
МЕССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ В АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЕНКАХ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

© 2021 г. Г. А. Бордовский¹, А. В. Марченко¹, Ф. С. Насрединов²,
Ю. А. Петрушин¹, П. П. Серегин^{1, *}

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

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

*e-mail: ppseregin@mail.ru

Поступила в редакцию 09.10.2020 г.

После доработки 02.12.2020 г.

Принята к публикации 04.12.2020 г.

Методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te показано, что локальная структура атомов германия меняется в процессе кристаллизации аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (тетраэдрическая симметрия меняется на октаэдрическую). Окружение атомов сурьмы и теллура не меняется, причем для атомов сурьмы оно близко к таковому в соединении Sb_2Te_3 . Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на примесных центрах ^{119m}Sn , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов ^{119}Sb и ^{119m}Te , идентифицированы антиструктурные дефекты олова в узлах сурьмы и теллура кристаллических пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Ключевые слова: структурные и антиструктурные дефекты, мессбауэровская спектроскопия, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

DOI: 10.31857/S0132665121020037

ВВЕДЕНИЕ

Современный этап исследований фазовой памяти (ФП) на основе халькогенидных полупроводников связан с использованием инконгруэнтно плавящихся сплавов в системе Ge-Sb-Te , лежащих на линии квазибинарного разреза $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$, причем наибольший интерес вызывает состав $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Хотя не удается синтезировать соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в виде объемного стекла, но его возможно получить в виде аморфной пленки методом магнетронного распыления мишени соответствующего состава. Важным свойством пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ является их способность к быстрым и обратимым переходам между кристаллическим и аморфным состояниями при низкоэнергетических воздействиях. Одна из задач по совершенствованию технологии ФП связана с исследованиями процесса кристаллизации аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. При этом, важным является получение информации о локальной структуре аморфной пленки, поскольку невозможно описать механизм ФП без знания структурных трансформаций при обратимых фазовых переходах между аморфным и кристаллическим состояниями. В частности, исследования пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ структурно-чувствительным методом XANES (околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) позволили авторам [1] дать одно из возможных объяснений быстрого обратимого

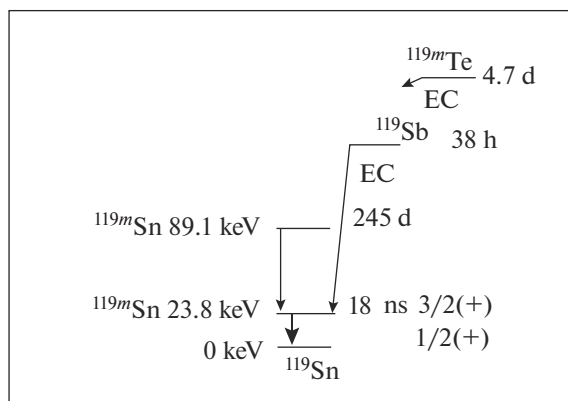


Рис. 1. Схема распада материнских изотопов ^{119m}Sn , ^{119}Sb и ^{119m}Te .

перехода из кристаллического в аморфное состояние для указанных пленок (модель “umbrella flip”).

Переход из аморфной фазы в кубическую $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ используется чаще всего, однако аморфная фаза обладает низкой термической устойчивостью и низкой плотностью. По этой причине энергонезависимая ФП в настоящее время ограничена применениями в области температур $\leq 120^\circ\text{C}$. В работе [2] предлагается заменить переход аморфная—кубическая фаза на переход из кубической в гексагональную фазу в тех же пленках. Это обеспечивает комбинацию высокого оптического контраста, термостабильности и малого изменения плотности, увеличивает максимальную рабочую температуру оптики до 240°C . Авторы [2] связывают высокий оптический контраст с увеличением разницы в структурном беспорядке при переходе от кубической к гексагональной фазе.

Эффективным методом исследования структурных перестроений в твердых телах является мессбауэровская спектроскопия [3]. Важным требованием к мессбауэровскому зонду, используемому для таких исследований, является априорная локализация его в конкретном узле кристаллической решетки или структурной сетки аморфного материала. Это требование может быть выполнено при исследовании локальной структуры кристаллических и аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на изотопах ^{125}Te , ^{121}Sb и ^{119}Sn . 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 доказано в [4–6]. Для этих целей может быть использована эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе ^{119m}Sn с материнскими ядрами ^{119}Sb и ^{119m}Te , что позволяет надежно вводить мессбауэровский зонд ^{119m}Sn в узлы сурьмы и теллура соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Как видно из схемы распада изотопов ^{119}Sb и ^{119m}Te , приведенной на рис. 1, в зависимости от химической природы материнского изотопа дочерние атомы олова могут стабилизироваться либо в узлах сурьмы (если используется изотоп ^{119}Sb), либо в узлах теллура (если используется изотоп ^{119m}Te), образуя антиструктурные дефекты олова.

