленках локальные структуры атомов теллура соответствуют структурным единицам теллура в соединениях  $\text{GeTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

**Ключевые слова:** локальная структура, мессбауэровская спектроскопия, аморфные и кристаллические пленки  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$

**DOI:** 10.31857/S0132665122600339, **EDN:** CFRZLF

## ВВЕДЕНИЕ

Материалы с фазовым переходом благодаря значительному контрасту в проводимости и отражательной способности между кристаллической и аморфной фазами могут использоваться для хранения и кодирования данных для энергонезависимой памяти [1]. Считается, что составы, лежащие на псевдобинарной линии  $\text{GeTe}$ – $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ , и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ , обозначим их  $\text{GeSbTe}$ ) являются наиболее перспективными материалами для создания перезаписываемых оптических запоминающих устройств поскольку они обладают малым временем кристаллизации, идеальной обратимостью между аморфным и кристаллическим состояниями и высокой термической стабильностью [2]. На сегодняшний день кристаллические структуры сплавов  $\text{GeSbTe}$  (обозначим их  $c\text{-GeSbTe}$ ) подробно исследованы [3–8]. Также было проведено много исследований с целью определения структуры ближнего порядка аморфных сплавов  $\text{GeSbTe}$  (обозначим их  $a\text{-GeSbTe}$ ) [9–15], однако эти структуры все еще обсуждается [2, 3, 15]. В частности, даже для наиболее детально исследованных спектроскопией тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (X-ray absorption

fine-structure spectroscopy, XAFS) аморфных сплавов  $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  существуют противоречия в интерпретации экспериментальных результатов [9–12] и очевидна необходимость использования в подобных исследованиях экспериментальных методов, чувствительных к изменениям в локальной структуре атомов во время фазового перехода из аморфного в кристаллическое состояние.

Мессбауэровская спектроскопия (МС) может явиться эффективным инструментом обнаружения изменений в локальном окружении атомов и их электронной структуры при аморфизации соединений  $\text{GaSbTe}$ . Традиционный недостаток МС – это ограниченность числа мессбауэровских зондов, которые могут быть использованы для подобных исследований. Однако, в сплавах  $\text{GeSbTe}$  все атомы имеют мессбауэровские изотопы ( $^{73}\text{Ge}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$ ), что открывает уникальную возможность использования абсорбционного варианта МС, когда такие пленки без каких-либо ограничений могут быть объектами мессбауэровского исследования. Это было продемонстрировано в работах [16, 17], посвященных исследованию перехода кристалл–аморфное в пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  методом абсорбционной и эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на зондах  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$ .

Однако, кроме работ [16, 17], а также работы [18], в которой приведены мессбауэровские спектры  $^{121}\text{Sb}$  кристаллических соединений  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ , отсутствуют мессбауэровские исследования соединений  $\text{GeSbTe}$ . Можно лишь отметить работы [19–26], в которых методом МС на изотопах  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{119}\text{Sn}$  и  $^{125}\text{Te}$  исследована структура ближнего порядка стеклообразных сплавов  $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ .

Настоящая работа посвящена исследованию методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$  природы локального окружения атомов в кристаллических и аморфных пленках  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ .

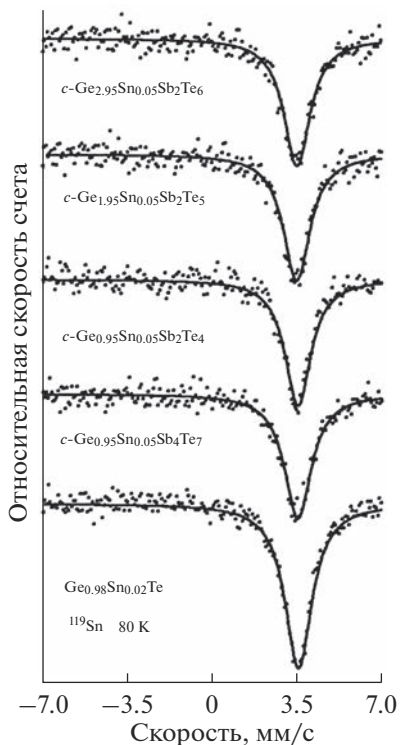
## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Нелегированные и легированные оловом  $^{119}\text{Sn}$  рентгеноаморфные пленки  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$  и  $\text{Ge}_{2.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{Ge}_{0.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{GeSb}_4\text{Te}_7$  (обозначим их  $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ ) были получены методом магнетронного распыления поликристаллических мишеней на постоянном токе в атмосфере азота на подложки из алюминиевой фольги. Для получения кристаллических пленок  $c\text{-GeSbTe}$  и  $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$  аморфные пленки отжигали при  $150^\circ\text{C}$ . Состав пленок контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Мессбауэровские спектры снимались на спектрометре CM 4201 TerLab при 80 К с источниками  $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ ,  $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$  и  $\text{Mg}_3^{125\text{m}}\text{TeO}_6$ . Изомерные сдвиги  $\delta$  спектров  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$  приводятся относительно поглотителей  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{InSb}$  и  $\text{Mg}_3\text{TeO}_6$  соответственно.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

