

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Российский государственный педагогический университет
им. А. И. Герцена»

На правах рукописи

Петрушин Юрий Александрович

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

1.3.8. Физика конденсированного состояния
(физико-математические науки)

Диссертация на соискание учёной степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель
доктор физико-математических наук,
профессор Марченко А.В.

Санкт-Петербург
2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЕ АМОРФИЗАЦИИ НА ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СПЛАВОВ	13
1.1. Мёссбауэровская спектроскопия.....	13
1.1.1. Введение.....	13
1.1.2. Мёссбауэровский эксперимент.....	14
1.1.3. Коэффициент Мёссбауэра.....	15
1.1.4. Форма спектральной линии.....	17
1.1.5. Изомерный (химический) сдвиг.....	17
1.1.6. Квадрупольное расщепление.....	18
1.2. Мёссбауэровские исследования халькогенидов мышьяка.....	19
1.3. Мёссбауэровские исследование теллуридов германия.....	26
1.4. Кристаллические и аморфные плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$	30
1.4.1. Введение.....	30
1.4.2. Модель «перевёрнутого зонтика».....	31
1.4.3. Модели, учитывающие химические связи $Ge-Ge$	39
1.4.4. Модели, основанные на данных ЯМР ^{121}Sb и ^{125}Te	40
1.4.5. Модели, учитывающие сосуществование нескольких состояний атомов германия в кристаллической и аморфной фазах.....	41
1.4.6. Модели, отрицающие сосуществование нескольких состояний атомов германия в кристаллической и аморфной фазах.....	47
1.5. Заключение.....	48
ГЛАВА 2 МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА	50
2.1. Мёссбауэровская спектроскопия.....	50
2.2. Рентгенофлуоресцентный анализ.....	56
ГЛАВА 3 МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ В АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ $Ge_2Sb_2Te_5$	63
3.1. Введение.....	63

3.2.	Детали эксперимента.....	65
3.3.	Рентгенофлуоресцентный анализ плёнок.....	67
3.4.	Результаты и их обсуждение.....	76
3.4.1.	Данные абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te	76
3.4.2.	Данные эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119}Sb и $^{119\text{m}}\text{Te}$	81
3.4.3.	Заключение.....	84
3.5.	Данные абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}Ge	85
3.5.1.	Ведение.....	85
3.5.2.	Методика эксперимента.....	88
3.5.3.	Обсуждение экспериментальных результатов.....	88
3.6.	Заключение.....	94
ГЛАВА 4 ПРИРОДА ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ В АМОΡФНЫХ 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.....		97
4.1.	Ведение.....	97
4.2.	Методика эксперимента.....	98
4.3.	Экспериментальные результаты и их обсуждение.....	99
4.3.1	Атомы олова (германия) в кристаллических и аморфных плёнках	99
4.3.2.	Атомы сурьмы в аморфных и кристаллических плёнках.....	106
4.3.3.	Атомы теллура в аморфных и кристаллических плёнках.....	108
4.4.	Заключение.....	110
ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ.....		111
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....		113
СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ.....		125

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования

Классические работы А.Р. Регеля по исследованию влияния перехода кристалл-расплав на локальную структуру полупроводниковых материалов заложила основы нового научного направления – физики жидких и аморфных полупроводников [1]. Было доказано, что для существования полупроводникового типа проводимости определяющее значение имеет ближний порядок, т.е. расположение и химические связи атомов с ближайшими соседями. Естественным продолжением исследований А.Р. Регеля явилось открытие в 1955 году Б.Т. Коломийцем с сотрудниками нового класса неупорядоченных материалов – халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), что открыло эпоху изучения аморфных веществ и привело к созданию принципиально новых электронных устройств, где информация хранится не в виде заряда, а в виде структуры вещества [2]. С. Овшинский создал запоминающие устройства с фазовым переходом на основе халькогенидов (в частности, он обнаружил явление обратимого переключения для стекол на основе элементов III, IV и V групп) [3]. Эти вещества получили название материалов с фазовым переходом (Phase Change Materials, PCM). Однако С. Овшинский не обнаружил эффектов сохранения данных и это было сделано в 1987 году N. Yamada с соавт. [4], которые впервые обнаружили ряд сплавов в псевдобинарной системе $GeTe-Sb_2Te_3$, обладающими эффектом памяти. Именно это открытие и привело к появлению усовершенствованной версии перезаписываемых устройств.

Большинство материалов, используемых в перезаписываемых устройствах, относятся к классу материалов, лежащих в псевдобинарной системе $GeTe-Sb_2Te_3$. Эти материалы 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 изучается благодаря своим превосходным свойствам, а именно термостабильностью, хорошей циклической способностью и высокой скоростью 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. Кристаллический Sb_2Te_3 имеет ромбоэдрическую слоистую структура [5], кристаллический $GeTe$ – это искажённая структура каменной соли [6]. Наиболее изученное тройное кристаллическое соединение *c-Ge₂Sb₂Te₅* имеет, по крайней мере, две кристаллические фазы – кубическую (метастабильную) и гексагональную (стабильную). Авторы работы [7] полагают, что образование кубической фазы происходит при нагревании аморфной фазы выше температуры его кристаллизации (т.е. приблизительно при 150° С), в то время, как гексагональная фаза образуется только при нагреве образца не ниже 300° С. Кубический фаза имеет решётку типа *NaCl (Fm3m)* [8], анионные позиции заняты *Te*, а катионные позиции заняты *Ge* и *Sb*, а 20% катионными вакансиями соответственно [6]. Однако, микроскопическая структура аморфного *GST (a-GST)* и подробный механизм фазового превращения всё ещё обсуждается [9 – 14].

Следует особо остановиться на исследованиях структур кристаллической и аморфной фаз *GST*.

По всей видимости, *J. Tomiyaga* и др. [9] стали первыми, кто подробно изучил процессы аморфизации и кристаллизации сплава *GST* под воздействием лазерного излучения на всех трех атомах сплава $Ge_2Sb_2Te_5$ (использовался метод рентгеновской абсорбционной спектроскопии тонкой структуры, *XAFS*) (другими словами, они смоделировали процесс записи данных на плёнке *GST*). Было

обнаружено, что в кристаллическом состоянии сплав *GST* обладает искажённой структурой каменной соли *NaCl*, в то время как в аморфном состоянии сплава атомы германия перемещаются в позиции с тетраэдрической симметрией в пределах ГЦК-подрешётки теллура.

Считается, что указанное перемещение инициируется напряжёнными связями *Ge-Te* в кубической фазе *GST*. Подчёркивается, что именно это перемещение атомов германия обеспечивает быстрое и стабильное функционирование оптических дисков с фазовым переходом (считается, что этим отличается обычное плавление от плавления, вызванного лазером).

Существенно, что фазовые переходы «аморфное состояние – кристаллическое состояние» в сплаве *GST* сопровождаются перестройкой локального химического окружения атомов германия и сурьмы, при этом в обеих фазах их координационная сфера состоит из атомов теллура.

Разработанная J. Tomimaga и др. [9] модель процессов аморфизации и кристаллизации сплава *GST* впоследствии не нашла прямого экспериментального подтверждения. В частности, исследование D. Baker и др. [10], в котором методом *XAFS* изучалась аморфная плёнка *GST*, полученная напылением, не выявило структурных особенностей, предсказанных данной моделью (нетронутой любыми манипуляциями) аморфной плёнке *Ge₂Sb₂Te₅*, обнаружил, что длина связи *Ge-Te* сравнима длиной связи *Ge-Ge*, которая наблюдается в повторно аморфизированных образцах. Не были обнаружены связи *Ge-Sb* или *Te-Te*. Атомы *Ge* имеют координационное число $N = 4$, в то время как *Sb* и *Te* имеют избыточную координацию с соответствующими значениями 3,3 и 2,4. Однако следует подчеркнуть, что данные для первичных плёнок свидетельствуют о наличии связей *Ge-Ge*, которые отсутствуют в повторно аморфизированных образцах. Аналогично, S. Caravati и M. Bernasconi [11], провели моделирование структуры аморфного *GST* из первых принципов и получили представление о структуре аморфного *Ge₂Sb₂Te₅* закалённого из расплава. Согласно [11] в *a-GST* большинство атомов германия шестикоординированы, также шестикоординированы атомы и сурьмы, тогда как атомы теллура, находящиеся в деформированных

октаэдрических узлах, трёхкоординированы. Однако ~ 33% атомов германия образуют локальное окружение с тетраэдрической геометрией, которое отсутствует в кристаллической фазе. Авторы [11] считают, что наличие одновременно в системе двух типов узлов германия (окто- и тетраэдрических) как раз и создаёт двух и противоречивых, и специфических характеристик *GST*, что и используется в электронных устройствах: необычайно резкого оптического контраста между аморфной и кристаллическими фазами и высокой скорости фазового перехода.

Примечательно, что *J. Liu* и др. [12], используя комплекс методов, обнаружили сосуществование в кристаллическом *GST* локальных тетраэдрических и октаэдрических центров германия и определили, что количество тетраэдрических центров составляет примерно 1/3 от общего количества *Ge*. Основываясь на этом понимании сосуществования октаэдрического и тетраэдрического германия в *s-GST*, а также об аморфной структуре, которая была описана в работе [10], авторы [12] полагают, что механизм фазового превращения *GST* существенно отличается от ранее предложенной модели «перевернутого зонтика» [9]. При аморфизации или кристаллизации основные структурные мотивы ближайших соседей октаэдрических и тетраэдрических атомов *Ge* остаются в основном неизменными; т.е. 30% *Ge* находится в тетраэдрических положениях, а остальная часть – в октаэдрических. Нет необходимости в средне- и дальнедействующей диффузии. Даже короткодействующий «переворот зонтика» между тетраэдрическими и октаэдрическими узлами не является необходимым, что также указывает на то, что модель фазового перехода «перевернутый зонтик» [9] необходимо переоценить. Фазовый переход (например, кристаллизация) может быть чрезвычайно быстрым, когда ранее существовавшие октаэдрические и тетраэдрические локальные мотивы и кластеры, центрированные на *Ge*, перестраиваются, восстанавливая периодичность, регулируя длину связей и удаляя лишнее пространство для сборки в кубическую фазу. Подтверждение перечисленных выводов было получено в работе *A. Bouzid* и др. [13]. С помощью моделирования методом молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности эти авторы показали, что в

аморфном сплаве *GST* большинство атомов германия располагаются в узлах тетраэдрической сети, образованной атомами теллура, а их значительная часть дополнительно стабилизируется в дефектных октаэдрах, также состоящих из теллура.