В настоящей работе для исследования структурных перестроений в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ используются описанные выше абсорбционные и эмиссионные методики. Они позволили получить информацию как о структурных перестроениях в локальном окружении атомов германия, сурьмы и теллура в процесс кристаллизации аморфных

пленок, так и о природе дефектов олова в структуре кристаллических пленок. Для сравнения были проведены аналогичные исследования кристаллических соединений Sb_2Te_3 и GeTe , а также кристаллических и стеклообразных пленок состава $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ и $\text{Ge}_{1.5}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$, Sb_2Te_3 и GeTe и сплавы $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$, $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$, $\text{Ge}_{1.5}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$ и $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$ синтезировались из элементарных веществ в вакуумированных до 10^{-3} мм рт. ст. кварцевых ампулах при 1050°C .

Рентгеноаморфные пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeTe , $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$, $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$, $\text{Ge}_{1.5}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$ и $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$ были получены методом магнетронного распыления поликристаллических мишеней аналогичного состава на постоянном токе в атмосфере азота на кремниевой подложке. Для получения пленок $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ и $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$ использовали изотоп ^{119}Sn с обогащением 92%. Кристаллизацию аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводили при температурах 150°C (с образованием *fcc*-фазы) и 310°C (с образованием *hcp*-фазы) [5, 7–10]. Кристаллизация аморфных пленок $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$, $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$, $\text{Ge}_{1.5}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$ и $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$ проводилась при 250°C .

Мессбауэровские источники ^{119m}Sn на основе кристаллических пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (*hcp*-фаза) готовили путем диффузии безносительных изотопов ^{119}Sb или ^{119m}Te в аморфную пленку при температуре 310°C в течение 10 ч. Мессбауэровские источники ^{119m}Sn на основе Sb_2Te_3 и GeTe готовили сплавлением соответствующего соединения с безносительными изотопами ^{119}Sb или ^{119m}Te .

Изотопы ^{119}Sb и ^{119m}Te были получены по реакциям $^{119}\text{Sn}(p, n)^{119}\text{Sb}$ и $^{117}\text{Sn}(\alpha, 2n)^{119m}\text{Te}$ с последующим хроматографическим выделением безносительных препаратов ^{119}Sb и ^{119m}Te .

Эмиссионные ^{119m}Sn и абсорбционные ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te мессбауэровские спектры измеряли на спектрометре CM 4201 TerLab при 80 К. При измерении эмиссионных спектров использовали поглотитель CaSnO_3 (поверхностная плотность по олову 5 mg/cm^2). Для источников, приготовленных с использованием ^{119m}Te , спектры снимали после установления динамического радиоактивного равновесия между изотопами ^{119}Sb и ^{119m}Te . При измерении абсорбционных спектров ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te использовали источники $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$, $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$ и $\text{Zn}^{125m}\text{Te}$, соответственно. Аппаратурные ширины спектральных линий (G_{app}) для спектров ^{119m}Sn , ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te составляли соответственно 0.80(2), 0.79(2), 2.35(6) и 6.20(6) mm/s. Изомерные сдвиги (IS) спектров ^{119m}Sn , ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te приводятся относительно спектров поглотителей CaSnO_3 , InSb и ZnTe соответственно.

Состав аморфных и кристаллических пленок $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_{1-x-y}$, а также состав мишеней, контролировали методом рентенофлуоресцентного анализа (РФА). Из элементарных веществ были синтезированы поликристаллические сплавы $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_{1-x-y}$ ($\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$, $\text{Ge}_{14}\text{Sb}_{29}\text{Te}_{57}$, $\text{Ge}_8\text{Sb}_{34}\text{Te}_{58}$, $\text{Sb}_{40}\text{Te}_{60}$ и $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$). Значения x и y приведены с погрешностью ± 0.5 исходя из состава исходной шихты. Рентгенофлуоресцентные спектры измеряли на спектрометре X–Art M при значении анодного напряжения 35 kV. Типичные рентгенофлуоресцентные спектры аморфной пленки и мишени состава $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$ приведены на рис. 2.