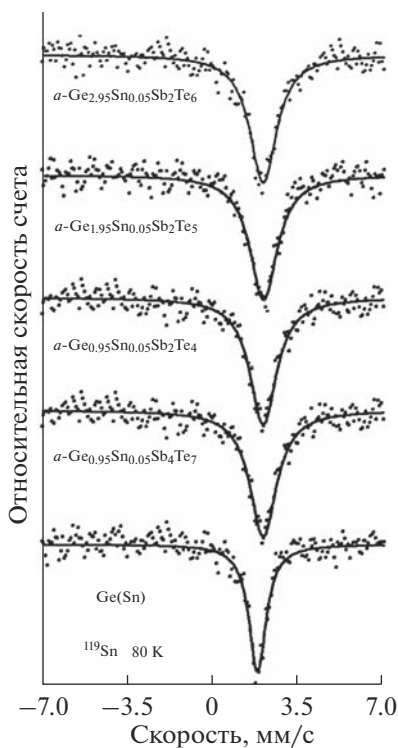
*Атомы германия в кристаллических и аморфных пленках.* Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в кристаллических и аморфных пленках  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$  приведены на рис. 1, 2. Все спектры представляют собой одиночные линии с шириной на полувысоте  $G \sim 1.30\text{--}1.36$  мм/с (при аппаратурной ширине спектров  $G_{\text{app}} = 0.79(2)$  мм/с). Спектры кристаллических пленок имеют изомерные сдвиги  $\delta \sim 3.49\text{--}3.54$  мм/с, для аморфных пленок получены значения  $\delta \sim 2.03\text{--}2.09$  мм/с.



**Рис. 1.** Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в пленках  $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{Sb}$  и в соединении  $\text{Ge}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}$ .

**Кристаллические пленки.** Спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  пленок  $c\text{-GeSbTe}$  соответствуют ионным соединениям двухвалентного олова. В частности, на рис. 1 приведен спектр примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в теллуриде германия  $\text{Ge}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}$ , для которого получено  $\delta = 3.55(1)$  мм/с и  $G = 1.36(2)$  мм/с. Эти параметры соответствуют двухвалентному шестикоординированному олову, которое изовалентно замещает в катионных узлах кристаллической решетки  $\text{GeTe}$  атомы двухвалентного шестикоординированного германия. Соединение  $\text{GeTe}$  кристаллизуется в ромбоэдрически искаженной решетке типа  $\text{NaCl}$  [27] и последним обстоятельством объясняется уширение спектра примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в твердом растворе  $\text{Ge}_{0.98}\text{Sn}_{0.02}\text{Te}$ . Уширение спектров тройных соединений связано также с наличием в катионной подрешетке этих соединений большой концентрации стехиометрических вакансий [27].

Следует отметить, что нагревание аморфной пленки соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  выше температуры кристаллизации  $150^\circ\text{C}$  приводит к образованию метастабильной вакансионно-неупорядоченной кубической фазы [3, 4]. Эта фаза имеет ромбоэдрически искаженную решетку  $\text{NaCl}$  ( $Fm\bar{3}m$ ), анионноподобные позиции которой заняты атомами  $\text{Te}$ , катионноподобные позиции заняты атомами  $\text{Ge}$  и  $\text{Sb}$ , а 20% их вакантны [3, 4, 9]. В принципе, структурные описания на основе ромбоэдрически искаженной решетки  $\text{NaCl}$  возможны и для сплавов  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$  и  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$  [5].



**Рис. 2.** Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в пленках  $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{Sb}$  и в кристаллическом германии.

