

На правах рукописи
УДК: 538.9115

Петрушин Юрий Александрович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ
В АМОΡФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ
Ge₃Sb₂Te₆, Ge₂Sb₂Te₅, GeSb₂Te₄ И GeSb₄Te₇
МЕТОДОМ МЁССБАУЭРОВСКОЙ СПЕКТРОСКОПИИ**

Специальность 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Автореферат
диссертации на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург
2026

Работа выполнена на кафедре физической электроники Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена

Научный руководитель: **Марченко Алла Валентиновна,**
доктор физико-математических наук, профессор,
профессор кафедры физической электроники федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А. И. Герцена»

Официальные оппоненты: **Камзин Александр Сергеевич,**
доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник лаборатории магнетизма и сегнетоэлектричества федерального государственного бюджетного учреждения науки «Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе» РАН
Семенов Валентин Георгиевич,
доктор физико-математических наук, профессор, начальник лаборатории «Мессбауэровской спектроскопии» АО «Ритверц»

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт аналитического приборостроения Российской академии наук (ИАП РАН)

Защита состоится «10» сентября 2026 г. в «15.00» час. на заседании диссертационного совета по защите диссертаций на соискание учёной степени кандидата наук, на соискание учёной степени доктора наук 33.2.018.22 при ФГБОУ ВО «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена» по адресу: 191186, Санкт-Петербург, набережная реки Мойки 48, корпус 11, ауд. 64.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке Российского государственного педагогического университета им. А. И. Герцена (191186, Санкт-Петербург, наб. реки Мойки, 48, корп. 5) и на сайте по адресу: https://disser.herzen.spb.ru/Preview/Karta/karta_000001265.html

Автореферат разослан «___» _____ 2026 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета 33.2.018.22,
кандидат физ.-мат. наук, доцент

Кононов Алексей Андреевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования

Большинство материалов, используемых в перезаписываемых устройствах, относятся к классу материалов, лежащих в псевдобинарной системе $GeTe-Sb_2Te_3$. Эти материалы (материалы с фазовым переходом, Phase Change Materials, *PCM*) существуют в одной из двух фаз - кристаллической или аморфной и принцип работы *PCM* основан на переключении (перестроении) между аморфной и кристаллической фазами. *PCM* имеет различные свойства в аморфной и кристаллической фазах, что объясняется существенной разницей в их локальных структурах. Устройства памяти, основанные на *PCM*, привлекли внимание благодаря своему свойству энергонезависимости и низкому энергопотреблению.

Степень разработанности темы исследования

Наиболее изученными являются составы, которые относятся к псевдобинарной системе $GeTe - Sb_2Te_3$ ($Ge_3Sb_2Te_6$, $GeSb_2Te_4$, $GeSb_4Te_7$ и $Ge_2Sb_2Te_5$), а состав $Ge_2Sb_2Te_5$ (*GST*) интенсивно изучаются благодаря своим превосходным свойствам, а именно термостабильности, хорошей циклической способности и высокой скорости фазового перехода, и поэтому является основным кандидатом для использования в энергонезависимой оперативной памяти.

Кристаллические структуры сплавов $Ge-Sb-Te$ на псевдобинарной линии между Sb_2Te_3 и $GeTe$ подробно исследованы. Однако микроскопическая структура аморфного *GST* (*a-GST*) и подробный механизм фазового превращения всё ещё обсуждается. Р. Fons, J. Tomimaga и др. [1] на основе исследования методом спектроскопии тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (*EXAFS*) считали, что *аморфизация сплава GST под действием лазерного излучения* сопровождается скачком атома германия из октаэдрических позиций, занятых в кристалле, в тетраэдрические позиции, причём в обеих фазах атомы *Ge* и *Sb* связаны только с атомами *Te*. D. Baker и др. [2], исследуя тем же методом аморфный *GST*, полученный методом напыления, обнаружили значительную долю связей $Ge - Ge$ в дополнение к обычным связям $Ge - Te$. S. Caravati и M. Bernasconi [3], основываясь на результатах моделирования из первых принципов аморфного *GST*, полученного закалкой из жидкой фазы, выяснили, что в его структуре одна треть атомов *Ge* находится в тетраэдрическом окружении, в то время как оставшиеся атомы *Ge*, *Sb* и *Te* имеют дефектное октаэдрическое окружение, напоминающее окружение этих атомов в кристаллическом *GST*. Q. Liu и др. [4] с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и дифракции рентгеновских лучей продемонстрировали сосуществование в структуре кристаллического *GST* октаэдрических и тетраэдрических

координированных катионов германия, причём доля тетраэдрического *Ge* к общему количеству *Ge* составляет для разных образцов от 0,32 до 0,37. А. Bouzid и др. [5], используя принципы молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности, получили, что в структуре *стеклообразного GST* атомы *Ge* находятся в тетраэдрической сетке, хотя немалая часть атомов *Ge* также обнаруживается в дефектных октаэдрах, причём тетраэдры явно преобладают. Наконец, в работе J. Stelhorn и др. [6] по аномальному рассеянию рентгеновских лучей было обнаружено, что примерно половина атомов *Ge* имеют в *аморфной фазе GST* октаэдрическое окружение, аналогичное такому в кристалле, а оставшаяся часть атомов *Ge* с тетраэдрической симметрией действует как энергетический барьер между фазами, обеспечивая длительное время жизни аморфной *GST*.

Таким образом, отсутствует единое понимание локальной структуры a-GST и для решения описанных выше противоречий необходимо использование современных структурно-чувствительных методов исследования.

Известно, что эффективным инструментом обнаружения изменений в локальном окружении атомов и их электронной структуры при аморфизации сплавов $A^{IV}B^VC^{VI}$ ($A^{IV} = Ge, Sn$, $A^V = As, Sb$, $C^{VI} = S, Se, Te$) (химических аналогов аморфных сплавов *GeSbTe*) является мёссбауэровская спектроскопия (МС). В частности, идентифицированы соединения и сплавы, аморфизация которых сопровождается не только исчезновением дальнего порядка, но и перестроением их локальной структуры.

Цель диссертационной работы заключается в определении изменения валентного состояния и локальной симметрии атомов германия, сурьмы и теллура в результате кристаллизации аморфных плёнок $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)$ (где $x = 0,5, 1, 2, 3$) в процессе термического отжига с использованием методов эмиссионной и абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии (ЭМС и АМС) на изотопах ^{73}Ge , ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te .