Сначала определялись площади под K_α -линиями германия S_{Ge} , сурьмы S_{Sb} и теллура S_{Te} , а затем с помощью соотношений типа $x_{\text{RFA}} = S_{\text{Ge}} / (S_{\text{Ge}} + S_{\text{Sb}} + S_{\text{Te}})$ вычисляли

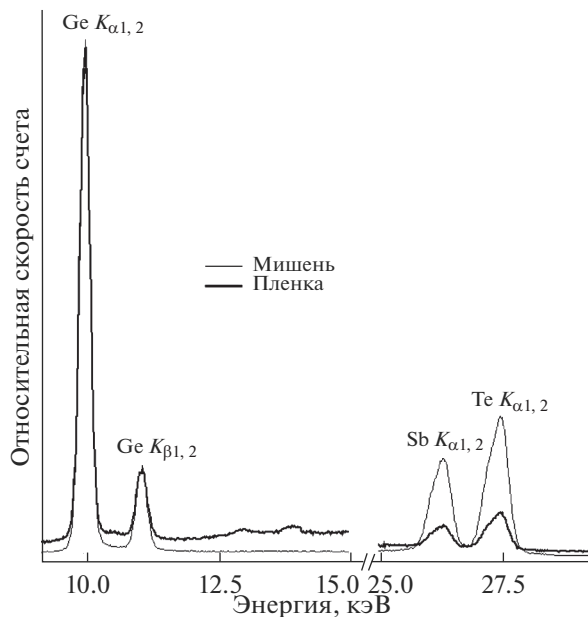


Рис. 2. Рентгенфлуоресцентные спектры пленки и мишени состава $\text{Ge}_{22}\text{Sb}_{22}\text{Te}_{56}$.

относительные площади спектральных линий германия, сурьмы и теллура. Индекс “RFA” означает, что значения x и y определены из данных рентгенофлуоресцентного анализа. Экспериментальные значения среднеквадратичных отклонений x_{RFA} и y_{RFA} не превышали ± 0.02 . На рис. 3 представлены зависимости $x = f(x_{\text{RFA}})$ и $y = f(y_{\text{RFA}})$ для поликристаллических сплавов и пленок (аморфных и кристаллических) различной толщины. Эти зависимости для поликристаллических сплавов удовлетворительно аппроксимируются полиномами $x = 0.6187x_{\text{RFA}}^3 - 0.0922x_{\text{RFA}}^2 + 0.2531x_{\text{RFA}}$ ($R = 0.998$) и $y = -0.3227y_{\text{RFA}}^3 - 1.1385y_{\text{RFA}}^2 + 1.4487y_{\text{RFA}}$ ($R = 0.999$), где R — коэффициент достоверности аппроксимации.

Для пленок экспериментальные данные РФА существенно отклоняются от зависимостей $x = f(x_{\text{RFA}})$ и $y = f(y_{\text{RFA}})$, полученных для поликристаллических сплавов. Кроме того, данные РФА для пленок зависят от их толщины. Объясняется это тем, что соотношения площадей под спектральными линиями германия, сурьмы и теллура зависят от толщины пленки (см., например, экспериментальные точки 3 и 4 на рис. 3).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные абсорбционной мессбауэровской спектроскопии. Типичные спектры примесных атомов ^{119}Sn в аморфных и поликристаллических пленках, приведенные на рис. 4 и 5, представляют собой одиночные уширенные линии ($G \sim 1.15\text{--}1.35$ mm/s).

Спектры ^{119}Sn в аморфных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ и $\text{Ge}_{1.5}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$ имеют изомерные сдвиги ($IS \sim 2.03\text{--}2.08$ mm/s), типичные для изомерных сдвигов спектров ^{119}Sn соединений четырехвалентного олова Sn-IV с тетраэдрической системой химических связей [3–6]. Исходя из величин изомерных сдвигов спектров ^{119}Sn , можно сделать вывод, что атомы олова и замещаемые ими атомы германия в структурной сетке этих