Данные мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах  $^{119}\text{Sn}$  для пленок  $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$  согласуются с результатами рентгеноструктурных исследований метастабильных вакансионно-неупорядоченных кубических соединений  $c\text{-GeSbTe}$ . Двухвалентное олово  $\text{Sn}^{2+}$  (электронная конфигурация  $5s^2p^x$ ) замещает двухвалентный германий  $\text{Ge}^{2+}$  (электронная конфигурация  $4s^2p^x$ ) в позициях  $4b$  ромбоэдрически искаженной решетке NaCl и в ближайшем окружении шестикординированных атомов германия находятся только атомы теллура. Именно последним обстоятельством объясняется близость изомерных сдвигов спектров  $^{119}\text{Sn}$  соединений  $c\text{-GeSbTe}$  к изомерному сдвигу спектра  $^{119}\text{Sn}$  соединения  $\text{SnTe}$  (для него  $\delta = 3.54(1)$  мм/с и  $G = 0.94(2)$  мм/с) и к изомерному сдвигу спектра примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в соединении  $\text{GeTe}$ . Уширение спектров тройных соединений  $c\text{-GeSbTe}$  по сравнению с шириной спектра  $\text{SnTe}$  связано как с ромбоэдрическим искажением кристаллических решеток соединений  $c\text{-GeSbTe}$  (шесть связей  $\text{Ge}\text{--}\text{Te}$  в узлах с октаэдрической симметрией разделяются на три короткие и три длинные связи, как в кристалле  $\text{GeTe}$  [9, 27]), так и с наличием в катионной подрешетке этих соединений большой концентрации случайным образом распределенных стехиометрических вакансий [3–8].

**Аморфные пленки.** Первая проблема, которую позволяет решить мессбауэровская спектроскопия — это определение валентного состояния и локального координационного числа атомов германия в аморфных пленках  $a\text{-GeSbTe}$ .

Изомерные сдвиги спектров  $^{119}\text{Sn}$  аморфных пленок  $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Sb}$ , имеют значения, близкие к значениям изомерных сдвигов спектров примесных атомов олова  $^{119}\text{Sn}$  в монокристаллическом германии ( $\delta = 1.79(1)$ , см. рис. 2) и спектра серого олова  $\alpha\text{-Sn}$  ( $\delta = 2.10(1)$  мм/с), которые образуют область изомерных сдвигов соединений четырехвалентного олова с тетраэдрической  $sp^3$  системой химических связей. Отсюда можно сделать вывод, что примесные атомы олова в структуре пленок  $a\text{-GeSbTe}$  изовалентно замещают четырехвалентные атомы германия, образующие тетраэдрическую систему химических связей (локальное координационное число атомов германия в аморфных пленках равно четырем).

Вторая проблема, которая решается с помощью мессбауэровской спектроскопии — это определение химической природы атомов, находящихся в ближайшем окружении атомов германия в пленках  $a\text{-GeSbTe}$ . Следует обратить внимание, что в случае нахождения в локальном окружении атомов германия также атомов германия (т.е. образование химических связей  $\text{Ge}-\text{Ge}$ ) изомерный сдвиг спектров  $^{119}\text{Sn}$  аморфных пленок должен быть  $\sim 1.80$  мм/с (как для спектра примесных атомов олова в монокристаллическом Ge), тогда как спектры всех аморфных пленок имеют изомерные сдвиги в пределах  $\delta \sim 2.06\text{--}2.09$  мм/с. Отметим, что в этих же пределах лежат изомерные сдвиги спектров примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в стеклообразном сплаве  $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ , в которых атомы германия (олова) четырехвалентны, образуют систему  $sp^3$  связей (их координационное число равно четырем) и имеют в локальном окружении только атомы теллура [20, 21]. Подтверждением этого вывода может служить тот факт, что изомерный сдвиг спектров  $^{119}\text{Sn}$  пленок  $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$  монотонно возрастает от значения  $2.03(1)$  мм/с для состава  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$  (содержит 27.3 ат. % Ge) до значения  $2.07(1)$  мм/с для состава  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$  (содержит 8.3 ат. % Ge). Исходя из всего выше приведенного, следует заключить, что в аморфных пленках  $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$  и  $a\text{-GeSbTe}$  в локальном окружении атомов германия находятся атомы теллура.