Для достижения поставленной цели решались следующие **основные задачи**:

- синтез сплавов $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)$ (где $x = 0,5, 1, 2, 3$),
- получение аморфных и кристаллических плёнок,
- контроль количественного состава плёнок методом рентгенофлуоресцентного анализа,
- измерение и обработка экспериментальных мёссбауэровских спектров,
- обсуждение полученных результатов.

Научная новизна проведенного исследования

1. Метод абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии на примесном зонде ^{119}Sn впервые позволил установить для аморфных и кристаллических плёнок $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)$ ($x = 0,5, 1, 2, 3$) следующие структурные особенности:

- Атомы примесного олова изовалентно замещают атомы германия, формируя sp^3 - тетраэдрическую систему химических связей, что соответствует координационному числу олова и германия в аморфных плёнках, равное четырём.
 - Ближайшее окружение атомов германия в структуре аморфных плёнок образовано преимущественно атомами теллура.
 - Уширение мёссбауэровского спектра ^{119}Sn в аморфной фазе обусловлено двумя факторами:
 - квадрупольным расщеплением, вызванным искажением валентных углов sp^3 - связей $\text{Ge}(\text{Sn})\text{--Te}$;
 - неоднородным изомерным сдвигом из-за флуктуаций межатомных расстояний $\text{Ge}(\text{Sn})\text{--Te}$ при сохранении тетраэдрической координации.
 - В кристаллических сплавах данные мёссбауэровской спектроскопии на ^{119}Sn свидетельствуют о замещении атомов германия примесными атомами олова в дефектных (сильно искажённых) октаэдрах, образованных атомами теллура.
 - Уширение спектров ^{119}Sn в кристаллической фазе связано с искажением октаэдрических узлов германия и высокой концентрацией стехиометрических вакансий в узлах германия.
2. Впервые с помощью абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии на атомах-зондах ^{73}Ge , ^{121}Sb и ^{125}Te , которые формируют структурную матрицу кристаллических и аморфных плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, получена информация о валентном состоянии, электронной структуре и локальной симметрии атомов германия, сурьмы и теллура:
- продемонстрирована тетраэдрическая симметрия окружения атомов германия в аморфных плёнках и октаэдрическая симметрия в кристаллических плёнках.
 - продемонстрирована схожесть локального окружения атомов сурьмы (и теллура) в аморфных и кристаллических плёнках.
3. Метод эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на материнских изотопах-зондах ^{119m}Sn , образовавшихся при распаде ^{119}Sb в узлах сурьмы и ^{119m}Te в узлах теллура, впервые позволил исследовать валентное состояние, электронную структуру и локальную симметрию атомов олова во всех узлах кристаллических плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. В случае зондов ^{119m}Sn , возникших из материнских атомов ^{119m}Te , были идентифицированы антиструктурные дефекты олова, смещённые в соседние подрешётки из-за эффекта отдачи при ядерном превращении.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследования

Результаты диссертационного исследования могут быть использованы в разработке технологии синтеза материалов на основе теллуридов германия и сурьмы.

Результаты диссертационного исследования используются в процессе подготовки магистров наук по направлению 03.06.01 «Физика конденсированного состояния» в Институте физики РГПУ им. А.И. Герцена.

Методы исследования

Основные исследования выполнены с использованием мёссбауэровской и рентгенофлуоресцентной спектроскопии.

Положения, выносимые на защиту:

1. Атомы германия и примесные атомы олова в аморфных плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$ формируют sp^3 -тетраэдрическую систему химических связей, что соответствует координационному числу германия и олова, равного четырём. Их локальное окружение образовано преимущественно атомами теллура.
2. Атомы германия и примесные атомы олова в кристаллических плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$ стабилизируются в дефектных (сильно искажённых) октаэдрах, образованных преимущественно атомами теллура.
3. Локальное окружение атомов сурьмы и теллура не претерпевают существенных изменений при аморфизации сплава $Ge_2Sb_2Te_5$ и оно близко к таковому в соединениях Sb_2Te_3 и $GeTe$.
4. В процессе кристаллизации аморфных плёнок $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)$ ($x = 0,5, 1, 3$) локальная структура атомов германия и примесных атомов олова изменяются: тетраэдрическое окружение из атомов теллура сменяется на сильно искажённое октаэдрическое также из атомов теллура. Локальное окружение атомов сурьмы и теллура остается неизменными и близким к таковому в соединениях Sb_2Te_3 и $GeTe$.

Достоверность результатов и выводов обеспечивалась с помощью применения взаимодополняющих современных методов исследования, включая мёссбауэровскую спектроскопию в абсорбционном и эмиссионном вариантах, а также рентгеновскую флуоресцентную спектроскопию. Кроме того, важную роль сыграли воспроизводимость полученных результатов и их согласованность с существующими литературными данными по данной теме. Проведённое исследование позволило развить концепции, соответствующие современным представлениям в физике конденсированного состояния. Результаты работы были представлены на международных конференциях и

опубликованы в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных Web of Science и Scopus.

Апробация работы

Результаты, полученные в рамках данной работы, были апробированы на всероссийских и международных конференциях: XII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (ФТИ РАН СПб. 2021 и 2025); XVI Международной конференции по физике диэлектриков «Диэлектрики-2024» (РГПУ им. А.А. Герцена); XVIII Международной конференции «Физика в системе современного образования (ФССО-2025).

Публикации

Материалы диссертации опубликованы в 16 печатных работах [A1 – A16], из них 10 статей в рецензируемых журналах (входящих в список журналов ВАК РФ, индексируемых в базах РИНЦ, Web of Science и Scopus), 5 тезисах докладов на российских и международных конференциях и 1 статья в других изданиях.

Структура и объём работы

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения, списка использованных источников и перечня публикаций автора. Общий объём работы составляет 127 страниц, включая 41 рисунок, 2 таблицы и библиографический список из 101 наименования.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационного исследования, приведены цель и задачи исследования, сформулированы положения, выносимые на защиту.