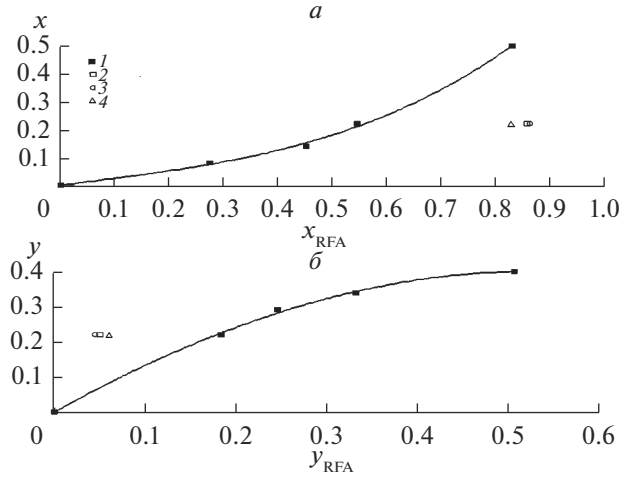


Рис. 3. Зависимости $x = f(x_{RFA})$ и $y = f(y_{RFA})$ для массивных поликристаллических сплавов (1) и пленок толщины 40 нм аморфной (2) и поликристаллической (3) и 60 нм аморфной (4).

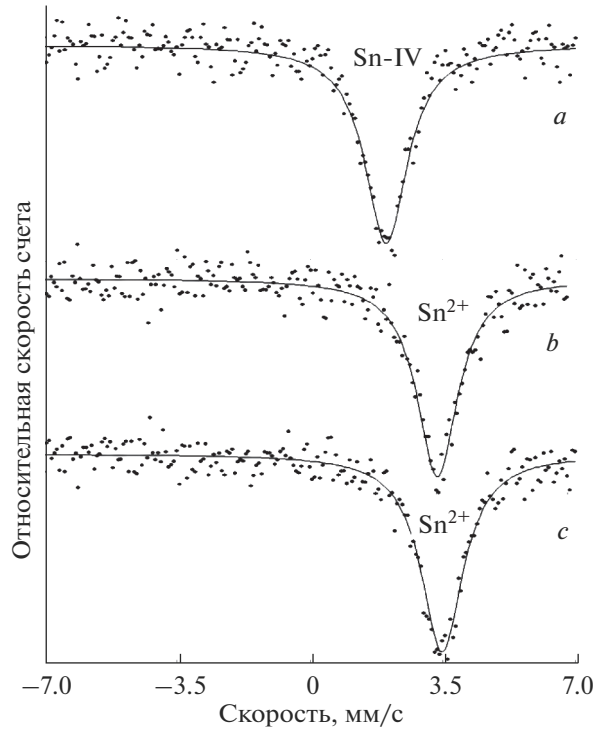


Рис. 4. Абсорбционные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: аморфной пленке (a) и поликристаллических пленках со структурами *fcc* (b) и *hcp* (c). Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn-IV и Sn^{2+} .

материалов образуют тетраэдрическую систему sp^3 химических связей. Поскольку в структурной сетке аморфного $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ атомы германия могут иметь в своем локальном окружении только атомы теллура, то близость изомерных сдвигов всех исследованных аморфных пленок свидетельствует о том, что и в структурной сетке аморфной пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ атомы германия связаны только с атомами теллура. Уширение спектров ^{119}Sn всех исследованных аморфных пленок объясняется отсутствием в них дальнего порядка в расположении атомов, и является характерным свойством мессбауэровских спектров неупорядоченных структур [3].

Близость изомерных сдвигов спектров ^{119}Sn в поликристаллических пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ к изомерному сдвигу соединения $SnTe$ объясняется тем, что кристаллизация пленок не приводит к изменению химической природы атомов в локальном окружении атомов германия (олова). Ширина спектров поликристаллических образцов существенно больше аппаратурной ширины спектральной линии ^{119}Sn . Это свидетельствует о том, что в составе поликристаллических фаз олово образует не соединение $SnTe$ (кристаллическая решетка типа $NaCl$), а входит в состав твердых растворов $Ge_{1-x}Sn_xTe$ (в пленках $Ge_{1.5}Te_{8.5}$) или в состав fcc - и hcp -фаз (в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$), для которых мессбауэровские спектры уширяются за счет неразрешенного квадрупольного расщепления. Этот вывод подтверждается данными рентгеноструктурного анализа, согласно которым твердые растворы $Ge_{1-x}Sn_xTe$ и fcc -фаза $Ge_2Sb_2Te_5$ имеют ромбоэдрически искаженную решетку типа $NaCl$, а в hcp -фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ имеет место тригональная упаковка атомов [7–12]. Это должно приводить к неразрешенному в данном случае квадрупольному расщеплению мессбауэровских спектров ^{119}Sn .