В отличие от предыдущих данных, *J. Stelhorn* с соавторами [14], используя метод аномального рентгеновского рассеяния, установили, что в аморфной фазе *GST* большая часть атомов германия имеет октаэдрическое окружение из атомов теллура, а меньшая – тетраэдрическое. Эти два состояния германия создают энергетический барьер между кристаллической и аморфной фазами, что и объясняет длительное время жизни аморфного состояния сплава.

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

Для решения многих проблем, возникающих при изучении структур аморфной и кристаллической фаз *GST*, перспективным представляется применение различных вариантов мёссбауэровской спектроскопии (эмиссионной и абсорбционной). Как показано в серии работ [15 – 32], эти методы высокоэффективны для отслеживания изменений локального окружения атомов и их электронной структуры в процессе аморфизации химических аналогов *GST* — сплавов $A^{IV}B^VC^{VI}$ ($A^{IV} = Ge, Sn, A^V = As, Sb, C^{VI} = S, Se, Te$). В частности, оказалось возможным обнаружить соединения и сплавы, аморфизация которых сопровождается 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 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, сформулированная на основе публикаций соискателя [A1 – A16]

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:
 - a) квадрупольным расщеплением, вызванным искажением валентных углов sp^3 - связей $Ge(Sn)-Te$;
 - b) неоднородным изомерным сдвигом из-за флуктуаций межатомных расстояний $Ge(Sn)-Te$ 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.

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 претерпевает 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, 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.

ГЛАВА 1 ВЛИЯНИЕ АМОРФИЗАЦИИ НА ЛОКАЛЬНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛУПРОВОДНИКОВЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СПЛАВОВ

Представленный обзор литературы посвящён 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 [15 – 32], а также исследованиям локальной структуры кристаллических и аморфных плёнок тройных систем $Ge - Sb - Te$ с использованием различных структурно-чувствительных методов [33 – 68].

1.1 Мёссбауэровская спектроскопия

1.1.1 Введение

Аморфизация полупроводников, как правило, сопровождается незначительным изменением физических и химических свойств. Принято считать, что указанные изменения вызваны исчезновением дальнего порядка при аморфизации, в то время как ближний порядок не изменяется.

Однако существует ряд соединений и сплавов, переход которых из кристаллического состояния в аморфное приводит к аномально резким изменениям таких параметров, как плотность, электропроводность и ширина энергетической щели, и вполне вероятно, что для этих полупроводников ближний порядок в кристалле отличается от такового в аморфной фазе.

Ниже будут рассмотрены наиболее типичные случаи проявления такого поведения полупроводниковых соединений и сплавов, обнаруженные методом мёссбауэровской спектроскопии. При этом следует иметь в виду, что все

опубликованные работы могут быть разделены на две группы. В первую группу входят работы, выполненные с использованием мёссбауэровских зондов (атомов), которые образовывали структурную сетку стекла (и их положение в структуре стекла не вызывает сомнений) [15 – 24]. Вторая группа включает работы, выполненные с использованием примесных мёссбауэровских зондов [25 – 32].

1.1.2 Мёссбауэровский эксперимент [69, 70]

Сущность мёссбауэровской спектроскопии заключается в использовании эффекта Мёссбауэра – безотдачного резонансного поглощения и испускания гамма-квантов атомными ядрами в твёрдых телах. Интерпретация параметров мёссбауэровских спектров даёт возможность идентифицировать зарядовое состояние атомов, определить симметрию их локального окружения и обнаружить образование комплексов с дефектами кристаллической структуры. Благодаря этому МС является мощным инструментом для микроскопического исследования атомной структуры и свойств материалов, а также для изучения характера химических взаимодействий в разнородных системах.

Проведение мёссбауэровского эксперимента, являющегося основой работы спектрометра, требует комплекса специализированного оборудования. Ключевыми элементами установки являются: источник гамма-квантов без потери энергии на отдачу и поглотитель с мёссбауэровским изотопом. Для управления энергией излучения используется доплеровский модулятор, а для её анализа — детектор с системой дискриминации. Работу всех компонентов координирует электронная система управления.

Доплеровский модулятор позволяет изменять энергию γ -квантов на заданную величину ΔE за счёт движения источника со скоростью $\pm V$:

$$\Delta E = \pm E_0 \cdot \frac{V}{c},$$

здесь E_0 – энергия изомерного ядерного перехода, c – скорость света в вакууме (знак + относится к случаю, когда источник и поглотитель сближаются).

В эксперименте детектором измеряется число γ -квантов, прошедших через поглотитель в единицу времени N_V при данной скорости V и строится зависимость

$$\varepsilon = \frac{(N_\infty - N_V)}{N_\infty},$$

где N_∞ – число γ -квантов, прошедших через поглотитель в единицу времени при значениях V , отвечающих отсутствию резонансного поглощения в поглотителе.

Если максимальное поглощение γ -квантов наблюдается при $V = V_{max}$, то величина

$$\varepsilon = \frac{(N_\infty - N_{max})}{N_\infty}$$

называется амплитудой экспериментального спектра.

1.1.3 Коэффициент Мёссбауэра [69, 70]

Спектр γ -квантов, испускаемых ядрами в твёрдом теле, состоит из двух компонент, различающихся механизмом взаимодействия с кристаллической решёткой:

– *резонансные γ -кванты*: испускаются без возбуждения фононов, то есть *без потери энергии на отдачу*.

– *нерезонансные γ -кванты*: их энергия уменьшается за счёт *передачи части энергии решётке*.

Доля γ -квантов, испущенных без потери энергии, характеризует *коэффициент Мёссбауэра источника* (f_s). Аналогичный параметр для поглотителя – *коэффициент Мёссбауэра поглотителя* (f_a) – это доля γ -квантов, поглощённых без энергии отдачи.

Далее, γ -кванты, эмитируемые радиоактивными ядрами источника, внедрённые в кристаллическую решётку исследуемого образца, имеют энергетический спектр состоящий из «резонансных» γ -квантов, испущенных без возбуждения фононов кристаллической решётки (их число, испущенных в единицу времени N_{res}), и γ -квантов, энергия которых уменьшилась из-за возбуждения фононов (их число, в единицу времени $N = N_o - N_{res}$, где N_o – общее число γ -квантов, испущенных источником в единицу времени).

Коэффициентом Мёссбауэра источника называется величина

$$f_s = \frac{N_{res}}{N}.$$

Коэффициент Мёссбауэра поглотителя определяется согласно соотношению

$$f_s = \frac{N_{abs}}{N},$$

где N_{abs} – число γ -квантов, поглощённых мёссбауэровскими ядрами без возбуждения фононов кристаллической решётки.

Для дебаевской модели твёрдого тела для источника и поглотителя имеем

$$f = \exp\left[-\frac{E_0^2}{2hMc}\right] \int \frac{g(\nu)}{\nu} \operatorname{ctg} \frac{\hbar\nu}{2kT} d\nu,$$

где E_0 – энергия γ -квантов; M – масса мёссбауэровского ядра, испускающего (или поглощающего) γ -квант; $g(\nu)$ – спектральная плотность распределения частот колебаний мёссбауэровского атома в кристаллической решётке; T – абсолютная температура; \hbar – постоянная Планка, k – постоянная Больцмана.

Коэффициент Мёссбауэра уменьшается под влиянием трёх основных факторов:

- *рост температуры*: усиливаются тепловые колебания решётки, что увеличивает вероятность испускания/поглощения с отдачей.
- *увеличение энергии γ -квантов (E_0)*: более энергичным квантам менее вероятно передать импульс решётке без потерь.

– смещение фононного спектра в низкочастотную область: увеличение доли низкоэнергетических фононов облегчает процессы с участием фононов, снижая вероятность безотдачного события.

1.1.4 Форма спектральной линии [69, 70]

Линия испускания (поглощения) гамма-квантов ядром имеет вид

$$W(E) = \frac{\left(\frac{G_0}{2}\right)^2}{\left[(E - E_0)^2 + \left(\frac{G_0}{2}\right)^2\right]}$$

Естественная ширина спектральной линии на полувысоте G_0 определяется соотношением

$$G_0 = \frac{h}{\tau_0},$$

в котором τ_0 представляет собой среднее время жизни возбуждённого ядра. Ширина экспериментальных мёссбауэровских линий обычно превышает естественную ($G_{exp} \geq 2G_0$) из-за влияния конечной толщины поглотителя, аппаратных эффектов и неразрешённого квадрупольного расщепления.

1.1.5 Изомерный (химический) сдвиг [69, 70]

Взаимодействие ядер источника и поглотителя с их электронными оболочками приводит к изменению энергии γ -переходов, которая определяется выражением:

$$E_s = E_0 + \frac{2\pi e^2 Z}{3} \rho_s(0) [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle]$$

$$E_a = E_0 + \frac{2\pi e^2 Z}{3} \rho_a(0) [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle],$$

где E_0 – энергия изомерного перехода ядра в голем атоме; $\rho_s(0)$ и $\rho_a(0)$ – плотности электронного облака в центре ядра для источника и поглотителя; $\langle r_g^2 \rangle$ и $\langle r_e^2 \rangle$ – среднеквадратичные радиусы стабильного и возбуждённого ядер.

Различие химического окружения мёссбауэровских ядер в источнике и поглотителе приводит к двум ключевым эффектам:

- разной электронной плотностью на ядрах,
- разным размерам ядер в основном и возбуждённом состояниях.

Вследствие этого энергии переходов в источнике (E_s) и поглотителе (E_a) не совпадают. Возникающая разность энергий

$$\delta = E_s - E_a = \left(\frac{2\pi e^2 Z}{3} \right) [\langle r_e^2 \rangle - \langle r_g^2 \rangle] [\rho_a(0) - \rho_s(0)] = \alpha [\rho_a(0) - \rho_s(0)],$$

называемая *изомерным (химическим) сдвигом*, отлична от нуля.

Анализ величин этого сдвига позволяет определить валентное состояние мёссбауэровского атома и заселённость его валентных орбиталей.

1.1.6 Квадрупольное расщепление [69, 70]

Квадрупольное расщепление в мёссбауэровских спектрах возникает, когда мёссбауэровский атом находится в окружении с симметрией ниже кубической (например, в кристаллической решётке или аморфной матрице с пониженной симметрией локальной структуры).

В этом случае взаимодействие квадрупольного момента ядра (eQ) с градиентом электрического поля ($\Gamma_{ЭП}$) (ядра со спином $I = 0$ или $1/2$ лишены квадрупольного момента, и квадрупольное взаимодействие для них невозможно) приводит к расщеплению энергетического уровня ядра.