В первой главе «Влияние аморфизации на локальную структуру полупроводниковых соединений и сплавов» представлен обзор литературы, посвящённый двум темам: мёссбауэровским исследованиям структуры ближнего порядка халькогенидных бинарных $A^{IV} - C^{VI}$, $B^V - C^{VI}$ и тройных $A^{IV} - B^V - C^{VI}$ систем ($A^{IV} = Si, Ge$, $B^V = As, Sb$, $C^{VI} = Se, Te$) в кристаллическом и аморфном (стеклообразном) состояниях, а также исследованиям локальной структуры кристаллических и аморфных плёнок тройных систем $Ge - Sb - Te$ с использованием различных структурно-чувствительных методов.

Во второй главе «Методика эксперимента» описаны использованные экспериментальные методики.

В настоящей работе использована *абсорбционная мёссбауэровская спектроскопия* (АМС) на изотопах ^{73}Ge , ^{119}Sn и ^{125}Te , а также *эмиссионная мёссбауэровская спектроскопия* (ЭМС) на изотопах $^{119\text{mm}}\text{Sn}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$), ^{119}Sb ($^{119\text{m}}\text{Sn}$) и $^{119\text{m}}\text{Te}$ ($^{119\text{m}}\text{Sn}$). В случае ЭМС объектом исследования служил источник резонансных гамма-квантов (это были кристаллические и аморфные плёнки сплавов GeSbTe , легированные материнскими изотопами $^{119\text{mm}}\text{Sn}$, ^{119}Sb и $^{119\text{m}}\text{Te}$), а поглотителем служил $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$. В случае АМС объектом исследования являлся поглотитель резонансных гамма-квантов (это были кристаллические и аморфные плёнки сплавов GeSbTe , синтезированные с использованием обогащённых изотопов ^{73}Ge , ^{121}Sb и ^{125}Te), а источниками служили монокристаллический Ge:As^{73} , $\text{Ca}^{119\text{mm}}\text{SnO}_3$, $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$ и $\text{Zn}^{125\text{m}}\text{Te}$. Мёссбауэровские спектры снимались на промышленном спектрометре *SM 4201TerLab*. Изомерные сдвиги мёссбауэровских спектров ^{73}Ge приводятся относительно источника $\text{Ge:}^{73}\text{As}$ при комнатной температуре. Изомерные сдвиги мёссбауэровских спектров ^{119}Sn приводятся относительно поглотителя CaSnO_3 при комнатной температуре. Изомерные сдвиги мёссбауэровских спектров ^{121}Sn приводятся относительно поглотителя InSb при комнатной температуре. Изомерные сдвиги мёссбауэровских спектров ^{125}Te приводятся относительно поглотителя ZnTe при 80 К.

Для определения количественного состава исследуемых аморфных плёнок нами был использован метод стандарта рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Спектры рентгеновской флуоресценции снимались на анализаторе *X-Apt M*, который предназначен для определения качественного и количественного элементного состава твёрдых, жидких и порошкообразных веществ. Спектры рентгеновской флуоресценции измерялись при значениях анодного напряжения от 12 до 50 кВ.

Третья глава «Мёссбауэровские исследования локального окружения атомов в аморфных и кристаллических плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ » содержит результаты исследования как структурных перестроений в локальном окружении атомов германия, сурьмы и теллура в процессе кристаллизации аморфных плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, так и о природе дефектов олова в структуре аморфных и кристаллических плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. [A1-A3, A10]

Данные АМС на изотопах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te

Атомы ^{119}Sn

Типичные спектры примесных атомов ^{119}Sn в аморфных и поликристаллических плёнках, приведённые на рис. 1, представляют собой одиночные уширенные линии ($G \sim 1,15\text{--}1,35$ мм/с). Спектры ^{119}Sn в аморфных плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ имеют изомерные сдвиги ($IS \sim 2,03\text{--}2,08$ мм/с), типичные для изомерных сдвигов спектров ^{119}Sn соединений четырёхвалентного олова Sn-IV с тетраэдрической системой химических связей. Исходя из величин изомерных сдвигов спектров ^{119}Sn , а также учитывая, что атомы олова и атомы германия в структурной сетке аморфного $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ могут иметь в

своём локальном окружении только атомы теллура, сделан вывод, что близость изомерных сдвигов всех исследованных аморфных плёнок свидетельствует о том, что в структурной сетке аморфной плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$ атомы германия связаны только с атомами теллура.

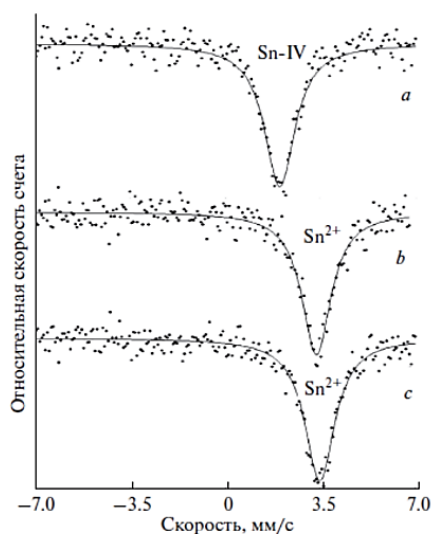


Рисунок 1 – Абсорбционные мёссбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$: аморфной плёнке (a) и поликристаллических плёнках со структурами *fcc* (b) и *hcp* (c). Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn-IV и Sn^{2+}

Близость изомерных сдвигов спектров ^{119}Sn в поликристаллических плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_{1,5}Te_{8,5}$ к изомерному сдвигу соединения SnTe объясняется тем, что кристаллизация плёнок не приводит к изменению химической природы атомов в локальном окружении атомов германия (олова). Ширина спектров поликристаллических образцов существенно больше аппаратной ширины спектральной линии ^{119}Sn . Это свидетельствует о том, что в составе поликристаллических фаз олово образует не соединение SnTe (кристаллическая решётка типа NaCl), а входит в состав твёрдых растворов $Ge_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ (в плёнках $Ge_{1,5}Te_{8,5}$) или в состав *fcc*- и *hcp*-фаз (в плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$), для которых мёссбауэровские спектры уширяются за счёт неразрешённого квадрупольного расщепления.

Параметры мёссбауэровских спектров поликристаллических плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$ со структурами *fcc* и *hcp* совпали в пределах погрешности их измерений (для *fcc*-фазы $IS = 3,53(2)$ мм/с, $G = 1,32(4)$ мм/с и для *hcp*-фазы $IS = 3,49(2)$ мм/с, $G = 1,34(4)$ мм/с). Это, очевидно, свидетельствует о близости локальной структуры атомов германия в указанных фазах.