Параметры мессбауэровских спектров поликристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ со структурами fcc и hcp совпали в пределах погрешности их измерений (для fcc -фазы $IS = 3.53(2)$ mm/s, $G = 1.32(4)$ mm/s и для hcp -фазы $IS = 3.49(2)$ mm/s, $G = 1.34(4)$ mm/s). Это, очевидно, свидетельствует о близости локальной структуры атомов германия в указанных фазах, а установленная в [2] разница в структурном беспорядке между кубической и гексагональной фазами, по-видимому, не связана с подрешетками германия.

Таким образом, экспериментально подтвержден вывод авторов [1] о том, что фазовый переход аморфное состояние–кристалл в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ сопровождается изменением координационного состояния атомов германия. Следует также иметь в виду, что этот переход сопровождается изменением валентного состояния германия.

Отметим, что аналогичное перестроение локального окружения атомов германия наблюдается при кристаллизации стекол родственного состава $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ и $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$, что было впервые отмечено авторами [4]. Поликристаллические сплавы $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ и $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ различаются лишь содержанием мышьяка. Однако изомерный сдвиг для зонда ^{119}Sn в $Ge_{1.5}As_{0.4}Te_{8.1}$ ($\sim 2.85(2)$ mm/s) существенно меньше изомерного сдвига для того же зонда в $Ge_{1.5}Te_{8.5}$ (см. рис. 5) и близок к изомерному сдвигу интерметаллического соединения олова Sn^0 с мышьяком $SnAs$ [3].

Спектры ^{121}Sb кристаллической и аморфной пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, а также спектр поликристаллического соединения Sb_2Te_3 (рис. 6) представляют собой одиночные несколько уширенные линии (максимальное уширение наблюдается для аморфной пленки $G \sim 5.1$ mm/s), изомерные сдвиги которых ($IS \sim 5.1$ – 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 учитывая, что эти параметры близки к параметрам спектра соединения Sb_2Te_3 ,

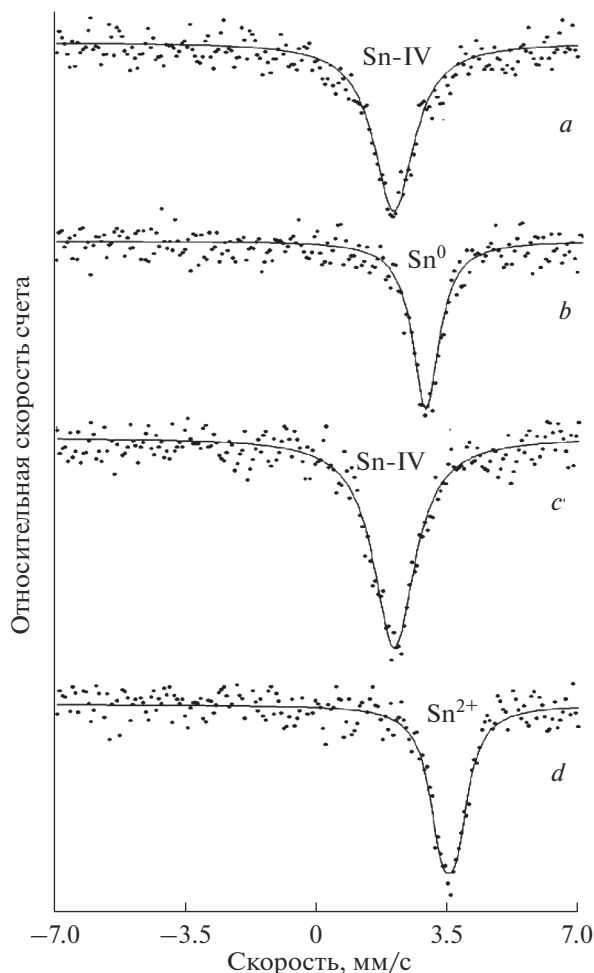


Рис. 5. Абсорбционные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в $\text{Ge}_{1.5}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$ (a, b) и $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ (c, d) аморфных (a, c) и поликристаллических (b, d) пленках. Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn-IV , Sn^0 и Sn^{2+} .