Тензор $\Gamma_{ЭП}$ характеризуется двумя параметрами:

главная компонента тензора (V_{zz} или eQ): определяет величину взаимодействия;

Параметр асимметрии (η): описывает отклонение поля от осевой симметрии и вычисляется как

$$\eta = \frac{U_{yy} - U_{xx}}{U_{zz}},$$

где компоненты тензора $|V_{xx}| \leq |V_{yy}| \leq |V_{zz}|$ удовлетворяют условию Лапласа ($V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$).

Следствием этого взаимодействия является расщепление энергетического уровня ядра на подуровни, что проявляется в виде характерной сверхтонкой структуры (дублетов или более сложных мультиплетов) в мёссбауэровском спектре, т.е. появляется набор спектральных линий различной интенсивности. Каждая линия соответствует переходу между конкретными энергетическими уровнями ядра в основном и возбуждённом состояниях, причём все линии могут быть определены с использованием соотношения

$$E_m = \frac{eU_{zz}Q}{4I(2I-1)} [3m_I^2 - I(I+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}},$$

где I – спин ядра, m_I – магнитное квантовое число ядра.

Число линий спектра и их интенсивности определяются правилами отбора и коэффициентами Клебша-Гордана.

1.2 Мёссбауэровские исследования халькогенидов мышьяка

П. Серёгин и Л. Васильев [15] были первыми изучившими методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на ядрах $^{129}\text{I} (^{129m}\text{Te})$ влияние перехода стекло-кристалл на локальное окружение атомов теллура в теллуриде мышьяка As_2Te_3 и сплаве селенида и теллурида мышьяка As_2Se_3 , As_2Te_3 . Более детальное исследование было проведено позже в работах А. Регеля, Г. Бордовского и П. Серёгина [15 – 22, 17, 19, 20, 22, 29, 31]. Типичные мёссбауэровские спектры приведены на рис. 1.1, а результаты их обработки сведены на рис. 1.2.

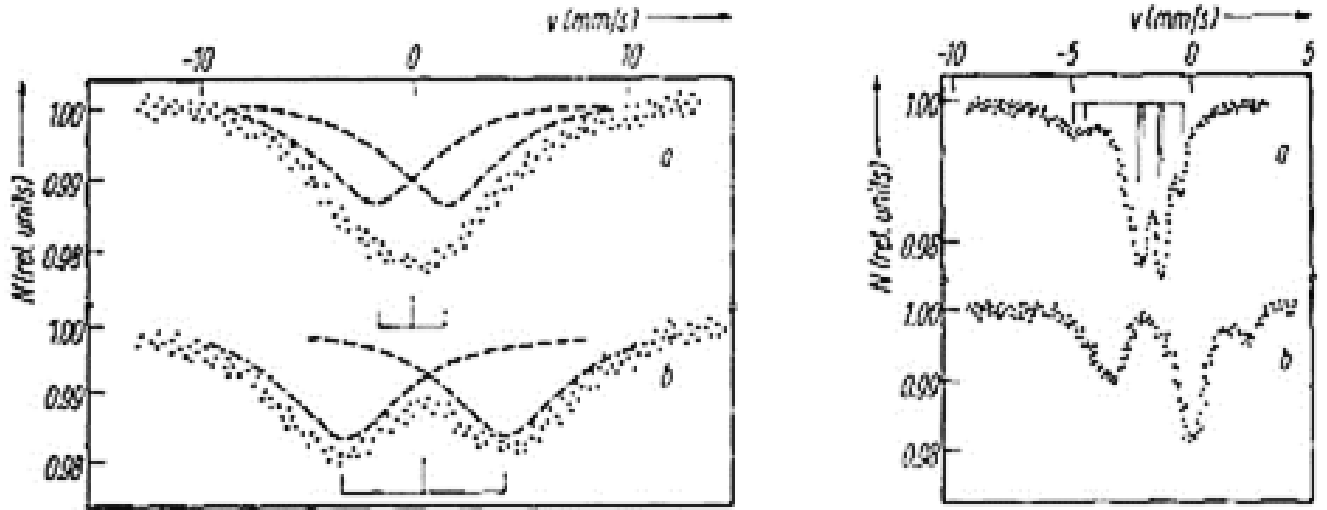


Рисунок 1.1 – Мёссбауэровские спектры кристаллических (а) и стеклообразных (б) $As_2^{125}Te_3$ с источником $Zn^{125m}Te$ (слева) и $As_2^{129m}Te_3$ с поглотителем $K^{129}I$ (справа) [17] (N (rel. units) – относительное число импульсов в каналах анализатора, v (mm/s) – скорость движения источника относительно поглотителя)

соединение / сплав	состояние	d (г/см ³)	ρ (Ω см)	^{125}Te		$^{129m}Te(^{129}I)$		η
				$\delta(Zn^{125}Te)$ (мм/с)	e^2qQ (мм/с)	$\delta(Zn^{129}Te)$ (мм/с)	e^2qQ (мм/с)	
As_2S_3	кристалл	3.48	10^{18}					
	стекло	3.19	10^{18}					
As_2Se_3	кристалл	4.74	10^{12}					
	стекло	4.61	10^{13}					
As_2Te_3	кристалл	6.24	10^8	—	—	0.81 ± 0.05	7.2 ± 0.2	0.2
	стекло	5.46	10^8	—	—	0.86 ± 0.09	36.0 ± 0.5	0.2
$As_2Se_3 - As_2Te_3$	кристалл			0.25	13.80	0.80	39.1	0.2
	стекло			0.39	16.80	0.84	42.0	0.2
погрешность		± 0.02		± 0.35	± 0.40	± 0.09	± 0.9	

Рисунок 1.2 – Параметры мёссбауэровских спектров ^{125}Te и ^{129m}Te , плотность (d) и омическое сопротивление кристаллических и стеклообразных сплавов (ρ) [17]

Авторы [14 – 19] предположили, что стекло As_2Te_3 образует слоистую сильно «гофрированную» структуру, типа структуры стеклообразного As_2S_3 , описанную в работе [33], что должно приводить к значительному искажению локального кубического окружения атомов теллура (по сравнению с локальным окружением атомов теллура в кристаллическом As_2Te_3), и в спектре это проявляется в большом квадрупольном расщеплении. Тот факт, что при переходе кристалл—стекло параметр асимметрии спектра не меняется и мал по величине, свидетельствует о том, что искажение кубического окружения атомов теллура носит характер аксиального сжатия структурных единиц.

Структуры кристаллического и стеклообразного сплава As_2Se_3 и As_2Te_3 согласно [33] должна быть слоистой, так что ожидалось, что переход кристалл – стекло в этом случае не должен сопровождаться столь сильным изменением локального окружения теллура, как это наблюдалось для As_2Te_3 . Действительно, как видно из рис. 1.2, для стеклообразного $As_2Se_3.As_2Te_3$ квадрупольное расщепление спектра не очень сильно отличается от квадрупольного расщепления спектра кристаллического $As_2Se_3.As_2Te_3$.

Наконец, тот факт, что величина квадрупольного расщепления для стеклообразного сплава $As_2Se_3.As_2Te_3$ больше, чем для стеклообразного As_2Te_3 , свидетельствует о большем искажении кубического окружения атомов теллура в первом сплаве, что и следовало ожидать, так как структура стеклообразного $As_2Se_3.As_2Te_3$ должна быть менее «гофрированной» нежели структура стеклообразного As_2Te_3 (*А. Регель и П. Серёгин* [19] отмечают, что «гофрированность» структур стеклообразных сплавов системы $As_2Se_3 - As_2Te_3$ уменьшается по мере уменьшения содержания теллура).

Позже, *Г. Бордовский и П. Серёгин* [20, 22], провели более детальное исследование халькогенидов мышьяка методом ЭМС на изотопе $^{129m}Te(^{129}I)$ (результаты сведены на рис. 1.3) и пришли к выводу, что разрешающая способность эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе $^{129}Te(^{129}I)$ не позволяет различить в структуре кристаллического As_2Te_3 позиции трёх различных координационных состояния атомов теллура.

Параметры мёссбауэровских спектров $^{129}\text{Te} (^{129}\text{I})$

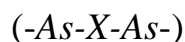
Соединение	Состояние	Узлы трехкоординированного халькогена				Узлы двухкоординированного халькогена в цепочках —As—X—As—				Узлы двухкоординированного халькогена в цепочках —As—X—X—As—			
		<i>IS</i>	<i>C</i>	<i>G</i>	<i>S</i>	<i>IS</i>	<i>C</i>	<i>G</i>	<i>S</i>	<i>IS</i>	<i>C</i>	<i>G</i>	<i>S</i>
As_2S_3	Кристалл					1.15	-44.5	1.52	1.0				
As_2S_3	Стекло					1.18	-45.8	1.77	0.33	1.33	-65.1	1.76	0.67
AsS	Стекло					1.18	-45.8	1.77	0.45	1.30	-64.9	1.77	0.55
As_2Se_3	Кристалл					1.16	-40.2	1.55	1.0				
As_2Se_3	Стекло					1.19	-40.7	1.79	0.30	1.28	-59.2	1.79	0.70
AsSe	Стекло					1.18	-40.6	1.79	0.45	1.31	-59.1	1.80	0.55
As_2Te_3	Кристалл	1.15	+7.8	1.10	1.0								
As_2Te_3	Стекло	1.14	+16.7	1.70	0.20	1.13	-39.2	1.70	0.80				

Примечание. *IS* — изомерный сдвиг (мм/с), погрешность ± 0.03 (мм/с); *C* — постоянная квадрупольного взаимодействия (мм/с), погрешность ± 0.07 (мм/с); *G* — ширина спектральной линии на полувысоте (мм/с), погрешность ± 0.05 (мм/с); *S* — площадь под нормированным спектром (отн. ед.), погрешность ± 0.05 .

Рисунок 1.3 – Параметры мёссбауэровских спектров $^{129}\text{Te} (^{129}\text{I})$ халькогенидов мышьяка [22, 22]

Аморфизация теллурида мышьяка в режиме резкой закалки расплава при температуре кипения жидкого азота сопровождается понижением симметрии локального окружения значительной части трёхкоординированных атомов теллура и к образованию новых состояний теллура, не типичных для кристаллического состояния, – двух координированных атомов теллура в цепочках типа ($-\text{As}-\text{Te}-\text{As}-$) [20, 22]. Мёссбауэровская спектроскопия позволяет в этом случае провести идентификацию обоих координационных состояний атомов теллура.