Колобовым и др. [9] на основании данных XAFS для описания перехода порядок—беспорядок в пленках соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  предположили, что аморфизация пленок сопровождается перемещением атомов германия из октаэдрических позиций, занятых в кристаллической пленке, в тетраэдрические позиции с четырьмя атомами Te в локальном окружении. Однако, Бейкер и др. [10, 11], также используя метод EXAFS, заключили, что в пленках  $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  атомы германия образуют структурные единицы  $\text{Te}_3\text{Ge}-\text{GeTe}_3$ , в которых преимущественно образуются связи  $\text{Ge}-\text{Ge}$ . Впрочем, авторы [12] методом EXAFS в сочетании с дифракцией рентгеновских лучей высоких энергий и дифракцией нейтронов, в аморфных пленках  $a\text{-Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $a\text{-GeSb}_2\text{Te}_4$  обнаружили связи  $\text{Ge}-\text{Ge}$  и  $\text{Ge}-\text{Sb}$  (в то время как связи  $\text{Te}-\text{Te}$  и  $\text{Sb}-\text{Sb}$  не были обнаружены), а атомы германия имеют четырехкратную координацию. Наконец, используя метод аномального рассеяния рентгеновских лучей вблизи К-краев поглощения атомов германия, сурьмы и теллура, авторы [15] для аморфной фазы  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  обнаружили, что половина атомов германия имеют октаэдрическое окружение, аналогичное таковому в кристаллической фазе, а вторая половина атомов германия имеет тетраэдрическую симметрию и создает энергетический барьер между аморфной и кристаллической фазами, обеспечивая длительное время жизни аморфной модификации.

Полученные нами данные мессбауэровской спектроскопии находятся в согласии с представлениями авторов [9] о локальной структуре атомов германия в аморфном соединении  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и позволяют распространить эти представления на другие аморфные соединения  $a\text{-GeSbTe}$ : четырехвалентные атомы германия образуют тетраэдрическую систему химических связей в структурной сетке аморфной матрицы и имеют в

своем ближайшем окружении преимущественно атомы теллура. Также подтверждается вывод авторов [12], что в аморфных соединениях  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  атомы германия имеют четырехкратную координацию (с тем лишь уточнением, что это справедливо для всех аморфных пленок  $\alpha\text{-GaSbTe}$ ).

Мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в пленках  $\alpha\text{-GaSbTe}$  уширены по сравнению с аппаратурной шириной спектров  $^{119}\text{Sn}$ . Это может быть следствием искажения углов между химическими связями атомов олова и германия с атомами теллура в их ближайшем окружении (уширению спектра за счет неразрешенного квадрупольного расщепления  $QS$ ). Обработка экспериментальных спектров в таком предположении (т. е.  $QS < 1.5 G_{\text{app}}$ , где  $G_{\text{app}} = 0.79(2)$  мм/с) приводит к выводу, что значение квадрупольного расщепления может достигать значения  $QS = 0.55(4)$  мм/с. Такая величина  $QS$  свидетельствует об искажении валентных углов до  $20^\circ$  относительно нормального тетраэдрического угла  $109^\circ 28'$ .

Уширение спектров примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в пленках  $\alpha\text{-GaSbTe}$  может быть связано и с флуктуациями в расстояниях от атомов олова (германия) до атомов теллура при сохранении тетраэдрической системы химических связей (уширению спектра за счет неоднородного изомерного сдвига). Если принять, что распределение величин изомерных сдвигов подчиняется закону Гаусса

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

(где  $\delta_0$  — среднее значение изомерного сдвига,  $\sigma$  — его среднеквадратичное отклонение), то форма мессбауэровского спектра может быть рассчитана согласно формуле

$$N(V) = N_\infty \left\{ 1 - \varepsilon \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp\left[-\frac{(V^* - \delta_0)^2}{2\sigma^2}\right]}{4\left(\frac{V - V^*}{G}\right)^2 + 1} dV^* \right\}, \quad (2)$$

где  $V^*$  — скорость, соответствующая изомерному сдвигу  $\delta$ ;  $N(V)$  и  $N_\infty$  — скорости счета в каналах, отвечающих скоростям  $V$  и  $V_\infty \rightarrow \infty$ ;  $\varepsilon$  — параметр, характеризующий амплитуду спектра.