Таким образом, фазовый переход «аморфное состояние–кристалл» в плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$ сопровождается изменением координационного состояния атомов германия. Следует также иметь в виду, что этот переход сопровождается также изменением валентного состояния германия.

Атомы ^{121}Sb

Спектры ^{121}Sb кристаллической и аморфной плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$, а также спектр поликристаллического соединения Sb_2Te_3 (рис. 2) представляют собой одиночные несколько уширенные линии (максимальное уширение наблюдается для аморфной плёнки $G \sim 5,1$ мм/с), изомерные сдвиги которых ($IS \sim 5,1\text{--}5,4$ мм/с) типичны для спектров ^{121}Sb трёхвалентных соединений сурьмы. Поскольку кристаллизация аморфной плёнки не приводит к

существенному изменению параметров спектров ^{121}Sb , а также учитывая, что эти параметры близки к параметрам спектра соединения Sb_2Te_3 , следует сделать вывод о близости локальной структуры атомов сурьмы во всех исследованных материалах.

Поскольку кристаллизация аморфной плёнки не приводит к существенному изменению параметров спектров ^{121}Sb , а также учитывая, что эти параметры близки к параметрам спектра соединения Sb_2Te_3 , следует сделать вывод о близости локальной структуры атомов сурьмы во всех исследованных материалах.

Атомы ^{125}Te

Спектры ^{125}Te аморфных плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ представляют собой квадрупольные дублеты (рис. 3) (квадрупольное расщепление ($QS = 4,42(8)$ и $8,41(8)$ мм/с соответственно), изомерные сдвиги которых ($IS \sim 0,35(6)$ мм/с) типичны для мёссбауэровских спектров соединений двухвалентного теллура. Кристаллизация аморфной плёнки $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ приводит к образованию двухфазной смеси элементарного теллура и теллурида германия.

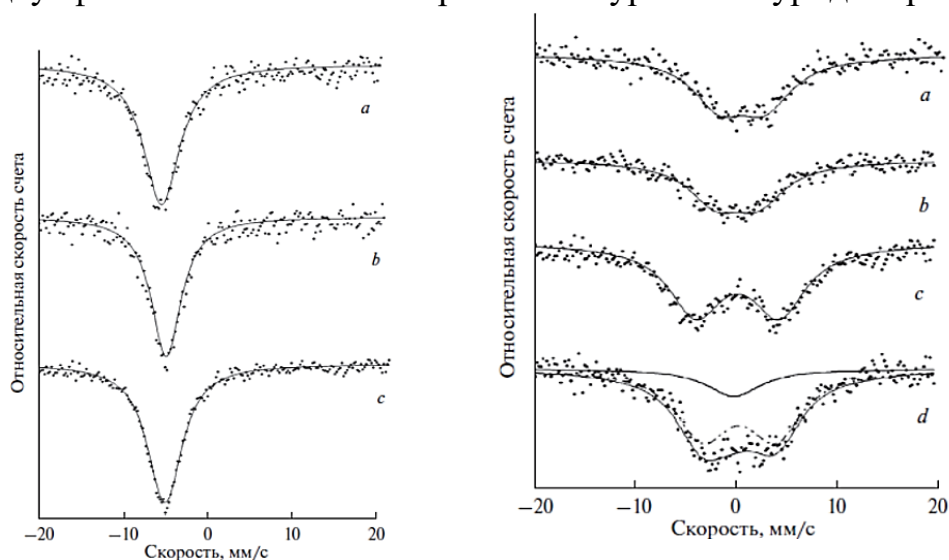


Рисунок 2 (слева) – Мёссбауэровские спектры ^{121}Sb аморфной (a) и поликристаллической (b) плёнок и соединения Sb_2Te_3

Рисунок 3 (справа) – Мёссбауэровские спектры ^{125}Te плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (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)

В случае материнских атомов ^{119}Sb спектр представляет собой одиночную уширенную линию ($G = 1,32(2)$ мм/с), изомерный сдвиг которой ($IS = 3,47(2)$ мм/с) отвечает двухвалентному олову Sn^{2+} . Аналогичные параметры имеет спектр примесных атомов ^{119m}Sn , образующихся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в узлах сурьмы кристаллической решётки Sb_2Te_3 . Отсюда можно сделать вывод, что в обоих случаях в локальном окружении атомов $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ находятся атомы теллура.

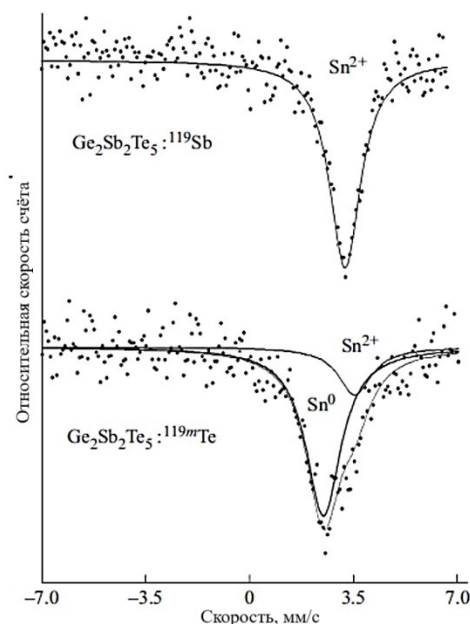


Рисунок 4 – Эмиссионные мёссбауэровские спектры примесных атомов ^{119m}Sn , образовавшихся после радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в узлах сурьмы и атомов ^{119m}Te в узлах теллура поликристаллической (*hcr*-фаза) плёнки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Показано положение спектральных линий, 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 ($G = 1,41\text{--}1,46$ мм/с) (см. рис. 4). Более интенсивная линия с изомерным сдвигом ($IS = 2,42(2)$ мм/с), лежащим в области изомерных сдвигов спектров интерметаллических соединений олова, отвечает центрам $^{119m}\text{Sn}^0$, образовавшихся после распада материнских атомов ^{119m}Te в узлах теллура.