В структуре кристаллических триселенида и трисульфида мышьяка присутствие двух состояний двух координированных атомов селена и серы в цепочках типа



проявляется в виде значительного уширения мёссбауэровских спектров, причём аморфизация As_2Se_3 и As_2S_3 не приводит к понижению локальной симметрии атомов селена и серы [20, 22]. Однако следует отметить, что в структуре стеклообразных соединений As_2Se_3 и As_2S_3 присутствует двухкоординированные атомы селена и серы в цепочках типа

(-As-X-XAs-).

Доля двухкоординированных атомов серы и селена возрастает при переходе от As_2X_3 к AsX [20, 22].

Изменение ближнего порядка при переходе кристалла в стекло в трителлуриде мышьяка не следует рассматривать как аномальное явление. Работа *А. Регеля* [34] показала, что для многих полупроводников переход из кристаллического состояния в жидкое сопровождается изменением локального координационного числа. Учитывая, что мгновенная атомная конфигурация жидкости заморожена в стекле, мы можем ожидать, что полупроводники будут вести себя аналогично при переходах из кристалла в стекло и из кристалла в жидкость.

А. Регель [34] указывал, что для полупроводников, которые изменяют свою локальную структуру при переходе от кристалла к жидкости, характерной особенностью является резкое изменение их физико-химических свойств, таких как плотность, электропроводность и т.д. Аналогичное явление наблюдается при переходе от кристалла к стеклу. Как видно из рис. 1.3, для As_2S_3 и As_2Se_3 переход кристалл – стекло не вызывает существенного изменения плотности и электропроводности. В этих соединениях указанный переход не сопровождается перестройкой локальной структуры. С другой стороны, переход кристалл – стекло в As_2Te_3 вызывает, наряду с перестройкой локальной структуры, резкое изменение плотности и электропроводности.

Работы [29, 31] посвящены идентификации методом ЭМС центров олова с отрицательной корреляционной энергией в стеклообразных сульфидах мышьяка ($AsS_{1,22}$, $AsS_{1,5}$, AsS_4) и селенидах мышьяка ($AsSe_{1,22}$, $AsSe_{1,5}$, $AsSe_4$) – в стеклах в процессе их синтеза вводился радиоактивный материнский изотоп (^{119}Sb или ^{119m}Te), распад приводит к образованию дочернего мёссбауэровского атома ^{119m}Sn . Применение материнских изотопов ^{119}Sb и ^{119m}Te позволяет исследовать структурные сетки стёкол, построенные либо из атомов серы или селена (используются материнские атомы ^{119m}Te).

Эмиссионные мёсбауэровские спектры атомов $^{119}\text{Sb}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ во всех изученных стёклах имеют простой вид. Они представляют собой суперпозицию двух компонент:

- *Уширенный синглет*, изомерный сдвиг которого соответствует *шестикоординационным соединениям четырёхвалентного олова (Sn^{4+})* в окружении халькогенов;
- *слабо разрешённый квадрупольный дублет*, изомерный сдвиг которого характерен для *трёхкоординационных соединений двухвалентного олова (Sn^{2+})*. Низкое разрешение дублета объясняется малой величиной квадрупольного расщепления (см. рис. 1.4) [29, 31].

Интерпретация мёсбауэровских спектров в работах [29, 31] проводилась в предположении, что дочерние атомы $^{119\text{m}}\text{Sn}$ после радиоактивного распада материнских атомов ^{119}Sb в структуре стёкол As-S и As-Se , находятся в узлах мышьяка (поскольку материнские атомы ^{119}Sb естественным образом замещают атомы мышьяка в силу близости химических свойств мышьяка и сурьмы, которые находятся в главной подгруппе пятой группы таблицы Д.И. Менделеева) и имеют в своем локальном окружении только атомы халькогена. Далее считается, что атомы олова в структуре стёкол образуют двух электронные амфотерные центры с отрицательной корреляционной энергией. При этом роль нейтрального состояния такого центра играют ионы трёхвалентного олова и поскольку состояние центра Sn^{3+} является нестабильным (трёхвалентное состояние не типично для химии олова), то реализуется реакция диспропорционирования, т.е. Sn^{3+} диспропорционирует на Sn_6^{4+} (однократно ионизованное состояние донорного центра) и Sn_3^{2+} (однократно ионизованное акцепторное состояние донорного центра) [29, 31].

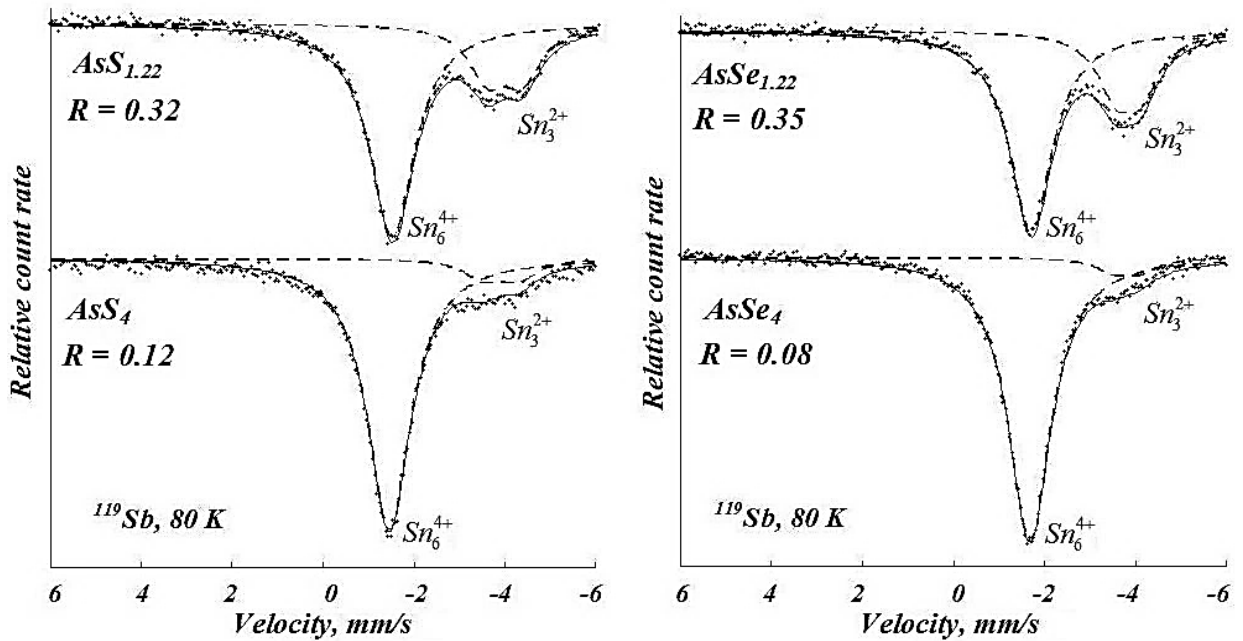


Рисунок 1.4 – Мёссбауэровские спектры $^{119}\text{Sb}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ стеклообразных сульфидов и селенидов мышьяка [29, 31]. Экспериментальные спектры разложены на синглет (Sn_6^{4+}), и квадрупольный дублет (Sn_3^{2+}) (Relative count rate – относительная скорость счёта в каналах, Velocity, mm/s – скорость движения источника относительно поглотителя)

Эмиссионные мёссбауэровские спектры $^{119\text{m}}\text{Te}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ всех стёкол соответствуют присутствию в структуре стёкол двух состояния олова (каждому состоянию отвечает единственная уширенная линия. Линия, имеющая изомерный сдвиг, отвечающий интерметаллическим соединениям олова с мышьяком, и большей интенсивности, отвечает центрам олова с формально нулевой валентностью Sn^0 . Вторая линия меньшей интенсивности имеет изомерный сдвиг четырёхвалентного олова $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$ (в их локальном окружении находятся атомы халькогена). Этот спектр возникает от дочерних атомов $^{119\text{m}}\text{Sn}^{4+}$ смещённым из узлов за счёт энергии отдачи.

Естественно, из-за отсутствия в мёссбауэровских спектрах $^{119\text{m}}\text{Te}(^{119\text{m}}\text{Sn})$ линий центров Sn^+ и Sn^- , сделан вывод об электрической неактивности олова в узлах халькогенов.

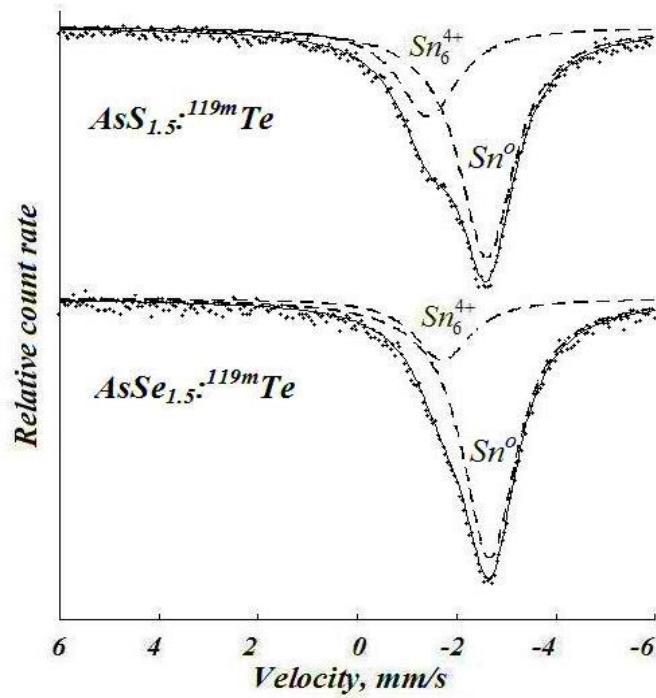


Рисунок 1.5 – Эмиссионные мёссбауэровские спектры $^{119m}\text{Te}(^{119m}\text{Sn})$ стеклообразных соединений As_2S_3 и As_2Se_3 [29]. Наблюдаются два синглета, отвечающие центрам Sn_6^{4+} и Sn . (Relative count rate – относительная скорость счёта в каналах, Velocity, mm/s – скорость движения источника относительно поглотителя)

1.3 Мёссбауэровские исследование теллуридов германия

А. Регель и П. Серёгин [17 – 19] провели исследование влияния кристаллизации стеклообразного бинарного сплава $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ на локальное окружение атомов теллура. Как видно из рис. 1.6, параметры мёссбауэровских спектров ^{125}Te и $^{129m}\text{Te}(^{129}\text{I})$ в кристаллических сплавах соответствуют фазе теллура. Это объясняется тем фактом, что во время кристаллизации стеклообразного сплава значительная часть атомов теллура выделяется в виде элементарного теллура, в то время как доля атомов теллура, присутствующих в виде структурных единиц GeTe , мала и поэтому не видна в мёссбауэровских спектрах. Переход сплавов в стеклообразное состояние приводит к некоторому увеличению квадрупольного расщепления.