Для согласование ширин расчетных и экспериментальных спектров аморфных пленок  $\alpha\text{-GeSnSbTe}$  необходимо принять  $\sigma = 0.20\text{--}0.17$  мм/с. Используя зависимость изомерного сдвига  $\delta$  мессбауэровского спектра  $^{119}\text{Sn}$  от заселенностей  $5s$ - и  $5p$ -подоболочек олова  $n_s$  и  $n_p$  соответственно [28], и считая, что в стеклах реализуется  $sp^3$ -конфигурация химических связей олова, мы получили, что экспериментальное значение  $\sigma$  отвечает изменениям в электронной конфигурации олова от  $5s^{0.92}p^{2.76}$  до  $5s^{1.15}p^{3.45}$  (погрешности в определении  $n_s$  и  $n_p$ , связаны с погрешностью в определении  $\delta$  и равны соответственно  $\pm 0.01$  и  $\pm 0.04$ ). Наиболее вероятна конфигурация  $5s^{1.01}p^{3.03}$ , которая соответствует атомной конфигурации, когда в ближайшем окружении атомов олова находится на равных расстояниях четыре атома теллура и эффективный заряд атомов олова близок к нулю. Электронные конфигурации  $5s^{0.92}p^{2.76}$  и  $5s^{1.15}p^{3.45}$  отвечают атомам олова, связанным с четырьмя атомами теллура, причем эти связи носят частично ионный характер (эффективный заряд олова  $+0.32e$  и  $-0.60e$  соответственно). Поскольку реализуются обе причины уширения мессбауэровского спектра, то это и приводит к появлению в спектре линий с изомерным сдвигом, отвечающим аномальной электронной конфигурации  $5s^{1.15}p^{3.45}$ .

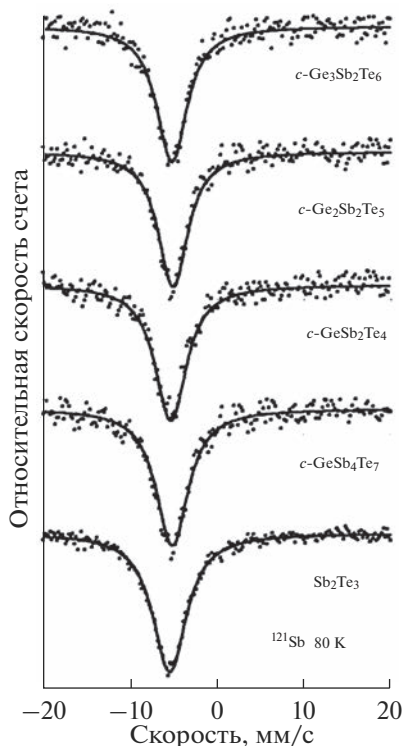


Рис. 3. Мессбауэровские спектры  $^{121}\text{Sb}$  пленок  $c\text{-GeSbTe}$  и соединения  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

*Атомы сурьмы и теллура в аморфных и кристаллических пленках.* Спектры  $^{121}\text{Sb}$  кристаллических и аморфных пленок  $\text{GeSbTe}$ , а также соединения  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (рис. 3, 4), представляют собой одиночные уширенные линии  $G \sim 5.4\text{--}5.7$  мм/с (при аппаратной ширине спектральных линий для изотопа  $^{121}\text{Sb}$   $G_{\text{app}} = 2.35(6)$  мм/с), изомерные сдвиги которых ( $\delta \sim 5.1\text{--}5.5$  мм/с) лежат в пределах, которые типичны для спектров  $^{121}\text{Sb}$  трехвалентных соединений сурьмы. Это свидетельствует в пользу того, что локальные структуры атомов сурьмы во всех исследованных пленках соответствуют локальной структуре атомов сурьмы в соединении  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ : имеется два типа октаэдрических позиций, различающихся степенью искажения, которые заняты атомами трехвалентной сурьмы, причем в локальном окружении сурьмы находятся только атомы двухвалентного теллура. Это согласуется с выводами авторов работ [9, 15] о том, что локальная структура атомов сурьмы в процессе кристаллизации аморфной пленки  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  остается практически неизменной (с тем уточнением, что это справедливо для всех сплавов  $\text{GaSbTe}$ ).