следует сделать 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. 7) (квадрупольное расщепление $QS = 4.42(8)$ и $8.41(8)$ mm/s соответственно), изомерные сдвиги которых ($IS \sim 0.35(6)$ 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 (см. рис. 7). Спектр кристаллической пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ может быть описан единственным плохо разрешенным квадрупольным дублетом (см. рис. 7) с параметрами $IS = 0.30(6)$ mm/s,

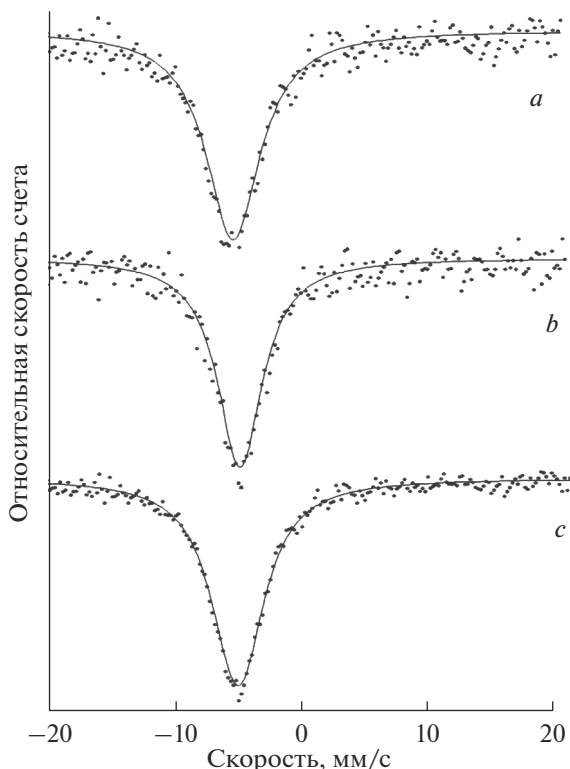


Рис. 6. Мессбауэровские спектры ^{121}Sb аморфной (a) и поликристаллической (b) пленок и соединения Sb_2Te_3 (c).

$QS = 4.30(8)$ mm/s и $G = 6.52(8)$ mm/s, отвечающими двухвалентному теллуру. В отличие от $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$, кристаллизация аморфной пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ не приводит к ее разделению на несколько фаз. При этом ближайшее окружение атомов теллура в аморфной и кристаллических пленках остается неизменным.

Данные эмиссионной мессбауэровской спектроскопии. В процессе диффузионного легирования аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ радиоактивными атомами ^{119}Sb и ^{119m}Te при температуре 310°C происходит кристаллизация пленок с образованием *hcp*-фазы [5, 7–10]. Типичные спектры примесных атомов ^{119m}Sn , образовавшихся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в узлах сурьмы и атомов ^{119m}Te в узлах теллура кристаллической пленки, приведены на рис. 8.

В случае материнских атомов ^{119}Sb спектр представляет собой одиночную уширенную линию ($G = 1.32(2)$ mm/s), изомерный сдвиг которой ($IS = 3.47(2)$ mm/s) отвечает двухвалентному олову Sn^{2+} . Аналогичные параметры имеет спектр примесных атомов ^{119m}Sn , образующихся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в узлах сурьмы кристаллической решетки Sb_2Te_3 (см. рис. 9). Отсюда можно сделать вывод, что в обоих случаях в локальном окружении атомов $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ находятся атомы теллура. Это согласуется с *hcp*-структурой $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [7].

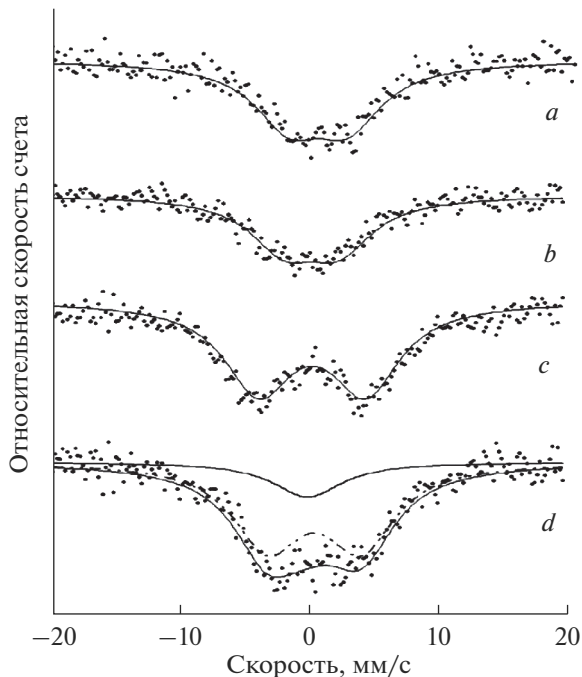


Рис. 7. Мессбауэровские спектры ^{125}Te пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (*a, b*) и $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ (*c, d*) аморфных (*a, c*) и поликристаллических (*b, d*). Показано разложение спектра (*d*) на одиночную линию (отвечающую фазе GeTe) и квадрупольный дублет (отвечающий фазе теллура).