В слоистой решетке *hcr* $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ есть три типа слоев теллура с окружением Sb–Te–Sb, Sb–Te–Ge и Ge–Te–Te и, соответственно, три типа узлов теллура. Это приводит к неоднородному изомерному сдвигу на дочернем ядре ^{119m}Sn и уширению спектра. Центры $^{119m}\text{Sn}^0$ в подрешётке *Te* можно рассматривать как антиструктурный дефект, т.к. электронный аналог атома одной подрешётки оказывается в узле другой подрешётки. Менее интенсивная линия ($IS = 3,51(2)$ мм/с) отвечает центрам $^{119m}\text{Sn}^{2+}$, образовавшихся в цепочке распадов $^{119m}\text{Te} \rightarrow ^{119}\text{Sb} \rightarrow ^{119m}\text{Sn}$ и сместившихся из узлов *Te* в узлы *Sb* или *Ge* за счёт 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 подрешётках *hcr* $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ близки друг к другу. Поэтому невозможно установить, в какую из подрешёток, либо в обе, смещается дочерний атом ^{119}Sb . Если атом ^{119m}Sn оказывается в подрешётке *Sb*, то его также можно рассматривать как антиструктурный дефект, т. к. электронный аналог атома одной подрешётки оказывается в узле другой подрешётки. Вытесненный атомом отдачи из «своей» подрешётки атом *Sb* или *Ge* создаёт искажение окружения атома ^{119m}Sn и дополнительное уширение спектра.

Таким образом, методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии исследовано состояние примесных центров ^{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 подрешётки и могут служить моделью антиструктурных дефектов в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Данные АМС на изотопе ^{73}Ge

Мёссбауэровские спектры аморфной и поликристаллической плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ представлены на рис. 5. Видно, что в эксперименте оказалось возможным в выбранном диапазоне доплеровских скоростей зарегистрировать только спектр аморфного поглотителя с изомерным сдвигом $-95(15)$ мкм/с относительно источника Ge^{73}As . Таким образом, преимущество высокой чувствительности МС на изотопе ^{73}Ge к изменениям электронной структуры обернулось экспериментальными затруднениями.

Однако тот факт, что с источником Ge^{73}As регистрируется только спектр аморфного поглотителя, свидетельствует о близости электронных структур атомов ^{73}Ge в монокристаллическом германии (атомы имеют тетраэдрическую систему химических связей) и в аморфном сплаве $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Это подтверждает выше сделанный вывод, на основе данных МС на примесных атомах ^{119}Sn , о стабилизации атомов германия в аморфном сплаве $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в тетраэдрической координации. Он же косвенно подтверждает сделанный выше вывод о существенном отличии ближайшего окружения и, следовательно, электронных структур атомов Ge в кристаллических и аморфных плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

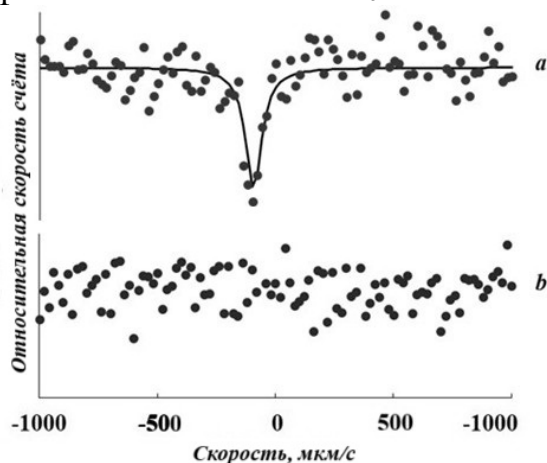


Рисунок 5 – Мёссбауэровские спектры ^{73}Ge аморфной (a) и поликристаллической (b) плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при 295 К с источником Ge^{73}As

Четвёртая глава «Природа локального окружения атомов в аморфных и кристаллических плёнках $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 и GeSb_4Te_7 » содержит результаты исследования структурных перестроениях в локальном окружении атомов германия, сурьмы и теллура в процесс кристаллизации аморфных плёнок указанных составов [А4-А9].

Атомы ^{119}Sn

Мёссбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в кристаллических и аморфных плёнках $\text{Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ приведены на рис. 6 и 7. Все спектры представляют собой одиночные линии с шириной на полувысоте $G \sim 1,30 - 1,36$ мм/с (при аппаратурной ширине спектров $G_{app} = 0,79(2)$ мм/с). Спектры кристаллических плёнок имеют изомерные сдвиги $\delta \sim 3,49 - 3,54$ мм/с, для аморфных плёнок получены значения $\delta \sim 2,03 - 2,09$ мм/с.

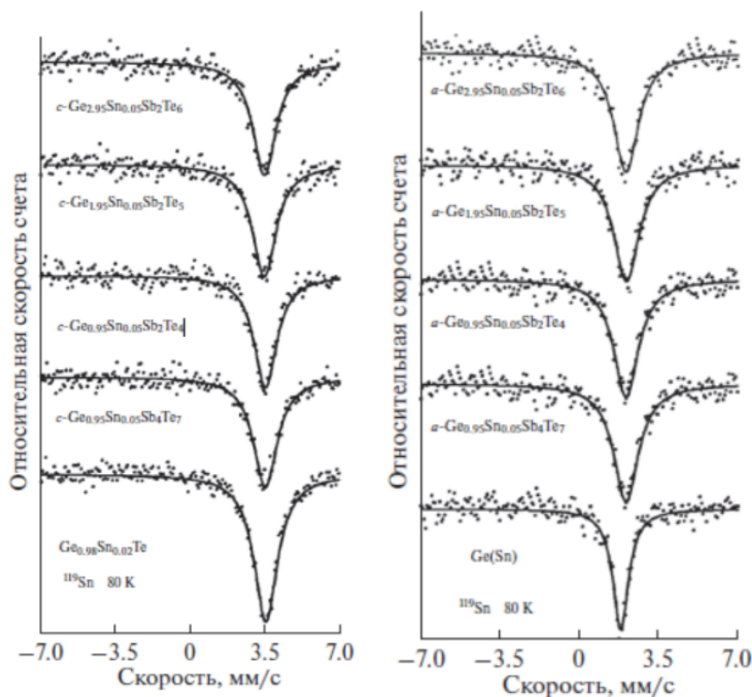


Рисунок 6 (слева) – Мёсбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в плёнках $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{Sb}$ и в соединении $\text{Ge}_{0,98}\text{Sn}_{0,02}\text{Te}$

Рисунок 7 (справа) – Мёсбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в плёнках $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{Sb}$ и в кристаллическом германии

Спектры примесных атомов ^{119}Sn плёнок $c\text{-GeSbTe}$ соответствуют ионным соединениям двухвалентного олова. Данные мёсбауэровской спектроскопии на примесных атомах ^{119}Sn для плёнок $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ согласуются с моделью, согласно которой двухвалентное олово Sn^{2+} (электронная конфигурация $5s^2p^x$) замещает двухвалентный германий Ge^{2+} (электронная конфигурация $4s^2p^x$) в ромбоэдрически искажённой решётке NaCl и в ближайшем окружении шестикоординированных атомов германия находятся только атомы теллура. Уширение спектров тройных соединений $c\text{-GeSbTe}$ по сравнению с шириной спектра SnTe связано как с ромбоэдрическим искажением кристаллических решёток соединений $c\text{-GeSbTe}$, так и с наличием в катионной подрешётке этих соединений большой концентрации случайным образом распределённых стехиометрических вакансий.