Спектры  $^{125}\text{Te}$  кристаллических и аморфных пленок  $\text{GeSbTe}$  (рис. 5, 6) представляют собой одиночные уширенные линии  $G \sim 6.90$  мм/с (при аппаратной ширине спектральных линий для изотопа  $^{125}\text{Te}$   $G_{\text{app}} = 6.00(8)$  мм/с) с изомерными сдвигами  $\delta \sim \sim 1.32\text{--}1.39$  мм/с. Параметры спектров  $^{125}\text{Te}$  пленок близки к параметрам спектров  $^{125}\text{Te}$  соединений двухвалентного теллура  $\text{GeTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и на рис. 5, 6 показано разло-

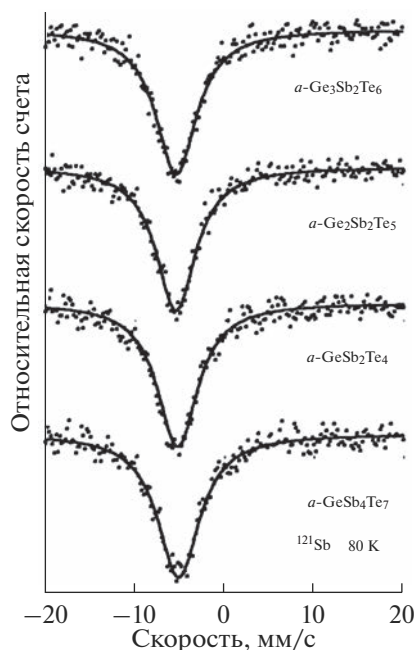


Рис. 4. Мессбауэровские спектры  $^{121}\text{Sb}$  пленок  $a\text{-GeSbTe}$ .

жение экспериментальных спектров пленок на два синглета с параметрами, близкими к параметрам спектров  $^{125}\text{Te}$  соединений  $\text{GeTe}$  ( $\delta = 1.23$  мм/с,  $G = 6.90$  мм/с) и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  ( $\delta = 1.38$  мм/с,  $G = 6.90$  мм/с). Поскольку получено согласие параметров расчетных и экспериментальных спектров, то можно заключить, что в кристаллических и аморфных пленках локальные структуры атомов теллура соответствуют структурным единицам соединений  $\text{GeTe}$  (решетка типа  $\text{NaCl}$  с ромбоэдрическим искажением, в ближайшем окружении двухвалентных шестикоординированных атомов теллура находятся атомы германия [27]) и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (структура, содержащая листы толщиной пять атомов в порядке  $\text{Te-Sb-Te-Sb-Te}$ , причем атомы теллура пограничных слоев трехкоординированы, тогда как атомы теллура внутри слоев образуют шесть связей с атомами сурьмы [18]).

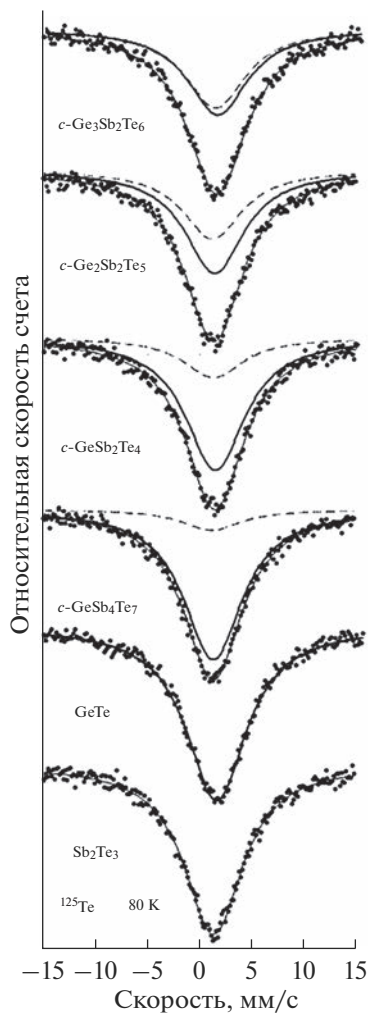
## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопах  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$  определено локальное окружение атомов в кристаллических и аморфных пленках  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  и  $\text{GeSb}_4\text{Te}_7$ .

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

Примесные атомы олова в структуре аморфных пленок  $a\text{-GeSnSbTe}$  изовалентно замещают четырехвалентные атомы германия, образующих тетраэдрическую систему





**Рис. 5.** Мессбауэровские спектры  $^{125}\text{Te}$  пленок  $c\text{-GeSbTe}$  и соединений  $\text{GeTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ . Показано разложение экспериментальных спектров на два синглета, отвечающих соединениям  $\text{GeTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

химических связей (локальное координационное число атомов германия в аморфных пленках  $a\text{-GeSbTe}$  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.