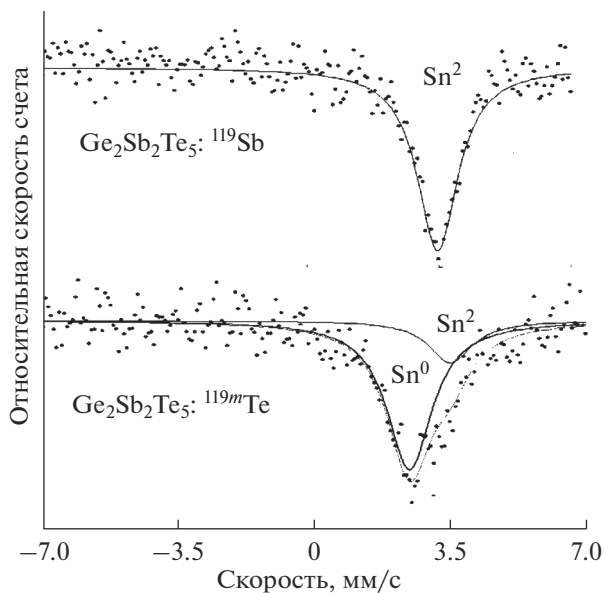


Рис. 8. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119m}Sn , образовавшихся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в узлах сурьмы и атомов ^{119m}Te в узлах теллура поликристаллической (*hcp*-фаза) пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn^{2+} и Sn^0 .

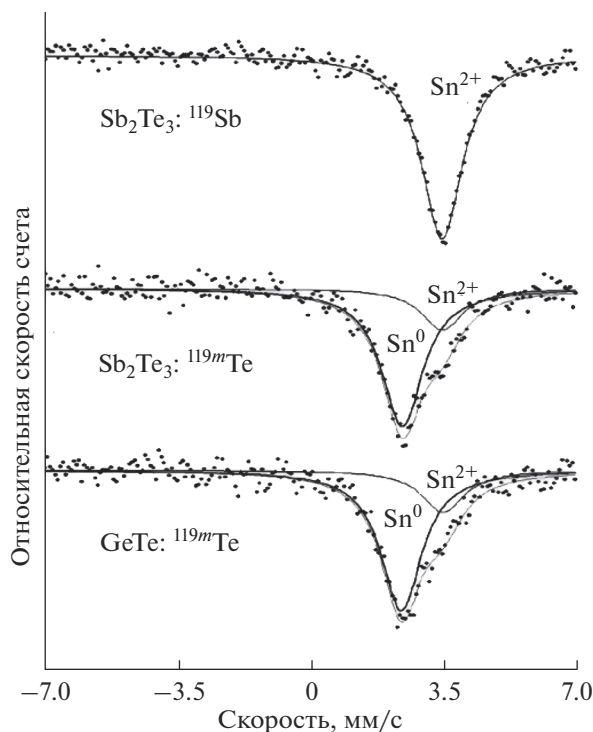


Рис. 9. Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов ^{119m}Sn , образовавшихся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в узлах сурьмы и атомов ^{119m}Te в узлах теллура соединений Sb_2Te_3 и GeTe . Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn^{2+} и Sn^0 .

В случае материнских атомов ^{119m}Te в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ спектр представляет собой наложение двух уширенных линий ($G = 1.41\text{--}1.46$ mm/s) (см. рис. 8). Более интенсивная линия с изомерным сдвигом ($IS = 2.42(2)$ mm/s), лежащим в области изомерных сдвигов спектров интерметаллических соединения олова, отвечает центрам $^{119m}\text{Sn}^0$, образовавшихся после распада материнских атомов ^{119m}Te в узлах теллура. В слоистой решетке *hcp* $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ есть три типа слоев теллура с окружением $\text{Sb}\text{--Te}\text{--Sb}$, $\text{Sb}\text{--Te}\text{--Ge}$ и $\text{Ge}\text{--Te}\text{--Te}$ и, соответственно, три типа узлов теллура [7]. Это приводит к неоднородному изомерному сдвигу на дочернем ядре ^{119m}Sn и уширению спектра. Центры $^{119m}\text{Sn}^0$ в подрешетке Te можно рассматривать как антиструктурный дефект, т.к. электронный аналог атома одной подрешетки оказывается в узле другой подрешетки. Менее интенсивная линия ($IS = 3.51(2)$ mm/s) отвечает центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$, образовавшихся в цепочке распадов $^{119m}\text{Te}\text{--}^{119}\text{Sb}\text{--}^{119m}\text{Sn}$ и сместившихся из узлов Te в узлы Sb или Ge за счет энергии отдачи, сопровождающей первый из этих распадов. Рассмотренные выше данные абсорбционной спектроскопии на ^{119}Sn и эмиссионной спектроскопии на ^{119}Sb показывают, что спектры олова в обеих подрешетках *hcp* $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ близки друг к другу. Поэтому невозможно установить, в какую из подрешеток, либо в обе, смещается дочерний атом ^{119}Sb . Если атом ^{119m}Sn оказывается в подрешетке Sb, то его также можно рассматривать как антиструктурный дефект, т. к. электронный аналог атома