Аналогичное поведение наблюдается и в случае мёссбауэровских спектров ^{125}Te (см. рис. 1.6). В случае сплава $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ также можно проследить за изменением локального окружения атомов германия.

Для этой цели авторы *А. Регель и П. Серёгин* [17 – 19], *Г. Бордовский и А. Марченко* [20, 21, 30 – 32] использовали мёссбауэровскую спектроскопию примесных атомов ^{119}Sn , которые изовалентно замещают атомы германия.

Структура мёссбауэровских спектров примесных атомов ^{119}Sn в кристаллическом и стеклообразном сплавах идентична (синглетные линии), но величины изомерного сдвига спектров кристаллического и стеклообразного сплавов отличаются друг от друга (см. рис. 1.6, 1.7).

Для кристаллов изомерный сдвиг аналогичен таковому для спектра SnTe . Этого следовало ожидать, поскольку в кристаллических сплавах образуется фаза соединения GeTe , и олово входит в эту фазу, изовалентно замещая атомы двухвалентного германия. Согласно рентгеноструктурному анализу, координационное число германия в GeTe равно шести.

В стеклообразных сплавах $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ изомерный сдвиг смещён в область более низких скоростей, а его абсолютная величина близка к значению для $\alpha\text{-Sn}$. Учитывая наличие sp^3 -гибридизированных орбиталей в $\alpha\text{-Sn}$, можно заключить, что атомы олова и германия в исследуемых стеклообразных сплавах также образуют химические связи посредством sp^3 -гибридизации [17–19].

Таким образом, переход от кристаллического состояния к стеклообразному сопровождается изменением локального координационного числа германия и олова с шести до четырёх, что и приводит к образованию sp^3 -гибридизованных связей.

В обоих случаях симметрия окружения атома германия (и олова) остаётся кубической, и единственным изменением является переход от октаэдрического окружения германия (олова) в кристалле к тетраэдрическому окружению в стекле [17 – 19].

сплав	состояние	^{119}Sn	^{125}Te		$^{129\text{m}}\text{Te}(^{129}\text{I})$		η
		δ ($\text{Mg}_2^{119}\text{Sn}$) (мм/с)	δ (Zn^{125}Te) (мм/с)	e^2qQ (мм/с)	δ (Zn^{129}Te) (мм/с)	e^2qQ (мм/с)	
$\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ (0.5 at% Sn)	кристалл	1.89	0.60 ± 0.20	12.50	0.70	17.0	0.8
	стекло	0.15	0.40 ± 0.35	17.50	0.85	38.0	
$\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$ (0.5 at% Sn)	кристалл	0.87	0.65 ± 0.20	12.90	0.79	17.3	0.8
	стекло	0.12	0.45 ± 0.35	18.00	0.86	39.1	
Te	кристалл		0.60 ± 0.20	15.00	0.76	17.5	0.8
$\alpha\text{-Sn}$	кристалл	0.07					
погрешность		± 0.02		± 0.40	± 0.09	± 0.9	

Рисунок 1.6 – Параметры мёссбауэровских спектров ^{119}Sn , ^{125}Te и $^{129\text{m}}\text{Te}(^{129}\text{I})$ в кристаллических и стеклообразных сплавах [17]

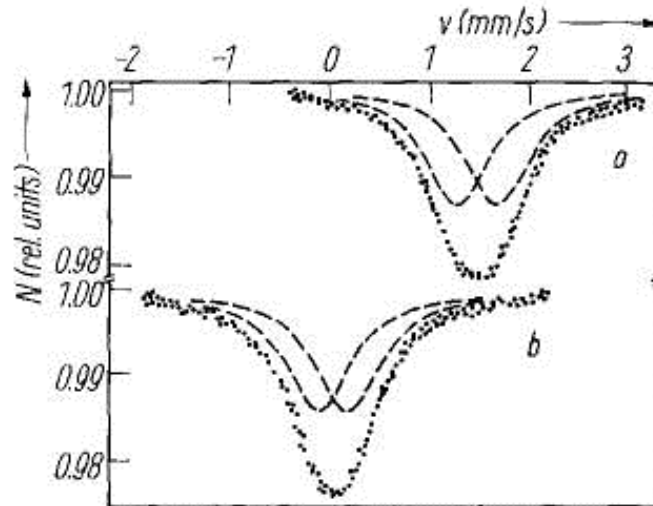


Рисунок 1.7 – Мёссбауэровские спектры кристаллического (a) и стеклообразного (b) $\text{Ge}_{15}\text{Te}_{85}$ (0,5 ат. % ^{119}Sn), источник $\text{Mg}_2^{119\text{m}}\text{Sn}$ [17] (N (rel units) – относительное число импульсов в каналах анализатора, v (мм/с)- скорость движения источника относительно поглотителя).

Кристаллизация тройного сплава $\text{Ge}_{15}\text{As}_4\text{Te}_{81}$ ($\text{As}_4\text{Ge}_{15}\text{Te}_{81}$) приводит к образованию многофазных систем [17, 23, 24]. Как видно из рис. 1.4, параметры мёссбауэровских спектров ^{125}Te и $^{129\text{m}}\text{Te}$ (^{129}I) кристаллического сплава соответствуют фазе теллура. Это объясняется тем фактом, что во время кристаллизации стеклообразного сплава значительная часть атомов теллура выделяется в виде элементарного теллура, в то время как доля атомов теллура,

присутствующих в виде фаз $GeTe$ и As_2Te_3 , мала и поэтому не видна в мёссбауэровских спектрах. Переход сплавов в стеклообразное состояние приводит к некоторому увеличению квадрупольного расщепления.

В случае сплавов $Ge_{15}As_4Te_{81}$ также можно проследить за изменением локального окружения атомов германия. Для этой цели использовали мёссбауэровскую спектроскопию примесных атомов ^{119}Sn , которые изовалентно замещают атомы германия. Как для кристаллического, так и для стеклообразного сплавов мёссбауэровские спектры состоят из одиночных линий, но значения изомерного сдвига спектров кристаллического и стеклообразного сплавов отличаются друг от друга (см. рис. 1.4).

Для кристаллов изомерный сдвиг спектра аналогичен таковому в спектре $SnTe$. Этого можно было ожидать, поскольку в кристаллических сплавах образуется фаза $GeTe$, и олово входит в эту фазу изовалентно. Согласно рентгеноструктурному анализу, координационное число германия в кристаллическом $GeTe$ равно шести.

В стеклообразных сплавах изомерный сдвиг спектров смещен в сторону более низкого диапазона скоростей; его абсолютное значение аналогично таковому для спектра $\alpha-Sn$. Принимая во внимание, что в $\alpha-Sn$ существует sp^3 связь, можно сделать вывод, что атомы олова (и германия) также имеют sp^3 гибридизованные химические связи в стеклообразном сплаве $Ge_{15}As_4Te_{81}$.

Другими словами, при переходе от кристалла к стеклу локальное координационное число германия в вышеупомянутых сплавах изменяется с шести до четырёх. В обоих случаях симметрия окружения атома германия остаётся кубической.

1.4 Кристаллические и аморфные плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$

1.4.1 Введение

Большинство материалов для перезаписываемых устройств относятся к классу материалов с фазовым переходом (*Phase Change Materials, PCM*), лежащими в псевдобинарной системе $GeTe-Sb_2Te_3$ (см. рис. 1.8). Эти материалы существуют в одной из двух фаз - кристаллической или аморфной. Принцип работы *PCM* основан на переключении фаз между аморфной и кристаллической фазами. *PCM* имеет различные свойства в аморфной и кристаллической фазах, что объясняется существенной разницей в их локальных структурах.

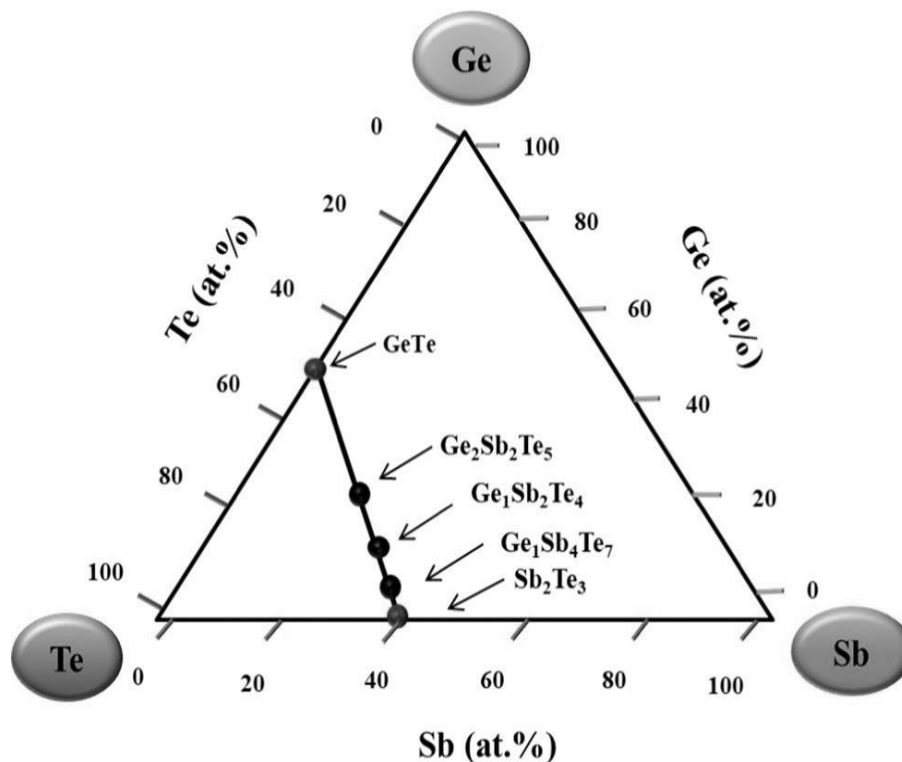


Рисунок 1.8 – Псевдобинарная система $GeTe-Sb_2Te_3$ с тройными составами ($Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_1Sb_2Te_4$ и $Ge_1Sb_4Te_7$), лежащих между ними [35]

PCM на основе $GeSbTe$ находят применение в различных перестраиваемых устройствах и запоминающих устройствах с произвольным доступом из-за

существенной разницы в их электрических и оптических свойствах [36]. Наиболее изученными составами являются составы, которые относятся к псевдобинарной системе $GeTe - Sb_2Te_3$ ($GeSb_2Te_4$, $GeSb_4Te_7$ и $Ge_2Sb_2Te_5$), а состав $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) интенсивно изучается благодаря своим превосходным свойствам, а именно термостабильностью, хорошей циклической способностью и высокой скоростью фазового перехода, и поэтому является основным кандидатом для использования в энергонезависимой оперативной памяти [36, 37].