Сделан вывод о близости локальной структуры атомов как сурьмы, так и теллура в аморфных и кристаллических пленках  $\text{GeSbTe}$ .

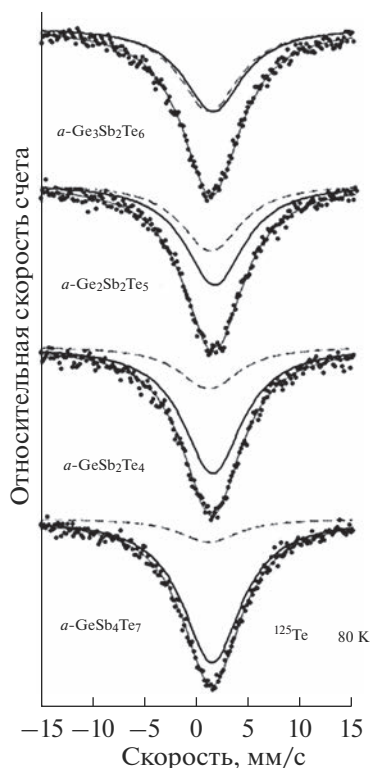


Рис. 6. Мессбауэровские спектры  $^{125}\text{Te}$  пленок  $a\text{-GeSbTe}$ . Показано разложение экспериментальных спектров на два синглета, отвечающих соединениям  $\text{GeTe}$  и  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ .

#### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lencer D., Salinga M., Wuttig M. Design rules for phase-change materials in data storage applications // *Adv. Mater.* 2011. V. 23. P. 2030.
2. Qiao C., Guo Y.R., Wang J.J., Shen H., Wang S.Y., Zheng Y.X., Zhang R.J., Chen LY., Wang C.Z., Ho K.M. The local structural differences in amorphous Ge–Sb–Te alloys // *J. Alloys and Compounds*. 2019. V. 774. P. 748.
3. Zhang B., Wang X.P., Shen Z.J., Li X.B., Wang C.S., Chen Y.J., Li J.X., Zhang J.X., Zhang Z., Zhang S.B., Han X.D. Vacancy structures and melting behavior in rock-salt  $\text{GeSbTe}$  // *Sci. Rep.* 2016. V. 6. P. 25453.
4. Wang X., Li X., Chen N., Chen Q., Han X., Zhang S., Sun H. Element-specific amorphization of vacancy-ordered  $\text{GeSbTe}$  for ternary-state phase change memory // *Acta Material.* 2017. V. 136. P. 242.
5. Sun Z., Kyrsta S., Music D., Ahuja R., Schneider J. Structure of the Ge–Sb–Te phase-change materials studied by theory and experiment // *Solid State Communications*. 2007. V. 143. P. 240.
6. Urban P. Temperature dependent resonant X-ray diffraction of single-crystalline  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *Cryst. Eng. Comm.* 2013. V. 15. P. 4823.
7. Lotnyk A., Ross U., Bernütz S., Thelander R., Rauschenbach B. Local atomic arrangements and lattice distortions in layered Ge–Sb–Te crystal structures // *Scientific Reports*. 2016. V. 6. P. 26724.
8. Zheng Y., Wang Y., Xin T., Cheng Y., Huang R., Liu P., Luo M., Zhang Z., Lv S., Song Z., Feng S. Direct atomic identification of cation migration induced gradual cubic-to-hexagonal phase transition in  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *Communications Chemistry*. 2019. V. 2. art 1.