одной подрешетки оказывается в узле другой подрешетки. Вытесненный атомом отдачи из “своей” подрешетки атом Sb или Ge создает искажение окружения атома ^{119m}Sn и дополнительное уширение спектра.

Аналогичную структуру имеют спектры примесных атомов ^{119m}Sn , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов ^{119m}Te в узлах теллура кристаллических решеток Sb_2Te_3 и GeTe (см. рис. 9). При этом во всех случаях в локальном окружении атомов $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ находятся только атомы теллура.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, атомы олова и замещаемые ими атомы германия в структуре аморфных и поликристаллических $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ имеют различную симметрию локального окружения (тетраэдрическую в аморфной фазе и октаэдрическую в кристаллической фазе). Этот вывод находится в согласии с результатами исследований кристаллизации аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом XANES [1]. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии исследованы примесные центры ^{119m}Sn , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов ^{119}Sb и ^{119m}Te . Для материнских атомов ^{119m}Te идентифицированы атомы олова, которые помещены в соседние подрешетки и могут служить моделью антиструктурных дефектов в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Данные мессбауэровской спектроскопии подтвердили близость локальной структуры атомов германия в *fcc*- и *hcp*-фазах соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, так что установленная в [2] разница в структурном беспорядке между кубической и гексагональной фазами не связана с подрешетками германия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kolobov A. V., Fons P., Frenkel A. I., Ankudinov A. I., Tominaga J., Uruga T. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media // *Nature Mater.* 2004. V. 3. P. 703.
2. Hu C., Yang Z., Bi C., Peng H., Ma L., Zhang C., Gu Z., Zhu J. All-crystalline phase transition in nonmetal doped germanium-antimony-tellurium films for high-temperature non-volatile photonic applications // *Acta Materialia.* 2020. V. 188. P. 121.
3. Bobokhuzhaev K., Marchenko A., Seregin P. Structural and antistructural defects in chalcogenide semiconductors. Mössbauer spectroscopy. Academic Publishing, 2020. 282 p.
4. 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..
5. Micolaut M., Gunasekera K., Ravindren S., and Boolchand P. Quantitative measure of tetrahedral- sp^3 -geometries in amorphous phasechange alloys // *Phys. Rev. B.* 2014. V. 90. P. 094207.
6. Бордовский Г. А., Марченко А. В., Насрединов Ф. С., Карулина Е. А., Серегин П. П., Шахович К. Б. Антиструктурные дефекты в стеклообразных сплавах Ge–Te, As–Te и Ge–As–Te // *Физика и химия стекла.* 2019. Т. 45. С. 326
7. Петров И. И., Имамов Р. М., Пинскер З. Г. Электронографическое определение структур $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_4Te_7 // *Кристаллография.* 1968. Т. 13. С. 417.
8. Friedrich I., Weidenhof V., Njoroge W. Structural transformations of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films studied by electrical resistance measurements // *J. Appl. Phys.* 2000. V. 87. P. 4130.
9. Kato T., Tanaka K. Electronic Properties of Amorphous and Crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Films // *Jpn. J. Appl. Phys.* 2005. V. 44. P. 7340.
10. Shelby R. M. Crystallization dynamics of nitrogen-doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // *J. Appl. Phys.* 2009. V. 105. P. 104902.
11. Siegrist T., Jost P., Volker H. Disorder-induced localization in crystalline phase-change material // *Nature materials.* 2011. V. 10. P. 202.
12. Sousa V. Chalcogenide materials and their application to Non-Volatile Memories // *Microelectronic Engineering.* 2011. V. 88. P. 807.