1.4.2 Модель «перевёрнутого зонтика»

Согласно А. Nobori и др. [40] кристаллизация плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$, вызванная лазером, отличается от термической кристаллизации. При нагреве плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$ от комнатной температуры до температуры 400°C происходит превращение аморфной плёнки в fcc -кристаллы, а fcc -кристаллов в гексагональные плотноупакованные кристаллы (hcp). Также было показано, что fcc -структура является метастабильной фазой, а hcp -структура является стабильной фазой. Но при лазерном отжиге обычной структуры с фазовым переходом происходит только превращение аморфной фазы в fcc -фазу, поскольку фазовое преобразование из fcc -фазы в hcp -фазу запрещено после того, как скорость нагрева превысит скорость лазерной записи.

Структура кристаллизованных лазером тонких плёнок $Ge_2Sb_2 + xTe_5$ ($0,0 \leq x \leq 1,0$), сформированных методом распыления, была идентифицирована Н. Yamada и Т. Matsunaga [38], рентгеноструктурными исследованиями как состоящая из двух фаз: одна фаза представляет собой преимущественно кристалл типа $NaCl$ с решёткой, константа около 6 \AA и состав, соответствующий $Ge_2Sb_2Te_5$; другая фаза содержит небольшое количество аморфного компонента, такого как металлическая сурьма [38]. Результаты анализа по методу Ритвельда и подбора порошковой картины показывают хорошее согласие, если предположить, что (i) позиция 4 (a) полностью занята только Te , (ii) позиция 4 (b) случайным образом занята Ge или

Атомы *Sb*, и (iii) чуть менее 20% позиции 4 (b) всегда вакантно, независимо от значения *x*.

В работе Т. Nonaka и др. [48] было проведено прямое рентгеноструктурное измерение состояния слоя записи *Ge-Sb-Te* на четырёхслойном оптическом диске с фазовым переходом, который был изготовлен из привода оптических дисков. Он был идентифицирован как кристаллическая структура *fcc*. Для проведения детального анализа кристаллической структуры методом порошковой рентгеновской дифракции с усовершенствованиями Ритвельда (Rietveld) было приготовлено несколько большее количество кристаллического порошка *fcc* из напылённых плёнок толщиной 10 мкм. Это показало, что $Ge_2Sb_2Te_5$ относится к структуре типа *NaCl* (*Fm3m*) с 4а узлами, содержащими 20% вакансий.

Плотность распыленных тонких плёнок $Ge_2Sb_{2,04}Te_{4,74}$ после отжига была определена с помощью отражения рентгеновских лучей и сопоставлена со значениями, полученными по данным рентгеновской дифракции [41]. Плотность плёнки увеличивается в результате отжига до 400°C в два этапа: при температурах около 130 и 280°C. Это увеличение является следствием фазовых переходов от аморфной структуры к типу *NaCl* и от типа *NaCl* к гексагональной структуре, соответственно, как показал рентгеновский анализ. Были измерены средние значения плотности $5,87 \pm 0,02$, $6,27 \pm 0,02$ и $6,39 \pm 0,02$ г/см³ для аморфной фазы, фазы типа *NaCl* и гексагональной фазы, соответственно. Соответствующие значения рентгеновской дифракции были определены как 6,43–6,48 и 6,48 г/см³ для фаз типа *NaCl* и гексагональной фазы соответственно. Это показывает, что образуются плёнки практически без пустот.

Согласно серии работ [9, 41 – 46] феноменология оптической записи с фазовым переходом заключается в следующем: первоначально аморфный слой $Ge_2Sb_2Te_5$ (*GST*) кристаллизуется после нанесения под воздействием лазерного луча с интенсивностью, достаточной для нагрева материала до температуры, немного превышающей температуру стеклования. Последующее воздействие интенсивного и короткого лазерного импульса расплавляет *GST*, который затем переходит в аморфное состояние при закалке. Записанный фрагмент представляет

собой аморфизованную метку на кристаллическом фоне. Обратимость процесса кристаллизации – аморфизации позволяет создавать перезаписываемую память. На основании измерений методом рентгеновской дифракции рентгеновских лучей (*X-ray diffraction, XRD*) установлено, что стабильная кристаллическая структура $Ge_2Sb_2Te_5$ является гексагональной (И. Петров и др. [47]), а лазерно-кристаллизованный тонкий слой характеризуется структурой типа каменной соли. В данной структуре атомы теллура располагаются в узлах одной из гранцентрированных кубических подрешёток, а атомы *Ge* и *Sb* случайным образом формируют другую *fcc* подрешётку (20% узлов в которой вакантны) [45, 46]. Предполагалось, что структура аморфной фазы имеет разупорядоченную структуру каменной соли [9, 41 – 46].

Авторы [9, 41 – 46] провели исследование локальной структуры аморфного и кристаллического $Ge_2Sb_2Te_5$ методами рентгеновской абсорбционной спектроскопии тонкой структуры (*X-ray absorption fine-structure spectroscopy, XAFS*) и спектроскопии тонкой структуры с расширенным спектром поглощения рентгеновских лучей (*ExTended x-ray absorption fine structure, EXAFS*). Полученные результаты позволили авторам [9, 41 – 46] предположить следующие модели структур кристаллической и аморфной фаз. Кристаллическая фаза подобна структуре каменной соли, но из-за различий в ковалентных радиусах составляющих её компонентов (*Ge* и *Sb*) смещены от нормальных узлов *fcc*, что приводит к образованию системы более коротких и более длинных связей в общей. Более короткие связи более жёсткие и, таким образом, обеспечивают жёсткую основу для локальной структуры. Реальный кристалл отличается от идеальной структуры в двух отношениях. Во-первых, атомы *Ge* и *Sb* могут меняться местами, создавая хаотичность в подрешётке *Ge/Sb*. Во-вторых, каждый дополнительный строительный элемент может поворачиваться на 90° в произвольном направлении. Если теперь произвольно заполнить пространство с этими жёсткими строительными блоками, в результате получается структура, в которой атомы *Te* образуют подрешётку *fcc*, а атомы *Sb* и *Ge* вместе с «вакансиями» образуют другую подрешётку *fcc*. В масштабе больших расстояний атомы *Ge*, *Sb* и вакансии

расположены случайным образом, тогда как в масштабе малых расстояний они образуют чётко определённые жесткие строительные блоки.

Для построения структуры аморфной фазы следует учесть, что связи $Te-Ge$ и $Te-Sb$ в аморфной фазе становятся короче и прочнее. Такое поведение крайне необычно для типичных трехмерных ковалентно связанных твёрдых тел [9]. Также было зафиксировано уменьшение объёма GST при кристаллизации [41]. Эти результаты по мнению авторов [9, 41 – 46] свидетельствуют в пользу того, что при плавлении разрушаются межблочные связи (т.е. более длинные связи $Te-Ge$ и $Te-Sb$), и в результате внутривблочные связи становятся короче и прочнее, то есть аморфная фаза локально более упорядочена, чем кристаллическая фаза.

Чтобы получить более полное представление о структуре аморфной фазы, авторы [9, 41 – 46] провели моделирование спектров $XANES$ и обнаружили, что наилучшее соответствие эксперименту было получено, когда атомам Ge было позволено приобрести предпочтительное тетраэдрическое окружение. Это структурное преобразование показано на рис. 1.9, где атом Ge показан внутри структуры fcc , образованной атомами Te .

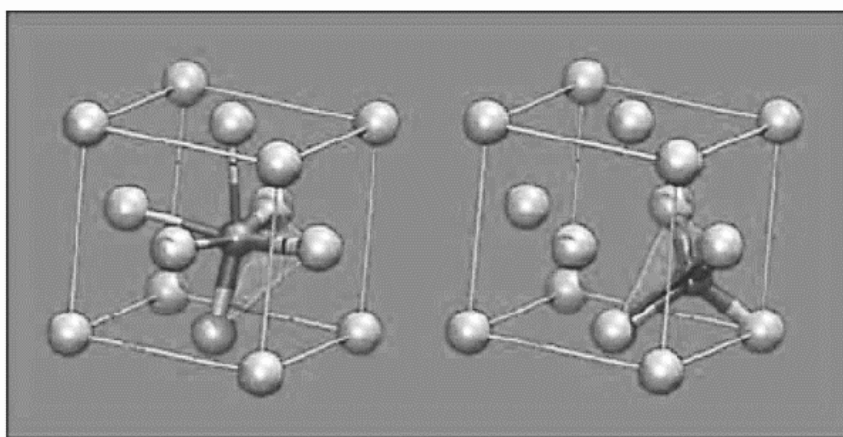


Рисунок 1.9 – Фрагменты локальной структуры GST вокруг атомов Ge в кристаллической (слева) и аморфное (справа) состояниях [9]. Более прочные ковалентные связи показаны более толстыми линиями, в то время как слабые межблочные связи показаны более тонкими линиями

Атомы *Ge* занимают октаэдрическую и тетраэдрическую симметрии в кристаллическом и аморфном состояниях соответственно. Более прочные ковалентные связи показаны более толстыми линиями, чем более слабые (рис. 1.9, слева). Интенсивный лазерный импульс вызывает разрыв более слабых связей, и атом *Ge* принимает тетраэдрическое положение (рис. 1.9, справа). Альтернативное описание структурное преобразование при плавлении представляет собой перекосяк в виде зонтика, приводящий к разупорядочению подрешётки *Ge* («модель перевернутого зонтика»). Поскольку три более прочные ковалентные связи остаются нетронутыми, то это имеет решающее значение: материал не является расплавленным в обычном смысле этого слова.

Авторы [44] предполагают, что движущей силой сверхбыстрого перехода от кристаллического состояния к аморфному в сплавах с памятью фазового перехода являются напряжённые связи, существующие в (метастабильной) кристаллической фазе. На примере $Ge_2Sb_2Te_5$ они демонстрируют, что при разрыве более длинной связи *Ge-Te* в результате фотовозбуждения ион *Ge* перемещается из октаэдрического кристаллического состояния в тетраэдрическое аморфное под действием нескомпенсированной силы напряжённых коротких связей. Последующая релаксация кристаллической решётки стабилизирует тетраэдрическое окружение атомов *Ge* и обеспечивает долговременную стабильность оптически индуцированной фазы.