9. Kolobov A.V., Font P., Frenkel A.I., Ankudinov A.L., Tominga J., Uruga T. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media // *Nat. Mater.* 2004. V. 3. P. 703.
10. Paesler M.A., Baker D.A., Lucovsky G., Taylor P.C., Washington J.S. Bond constraint theory and EXAFS studies of local bonding structures of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , and  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$  // *J. Optoelectronics and Advanced Materials* 2007. V. 9. P. 2996.
11. Baker D.A., Paesler M.A., Lucovsky G., Agarwal S.C., Taylor P.C. EXAFS study of amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *J. Non-Cryst. Solids*. 2006. V. 352. P. 1621.
12. Jónvári P., Kaban I., Steiner J., Beuneu B., Schöps A., Webb M.A. Local order in amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  and  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  // *Physical Review B*. 2008. V. 77. art. 035202.
13. Sun Z., Zhou J., Ahuja R. Structure of Amorphous Ge–Sb–Te Solids // *Phys. Rev. Lett.* 2006. V. 96. art. 055507.
14. Jung M., Shin H.J., Kim K., Noh J.S., Chung J. High-resolution x-ray photoelectron spectroscopy on oxygen-free amorphous  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *Applied Physics Letters*. 2006. V. 89. art. 043503.
15. Stellhorn J.R., Hosokawa S., Kohara S. Local- and Intermediate-Range Structures on Ordinary and Exotic Phase-Change Materials by Anomalous X-ray // *Scattering. Analytical Sciences*. 2020. V. 36. P. 5.
16. Бордовский Г.А., Марченко А.В., Насрединов Ф.С., Петрушин Ю.А., Серегин П.П. Мессбауэровские исследования локального окружения атомов в аморфных и кристаллических пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *Физика и химия стекла*. 2021. Т. 47. С. 179.
17. Марченко А.В., Теруков Е.И., Насрединов Ф.С., Петрушин Ю.А., Серегин П.П. Структура ближнего порядка и антиструктурные дефекты олова в пленках аморфного и кристаллического  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *ФТП*. 2021. Т. 55. С. 3.
18. Ledda F., Muntoni C., Rucci A., Serici S., Alonzo G., Consiglio M., Bressani T. On the metal distribution in the system  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$  // *Hyperfine Interactions*. 1988. V. 41. P. 591.
19. Rigamonti A., Petrini G. Mössbauer Study of Properties and Phase Transitions of  $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$  // *Phys. Stat. Sol. (a)*. 1970. V. 41. P. 591.
20. Серегина Л.Н., Насрединов Ф.С., Мелех Б.Т., Маслова З.В., Тураев Э.Ю., Серегин П.П., Исследование локальной структуры стекол в системах кремний-теллур, германий-теллур и германий-теллур-мышьяк с помощью мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах олова // *Физика и химия стекла*. 1977. Т. 3. С. 328.
21. Seregin P.P., Sivkov V.P., Nasredinov F.S., Vasilev L.N., Krylnikov Yu.V., Kostikov Yu.P. The influence of the crystal-to-glass transition on the local structure of semiconductors // *Physica Status Solidi. A*. 1977. V. 39. P. 437.
22. Бордовский Г.А., Теруков Е.И., Анисимова Н.И., Марченко А.В., Серегин П.П. Локальная структура стеклообразных сплавов германий–сера, германий–селен и германий–теллур // *Физика и техника полупроводников*. 2009. Т. 43. С. 1232.
23. Micoulaut M., Gunasekera K., Ravindren S., Boolchand P. Quantitative measure of tetrahedral-sp<sup>3</sup> geometries in amorphous phase-change alloys // *Phys. Rev. B*. 2014. V. 90. art. 094207.
24. Boolchand P., Triplett B.B., Hanna S.S. Mössbauer Spectroscopy of <sup>125</sup>Te some new results and applications // *Mössbauer Effect Methodology*. 1974. Gruverman I.J. (ed). New England Nuclear Corporation.
25. Серегин П.П., Тураев Э.Ю., Андреев А.А., Мелех Б.Т. Структура ближнего порядка стеклообразных и кристаллических сплавов кремний-теллур и германий-теллур, изученная методами ЯГР и электронной спектроскопии // *Физика и химия стекла*. 1979. Т. 5. С. 659.
26. Mantovan R., Fallica R., Gerami A., Molhol T.E., Wiemer C., Longo M., Gunnlaugsson H.P., Johnston K., Masenda H., Naidoo D., Ncube M., Bharuth-Ram K., Fanciulli M., Gislason H.P., Langouche G., Glafsson S., Weyer G. Atomic-scale study of the amorphous-to-crystalline phase transition mechanism in GeTe thin films // *Scientific Reports*. 2017. V. 7. art. 8234.
27. Chattopadhyay T., Boucherle J.X., von Schnering H.G., Neutron diffraction study on the structural phase transition in GeTe // *J. Phys. C*. 1987. V. 20. P. 1431.
28. Micklitz H., Barrett P.H., Hyperfine interactions of atoms in rare-gas matrices // *Phys. Rev. B*. 1972. V. 5. P. 1704.