Изомерные сдвиги спектров ^{119}Sn аморфных плёнок $\text{Ge}(\text{Sn})\text{Sb}$, имеют значения, близкие к значениям изомерных сдвигов спектров примесных атомов олова ^{119}Sn в монокристаллическом германии ($\delta = 1,79(1)$) и спектра серого олова $\alpha\text{-Sn}$ ($\delta = 2,10(1)$ мм/с), которые образуют область изомерных сдвигов соединений четырёхвалентного олова с тетраэдрической sp^3 системой химических связей. Отсюда можно сделать вывод, что примесные атомы олова в структуре плёнок $a\text{-GeSbTe}$ изовалентно замещают четырёхвалентные атомы германия, образующие тетраэдрическую систему химических связей (локальное координационное число атомов олова и германия в аморфных плёнках равно четырём), причём в локальном окружении атомов германия находятся атомы теллура.

Полученные нами данные мёсбауэровской спектроскопии сделать вывод, что во всех аморфных соединениях $a\text{-GeSbTe}$ четырёхвалентные атомы

олова (германия) образуют тетраэдрическую систему химических связей в структурной сетке аморфной матрицы и имеют в своём ближайшем окружении преимущественно атомы теллура.

Атомы ^{121}Sb

Спектры ^{121}Sb кристаллических и аморфных плёнок GeSbTe , а также соединения Sb_2Te_3 , представляют собой одиночные уширенные линии $G \sim 5,4 - 5,7$ мм/с (при аппаратурной ширине спектральных линий для изотопа ^{121}Sb $G_{\text{app}} = 2,35(6)$ мм/с), изомерные сдвиги которых ($\delta \sim 5,1 - 5,5$ мм/с) лежат в пределах, которые типичны для спектров ^{121}Sb трёхвалентных соединений сурьмы (см. рис. 8 и 9). Таким образом, локальная структура атомов сурьмы во всех исследованных плёнках соответствуют локальной структуре атомов сурьмы в соединении Sb_2Te_3 .

Атомы ^{125}Te

Спектры ^{125}Te кристаллических и аморфных плёнок GeSbTe представляют собой одиночные уширенные линии $G \sim 6,90$ мм/с (при аппаратурной ширине спектральных линий для изотопа ^{125}Te $G_{\text{app}} = 6,00(8)$ мм/с) с изомерными сдвигами $\delta \sim 1,32 - 1,39$ мм/с (см. рис. 10 и 11).

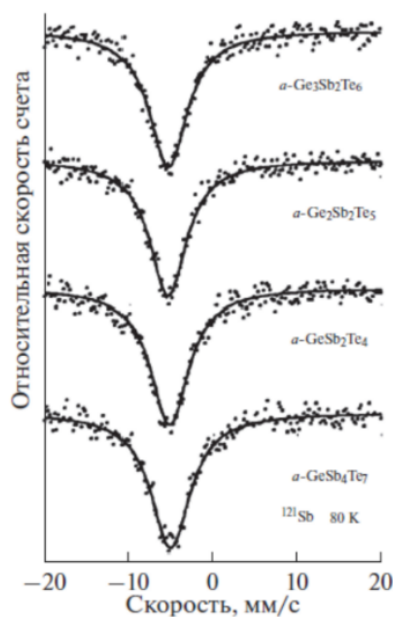
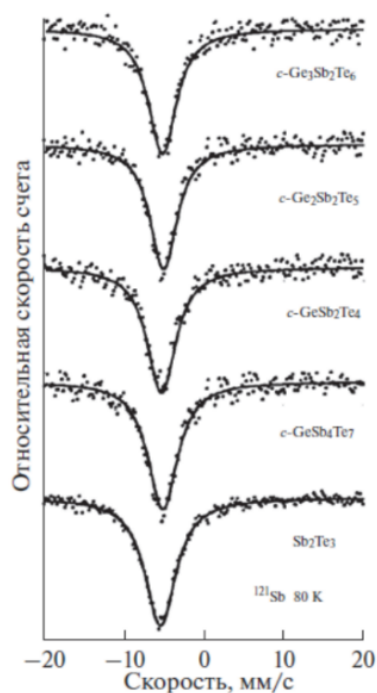


Рисунок 8 (слева) – Мёссбауэровские спектры ^{121}Sb плёнок $c\text{-GeSbTe}$ и соединения Sb_2Te_3

Рисунок 9 (справа) – Мёссбауэровские спектры ^{121}Sb плёнок $a\text{-GeSbTe}$

Параметры спектров ^{125}Te плёнок близки к параметрам спектров ^{125}Te соединений двухвалентного теллура GeTe ($\delta = 1,23$ мм/с, $G = 6,90$ мм/с) и Sb_2Te_3 ($\delta = 1,38$ мм/с, $G = 6,90$ мм/с). Сделан вывод, что в кристаллических и аморфных плёнках локальные структуры атомов теллура соответствуют структурным единицам соединений GeTe и Sb_2Te_3 .