Авторы [9, 41 – 46] считают, что роль лазерного импульса заключается не в нагреве материала, а в создании электронного возбуждения, которое приводит к появлению неравновесных носителей заряда, что приводит к ослаблению и последующему разрыву более слабых связей *Ge-Te*. Иначе говоря, предполагается, что наличие электронного компонента имеет решающее значение для высокоскоростных фазовых переходов, наблюдаемых в средах с фазовым переходом. Кроме того, для того, чтобы поглощенная энергия лазера рассеивалась без излучения, одновременно должно излучаться большое количество фононов. В результате нагрев происходит преимущественно вблизи участков, ответственных за эти состояния слабых связей, выборочно нагревая их до температуры, которая

может значительно превышать среднюю температуру. В итоге, структурные преобразования могут происходить локально без разрушения всей структуры.

Таким образом, *GST* можно рассматривать как построенный из четко определённых жёстких строительных блоков состава $Ge_2Sb_2Te_5$. В кристаллическом состоянии ограничения на взаимное расположение строительных блоков в пространстве таковы, что атомы формируют кристаллическую решётку. Взаимодействие между блоками и упорядочение на большие расстояния приводят к тому, что результирующая структура напоминает структуру каменной соли. В аморфном состоянии межблочное взаимодействие ослаблено, что позволяет блочной структуре расслабиться, так что связи сжимаются, и *Ge* переходит в свою предпочтительную тетраэдрическую координацию.

Рассмотренная выше модель по мнению *авторов* [9, 41 – 46] даёт объяснение быстрого и стабильного переключения в *GST* – процесс «кристаллизация – аморфизация» не требует разрыва прочных ковалентных связей, а сам процесс происходит без диффузии поскольку подрешётка теллура частично сохраняется, как сохраняется и локальная структура вокруг атомов сурьмы. Эта модель также объясняет лёгкость преобразования вспять - материал не обязательно переводить в действительно жидкое состояние поскольку разрыв связей происходит, по крайней мере частично, из-за электронного возбуждения.

Отметим также, что *авторы* [45] сообщили об исследованиях структуры жидкой фазы $Ge_2Sb_2Te_5$ с помощью рентгеновского поглощения. Продемонстрировано, что локальная структура жидкого $Ge_2Sb_2Te_5$ очень похожа на структуру аморфного $Ge_2Sb_2Te_5$. Обнаружено, что атомы *Ge* в жидкой фазе ковалентно связаны, что указывает на полупроводниковую природу расплава.

Следует отметить также важное замечание *авторов* [41] касающееся сравнения локальных структур аморфного *GST*, полученных методом осаждением (например, при сублимации или при магнетронном сораспылении) и методом лазерной аморфизации (который реально образуется в ячейках фазовой памяти или оптических дисках) – остаётся открытым вопрос о структурной идентичности аморфных фаз, полученных методом осаждения и лазерной аморфизацией. Здесь

важно отметить, что осаждённые аморфные плёнки формируются в существенно неравновесных условиях, что предполагает возможные различия в их локальной атомной структуре по сравнению с лазерно-аморфизованными слоями. Для проверки этой гипотезы авторами [41] было выполнено сравнительное исследование осаждённых и лазерно-аморфизованных образцов методами спектроскопии *XANES* и комбинационного рассеяния. Сравнительные спектры *XANES* и комбинационного рассеяния для аморфных плёнок *GST*, полученных двумя разными методами, представлены на рис. 1.10 (а, б). Анализ спектров демонстрирует существенные различия между осажденными и лазерно-аморфизованными образцами, что свидетельствует о различиях в их атомной структуре.

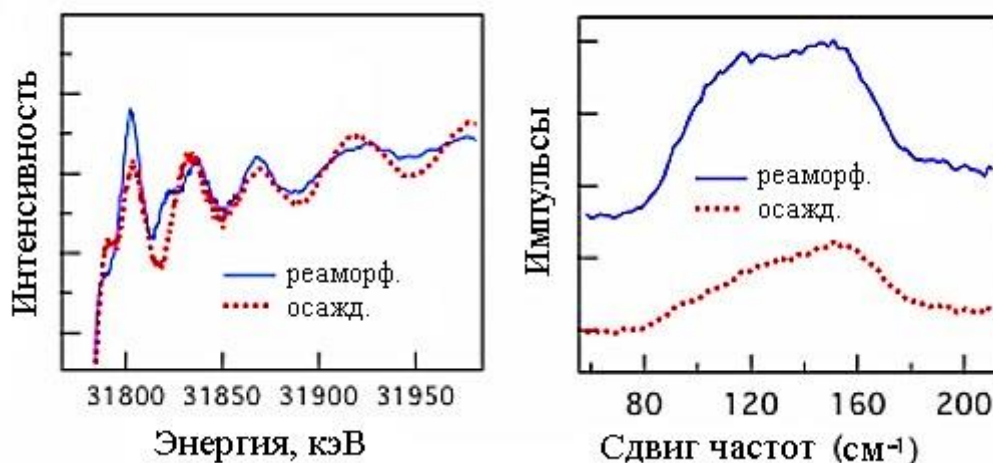


Рисунок 1.10 – Сравнение спектров *XANES* (слева) и комбинационного рассеяния (справа) осаждённых аморфных и аморфизованных лазером слоёв $Ge_2Sb_2Te_5$ показывает, что эти две структуры различны [41]

Это весьма важное уточнение, которое необходимо учитывать при интерпретации экспериментальных результатов.

Значительный вклад в понимание структуры аморфного $Ge_2Sb_2Te_5$ (*a-GST*) внесло моделирование из первых принципов, выполненное S. Caravati и M. Bernasconi [9]. Согласно их данным, аморфный *Ge-Sb-Te* (*a-GST*), закаленный из расплава, обладает смешанным ближним порядком. В его структуре большинство

атомов *Ge* и *Sb* имеют координационное число 4, а атомы *Te* – 3, формируя дефектно-октаэдрические окружения, аналогичные кристаллической фазе. Ключевым выводом исследования является обнаружение значительной доли (до трети) атомов *Ge* в тетраэдрических позициях, стабилизированных гомополярными связями *Ge–Ge* и *Ge–Sb*. Авторы [9] полагают, что именно это сосуществование двух различных локальных сред – тетраэдрической и дефектно-октаэдрической – лежит в основе уникальных свойств *a-GST*: значительного оптического и электронного контраста с кристаллом и высокой скорости рекристаллизации.

Наконец, авторы в работе [46] обсудили структуру аморфного $Ge_2Sb_2Te_5$, полученную в результате экспериментов по поглощению рентгеновских лучей и компьютерного моделирования.

Продемонстрировано, что, несмотря на кажущиеся различия, предлагаемые структуры не противоречат друг другу и относятся к одной и той же локальной структуре.

Структурная трансформация $Ge_2Sb_2Te_5$ была исследована *E. Kim и др.* [52] с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения). Было обнаружено, что атомы *Ge* совершают движение «зонтиком» из тетраэдрического положения в октаэдрическое при переходе из аморфной фазы в метастабильную фазу $Ge_2Sb_2Te_5$. Эти результаты подтверждают модель перевернутого зонтика, предложенную в работе [9].

T. Hosokawa и др. [53] опубликовали результаты рентгенофлуоресцентной голографии, полученные для эпитаксиального монокристаллического слоя материала $Ge_2Sb_2Te_5$ для цифровой универсальной дисковой оперативной памяти, выращенного на монокристаллической подложке *GaSb*. Было получено трёхмерное атомное изображение локального окружения атомов *Ge* в монокристаллической плёнке $Ge_2Sb_2Te_5$.

Рентгенографический анализ показал, что эпитаксиальный монокристаллический слой характеризуется кубической структурой с тетраэдрическим координационным окружением атомов германия, в отличие от гексагональной структуры равновесной фазы $Ge_2Sb_2Te_5$. Полученные результаты

расходятся с данными порошковой дифракции, приведёнными в работе [53]. Настоящая структура может соответствовать модели «перевернутого зонтика» атомов *Ge* между октаэдрическим участком в кристалле деформированной каменной соли и тетраэдрическим участком в аморфной фазе при фазовом переходе, вызванном лазером.

1.4.3 Модели, учитывающие химические связи *Ge-Ge*

В серии работ *D. Baker и др.* [55 – 56] представлены результаты *EXAFS*-исследований связей *Ge*, *Sb* и *Te* с ближайшими соседями в аморфных плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$ после осаждения. Плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$ были нанесены радиочастотным напылением на подложки из алюминиевой фольги толщиной 2,7 мкм. Анализ К-спектра *Ge* указывает на значительные концентрации связей как *Ge-Ge*, так и *Ge-Te* [63]. Результаты *EXAFS* дают следующую молекулярную структуру аморфных плёнок: $Ge_2Sb_2Te_5 = Ge_2Te_3 + Sb_2Te_3$, при этом (i) 17% атомов *Te* трёхкоординированы, а не двухкоординированы, (ii) 25% атомов *Sb* участвуют в полуионном соединении с сверхкоординированным атомом Te^+ , (iii) сохранение заряда стало возможным благодаря включению дефектов пар чередования валентностей в виде отрицательно заряженных, двукратно скоординированных атомов *Sb*-. Предполагается, что сверхскоординированные атомы *Te* имеют положительный формальный заряд, равный 1, и, следовательно, меньший атомный радиус, что объясняет уменьшение расстояния, связанного с укороченной связью *Sb-Te*. Считается, что аморфные плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$ следует рассматривать как случайный массив структурных единиц Ge_2Te_3 и Sb_2Te_3 , встроенных в ткань *a-Te*, 17% которой чрезмерно скоординировано. Исследования тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (*EXAFS*) распылённых аморфных первичных тонких плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$ выявили только четыре из шести возможных пар связей. То есть не обнаружено успешного соответствия данным *EXAFS*, показывающим связи *Ge-Sb* или *Te-Te*. Кроме того, данные [10, 55] показывают, что в структуре

аморфных плёнок имеются полностью скоординированные атомы *Ge* и *Sb* с к.ч. $N_{Ge} = 3,9(8)$ и $N_{Sb} = 2,8(5)$ и слегка чрезмерно скоординированные атомы *Te* с к.ч. $N_{Te} = 2,4(6)$.