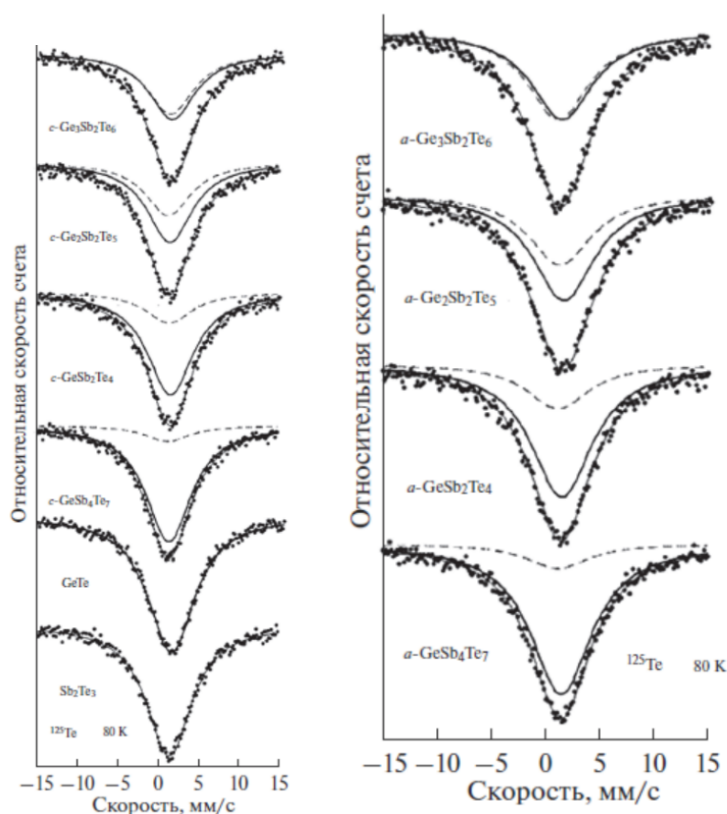


Рисунок 10 (слева) – Мёссбауэровские спектры ^{125}Te плёнок c-GeSbTe и соединений GeTe и Sb_2Te_3 . Показано разложение экспериментальных спектров на два синглета, отвечающих соединениям GeTe и Sb_2Te_3

Рисунок 11 (справа) – Мёссбауэровские спектры ^{125}Te плёнок a-GeSbTe. Показано разложение экспериментальных спектров на два синглета, отвечающих соединениям GeTe и Sb_2Te_3

В заключении диссертации приводятся основные результаты работы.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

1. Локальное окружение атомов сурьмы (согласно мёссбауэровским спектрам ^{121}Sb).

Абсорбционные спектры как кристаллических, так и аморфных фаз GeSbTe представляют собой слегка уширенные одиночные линии. Их изомерные сдвиги близки к значениям для трёхвалентной сурьмы в эталонном соединении Sb_2Te_3 . Стабильность параметров мёссбауэровского спектра при кристаллизации указывает на то, что локальное окружение атомов сурьмы остаётся неизменным во всех изученных плёнках GeSbTe.

2. Локальное окружение атомов теллура (согласно мёссбауэровским спектрам ^{125}Te).

Абсорбционные спектры кристаллических и аморфных плёнок GeSbTe представляют собой сильно уширенные линии, свидетельствующие о том, что эти спектры – плохо разрешённые дублеты. Близкие значения изомерного сдвига и квадрупольного расщепления кристаллических и аморфных плёнок и изомерного сдвига, характерные для

двухвалентного теллура, указывают на неизменность ближайшего окружения атомов Te в аморфной и кристаллической фазах.

3. Поведение примесных атомов олова в аморфной фазе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (согласно мёссбауэровским спектрам ^{119}Sn).

В аморфных плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и массивном стекле $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ спектры представляют собой уширенные одиночные линии. Их изомерные сдвиги соответствуют четырёхвалентному олову в тетраэдрическом окружении атомов теллура. Это доказывает, что атомы Sn изоэлектронно в структуре аморфных и кристаллических плёнок замещают четырёхвалентные четырёхкоординированные атомы германия, которые окружены только атомами теллура.

4. Поведение примесных атомов олова в кристаллической фазе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (согласно мёссбауэровским спектрам ^{119}Sn).

В кристаллических плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и поликристаллическом сплаве $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ спектры ^{119}Sn также являются уширенными одиночными линиями, но их изомерные сдвиги характерны для двухвалентного олова в октаэдрическом окружении. Это подтверждает, что атомы олова изоэлектронно замещают атомы двухвалентного шестикоординированного германия. Показано, что фазовый переход «аморфное состояние – кристаллическое» в плёнках GeSbTe сопровождается изменением валентного состояния и координационного числа атомов германия.

5. Локальное окружение атомов германия (согласно мёссбауэровским спектрам ^{73}Ge).

Спектр для плёнки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ удалось зарегистрировать только для аморфного поглотителя с источником на основе монокристаллического Ge. Регистрация спектра только с аморфным поглотителем при использовании источника на основе монокристаллического Ge свидетельствует о близости электронной структуры атомов германия в нём (тетраэдрическое окружение) и в аморфном сплаве $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Невозможность регистрации спектра кристаллической плёнки объясняется высокой чувствительностью изомерного сдвига на изотопе ^{73}Ge к изменениям электронной структуры.

6. Идентификация радиационных дефектов в плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии идентифицированы валентные состояния примесных центров $^{119\text{m}}\text{Sn}$, образующихся при распаде атомов ^{119}Sb и $^{119\text{m}}\text{Te}$ в узлах решётки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Эти центры могут служить моделью антиструктурных дефектов в соединениях GeSbTe .

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kolobov A. V. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media / A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, T. Uruga // *Nature Materials*. – 2004. – Vol. 3. – No. 10. – p. 703-708.
2. Baker D. A. Application of Bond Constraint Theory to the Switchable Optical Memory Material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / D. A. Baker, M. A. Paesler, G. Lucovsky, S. C. Agarwal, P. C. Taylor // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – Vol. 96. – p. 255501.
3. Caravati S. Coexistence of tetrahedral- and octahedral-like sites in amorphous phase change materials / S. Caravati, M. Bernasconi, T. D. Khne, M. Krack, M. Parrinello // *Appl. Phys. Lett.* – 2007. – Vol. 91. – p. 171906.
4. Liu X. Q. New structural picture of the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase-change alloy / X. Q. Liu, X. B. Li, L. Zhang, Y. Q. Cheng, Z. G. Yan, M. Xu, X. D. Han, S. B. Zhang, Z. Zhang, E. Ma // *Physical Review Letters*. – 2011. – Vol. 106. – No. 2. – p. 025501.
5. Bouzid A. Atomic-scale structure of the glassy $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase change material: A quantitative assessment via first-principles molecular dynamics / A. Bouzid, G. Ori, M. Boero, E. Lampin, C. Massobrio // *Physical Review*. – 2017. – Vol. B 96. – p. 224204.
6. Stellhorn J. R. Intermediate-Range Structures on Ordinary and Exotic Phase-Change Materials by Anomalous X-ray Scattering (Rev) / J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, S. Kohara // *Analytical Sciences*. – 2020. – Vol. 36. – p. 5-16.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ

Статьи в рецензируемых научных журналах ВАК и индексируемых в международных базах данных Scopus/Web of Science:

- A1. **Петрушин, Ю. А.** Структура ближнего порядка и антиструктурные дефекты олова в пленках аморфного и кристаллического $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / А. В. Марченко, Е. И. Теруков, Ф. С. Насрединов, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин // *Физика и техника полупроводников*. – 2021. – Т. 55, № 1. – С. 3–8. DOI: 10.21883/FTR.2021.01.50376.9524
- A2. **Петрушин, Ю. А.** Мессбауэровские исследования локального окружения атомов в аморфных и кристаллических пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, Ф. С. Насрединов, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин // *Физика и химия стекла*. – 2021. – Т. 47, № 2. – С. 179–189. DOI: 10.31857/S0132665121020037
- A3. **Петрушин, Ю. А.** Локальная структура аморфных и кристаллических сплавов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1.5}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$ / А. В. Марченко, П. П. Серегин, В. А. Доронин, Ю. А. Петрушин // *Инженерная физика*. – 2021. – № 2. – С. 34-42. DOI: 10.25791/infizik.2.2021.1190

- A4. **Petrushin, Yu. A.** Local environment of Germanium atoms in $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 and GeSb_4Te_7 amorphous and crystalline films / Yu. A. Petrushin // *Physics of Complex Systems*. – 2023. – Vol. 4, No. 1. – DOI: <https://doi.org/10.33910/2687-153X-2022-4-1-30-35>
- A5. **Петрушин, Ю. А.** Природа локального окружения атомов германия в аморфных пленках $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ / А. В. Марченко, Е. И. Теруков, Ф. С. Насрединов, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин // *Письма в Журнал технической физики*. – 2022. – Т. 48, № 15. – С. 11–14. DOI: 10.21883/PJTF.2022.15.53124.19239
- A6. **Петрушин, Ю. А.** Локальная структура аморфных пленок $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ / А. В. Марченко, Е. И. Теруков, Ф. С. Насрединов, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин // *Журнал технической физики*. – 2022. – Т. 92, вып. 11. – С. 1678–1685. DOI: 10.21883/tp.2022.11.55175.186-22
- A7. **Петрушин, Ю. А.** Исследования локальной структуры аморфных пленок $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ / А. В. Марченко, П. П. Серегин, В. А. Доронин, Ю. А. Петрушин // *Инженерная физика*. – 2022. – № 11. – С. 11–24. DOI: 10.25791/infizik.11.2022.1297
- A8. **Петрушин, Ю. А.** Природа локального окружения атомов в аморфных и кристаллических пленках $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 и GeSb_4Te_7 / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, Ф. С. Насрединов, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин // *Физика и химия стекла*. – 2023. – Т. 49, № 1. – С. 60–70. DOI: 10.31857/S0132665122600339
- A9. **Petrushin, Yu. A.** The local environment of Germanium atoms in amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films / A. V. Marchenko, Yu. A. Petrushin, P. P. Seregin, V. A. Doronin // *Physics of Complex Systems*. – 2025. – Vol. 6, No. 3. – P. 139-143. DOI: <https://doi.org/10.33910/2687-153X-2025-6-3-139-143>
- A10. **Петрушин, Ю. А.** Симметрия локального окружения атомов германия в аморфных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / А. В. Марченко, Е. И. Теруков, Ф. С. Насрединов, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин // *Письма в Журнал технической физики*. – 2025. – Т. 51, № 9. – С. 11–13. DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60224.20206

Публикации в других изданиях

- A11. **Petrushin, Yu. A.** Local structure of amorphous and crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films / Yu. A. Petrushin, A. V. Marchenko, P. P. Seregin // *Physics of Complex Systems*. – 2021. – Vol. 2, No. 2. – P. 61–67. DOI: 10.33910/2687-153X-2021-2-2-61-67
- A12. **Петрушин, Ю. А.** Структура ближнего порядка атомов германия в аморфных и кристаллических пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / А. В. Марченко, Е. И. Теруков, Ф. С. Насрединов, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин // *Аморфные и микрокристаллические полупроводники : сборник трудов*

- XII Международной конференции, Санкт-Петербург, 05-07 июля 2021. – СПб., 2021. – С. 88. – 89.
- A13. **Петрушин, Ю. А.** Мессбауэровские исследования локального окружения атомов сурьмы и теллура в аморфных и кристаллических пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / Е. И. Теруков, А. В. Марченко, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: сборник трудов XII Международной конференции, Санкт-Петербург, 05-07 июля 2021. – СПб., 2021. – С. 112. – 113.
- A14. **Петрушин, Ю. А.** Структура ближнего порядка атомов германия в аморфных и кристаллических пленках $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)$ / А. В. Марченко, А. Б. Жаркой, А. А. Лужков, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин // Диэлектрики-2024 : сборник трудов XVI Международной конференции по физике диэлектриков, Санкт-Петербург, 02-04 октября 2024 / РГПУ им. А.И. Герцена. – СПб., 2024. – С. 65.
- A15. **Петрушин, Ю. А.** Локальное окружение атомов германия в аморфных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / А. В. Марченко, Ю. А. Петрушин, П. П. Серегин // Аморфные и микрокристаллические полупроводники (AMS14) : материалы XIV Международной конференции, Санкт-Петербург, 30 июня - 3 июля 2025 г. Ч. 1 / МИЭТ, ФТИ РАН. – СПб., 2025. – С. 126–127.
- A16. **Петрушин, Ю. А.** Лабораторный практикум «Рентгенофлуоресцентная спектроскопия металлов» / А. В. Марченко, П. П. Серегин, В. А. Доронин, Ю. А. Петрушин // Физика в системе современного образования (ФССО-2025) : материалы XVIII Международной конференции, Санкт-Петербург, 23–26 июня 2025 г. / РГПУ им. А.И. Герцена. – СПб., 2025. – С. 111-115.