Отметим, что структура распылённого аморфного $Ge_2Sb_2Te_5$ была исследована методами дифракции рентгеновских лучей высоких энергий, дифракции нейтронов и измерений EXAFS на *K*-краю *Ge*, *Sb* и *Te* в работе [56]. Было обнаружено, что помимо связей *Te-Sb* и *Te-Ge*, существующих в кристаллических фазах, связь *Ge-Ge* и *Sb-Ge* также важна в распылённом аморфном $Ge_2Sb_2Te_5$. Согласно полученным результатам [56], все компоненты подчиняются правилу «8-*N*».

1.4.4 Модели, основанные на данных ЯМР ^{121}Sb и ^{125}Te

D. Bobela и *P. Tayler* использовали ядерный магнитный резонанс (ЯМР) ^{121}Sb и ^{125}Te для изучения кристаллических Sb_2Te_3 , *GeTe* и $Ge_2Sb_2Te_5$, а также аморфных $Ge_2Sb_2Te_x$ ($x = 4, 5$ и 7) [57, 58].

Данные ^{125}Te показывают, что есть два различных узла *Te* в Sb_2Te_3 и один узел *Te* в *GeTe*, в соответствии с известными кристаллическими структурами [57]. Спектральные линии ^{125}Te для кристаллического $Ge_2Sb_2Te_5$ менее разрешены, что, вероятно, является следствием случайного расположения атомов *Sb/Ge* вокруг узлов *Te*. Несмотря на отсутствие разрешения спектральных линий, полученные данные соответствуют позициям теллура, наблюдаемым в Sb_2Te_3 и *GeTe*, что свидетельствует в пользу того, что $Ge_2Sb_2Te_5$ содержит схожие узлы *Te*.

Спектральные данные ^{121}Sb в Sb_2Te_3 [58] показывают, что узлы сурьмы имеют приблизительно аксиально-симметричную симметрию, тогда как данные ^{121}Sb в кристаллическом $Ge_2Sb_2Te_5$ показывают значительное различие в локальной структуре узлов сурьмы в $Ge_2Sb_2Te_5$ и Sb_2Te_3 .

Результаты ядерного магнитного резонанса ^{125}Te в аморфных показывают, что в аморфных $a-Ge_2Sb_2Te_4$ и $a-Ge_2Sb_2Te_7$ имеются по одному узлу теллура, а в $a-$

$Ge_2Sb_2Te_5$ есть два узла теллура. Ширина спектров ($x = 4$ и 7) позволяет предположить, что наблюдается значительное нарушение усредненного узла. В свете литературных данных по тонкой структуре поглощения рентгеновских лучей, спектры $a-Ge_2Sb_2Te_4$ и $a-Ge_2Sb_2Te_7$ могут быть спектрами трёх- и двухкоординированного теллура соответственно. Спектр $a-Ge_2Sb_2Te_5$ может быть воспроизведён с гауссовыми компонентами, которые похожи на те компоненты, которые необходимы для моделирования данных $a-Ge_2Sb_2Te_4$ и $a-Ge_2Sb_2Te_7$. Эта согласованность в моделировании убедительно свидетельствует о том, что средние структурные единицы Te , встречающиеся в последних двух соединениях, - наиболее известные узлы Te в $a-Ge_2Sb_2Te_5$.

1.4.5 Модели, учитывающие сосуществование нескольких состояний атомов германия в кристаллической и аморфной фазах

S. Kohara и др. [61] получили крупномасштабную атомную структуру $Ge_2Sb_2Te_5$, используя обратное моделирование методом Монте-Карло на основе высокоэнергетической синхротронной рентгеновской дифракции. Было обнаружено, что в статистике колец аморфного $Ge_2Sb_2Te_5$ преобладают четырёх- и шестикратные кольца, аналогичные кристаллической фазе. Авторы считают, что такая необычная кольцевая статистика аморфного $Ge_2Sb_2Te_5$ является ключом к пониманию возникновения высокой скорости кристаллизации материала.

Основываясь на моделировании первых принципов, *S. Caravati* и др. [59] получили представление о структуре аморфного $Ge_2Sb_2Te_5$ закалённого из расплава. Структурный анализ показывает, что в аморфном GST преобладает координация, при которой атомы Ge и Sb в основном четырёхкоординированы, а атомы Te — трёхкоординированы в дефектных октаэдрических позициях, напоминающих окружение в кубическом кристалле. Однако наблюдается бимодальное распределение для германия: до 33% его атомов образуют тетраэдрические конфигурации, стабилизированные гомополярными связями.

Данное сосуществование двух типов локального окружения является, вероятно, определяющим фактором для аномально высокого оптического и электронного контраста между аморфной и кристаллической фазами, а также для высокой скорости фазового перехода, что и используется в функциональных устройствах.

Для характеристики аморфной структуры $Ge_2Sb_2Te_5$ *J. Akola* и *O. Jones* [70] использовали моделирование функционала плотности. Между атомами *Te* существует дальний порядок, а решающим структурным мотивом является четырёхчленное кольцо с чередующимися атомами (*Ge, Sb*) и (*Te*). Быстрый переход от аморфной фазы к кристаллической представляет собой переориентацию неупорядоченных *ABAB*-квадратов с образованием упорядоченной решётки. Обнаружены отклонения от «правила $8 - N$ » для координационных чисел, при этом *Te* имеет почти тройную координацию, треть атомов *Ge* имеет четырёхкратную координацию, а среднее координационное число атомов *Sb* равно 3,7 [9]. Локальное окружение атомов *Ge* и *Sb* является «искаженным октаэдрическим».

В работе *X. Liu* и др. [10] разработано новое понимание структуры кристаллической *c-GST*. Согласно функции радиального распределения *c-GST* содержит октаэдрические (o-) и тетраэдрические (t-) катионы германия (см. рис. 1.11).

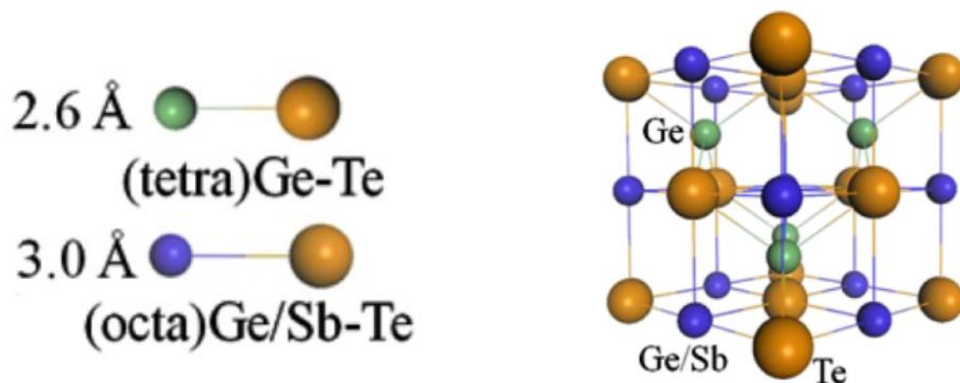


Рисунок 1.11 – Модель кристаллической решётки, в которой атомы *Ge* занимают как тетраэдрические (зелёные), так и октаэдрические (синие) положения [10]

Присутствие $t-Ge$ подтверждается также с помощью изображений, полученных просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения изображений.

Основываясь на этом новом понимании сосуществования октаэдрического и тетраэдрического Ge в $c-GST$, а также об аморфной структуре, которая была разрешена в работах [11, 63, 65], авторы полагают, что механизм фазового превращения GST существенно отличается от ранее предложенной *А. Колобовым и др.* [9] модели «перевернутого зонтика». При аморфизации или кристаллизации основные структурные мотивы ближайших соседей октаэдрических и тетраэдрических атомов Ge остаются в основном неизменными, т.е. 30% Ge находится в тетраэдрических положениях, а остальная часть – в октаэдрических узлах (аналогичные пропорции известны для локальных структур в аморфной фазе [11, 63, 65]). Нет необходимости в средне- и дальнедействующей диффузии. Даже короткодействующий «переворот зонтика» между тетраэдрическими и октаэдрическими узлами не является необходимым - исследование *А. Bouzid и др.* [13] показало преобладание p -связи в аморфной фазе, что также указывает на то, что модель фазового перехода «переворот зонтика» [9] необходимо переоценить). Фазовый переход (например, кристаллизация) может быть чрезвычайно быстрым, когда ранее существовавшие октаэдрические и тетраэдрические локальные мотивы и кластеры, центрированные на Ge , перестраиваются, восстанавливая периодичность, регулируя длину связей и удаляя лишнее пространство для сборки в кубическую фазу.

Измеряя и анализируя рентгеноструктурные данные $c-GST$, авторы [A1] идентифицировали сосуществование локальных t - и o - центров Ge и определили, что количество $t-Ge$ составляет примерно $1/3$ от общего количества Ge . Расчеты из первых принципов также показывают, что катионные вакансии V играют ключевую роль в стабилизации тетраэдрической координации путем образования пар V и $t-Ge$ и последующего их кластеризации в домены, когда пары разделяют V . Близкое сходство координационного окружения атомов германия в обеих фазах объясняет

три ключевых свойства фазового перехода: его бездиффузионный характер, высокую скорость и полную обратимость.

Атомная структура аморфной фазы $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) длительное время оставалась предметом научных дискуссий. В работе [13] методом молекулярной динамики из первых принципов в рамках теории функционала плотности была установлена структурная топология стеклообразного GST , показавшая количественное соответствие экспериментальным данным. Важную роль в расчётах сыграло точное учёт электронных корреляций через обменно-корреляционный функционал. Согласно полученным результатам, атомы германия в аморфной фазе преимущественно входят в тетраэдрическую сетку, однако существенная их доля одновременно обнаруживается и в дефектных октаэдрических положениях.

J. HeGedüs и *S. R. Elliott* [60] впервые описали весь цикл записи/стирания для состава $Ge_2Sb_2Te_5$ с помощью молекулярно-динамического моделирования *ab initio*. Достигнуто понимание процесса фазового перехода – при охлаждении расплава образуется высокая плотность соединённых квадратных колец, характерная для метастабильной структуры каменной соли, которые также закаляются в аморфную фазу и их присутствие облегчает образование однородных кристаллов $Ge_2Sb_2Te_5$.

В исследовании *A. Klein* и др. [63] электронная структура и химическая связь $GeSb_2Te_4$ были исследованы с помощью рентгеновской и ультрафиолетовой фотоэлектронной спектроскопии (*XPS*, *UPS*). Оба состояния получены *in situ*. Плёнки, осаждённые при комнатной температуре, являются аморфными, что подтверждается рентгеновской дифракцией. Для кристаллизации материала образец был подвергнут отжигу при температуре 175°C в течение 1 часа в вакууме. На отожжённом образце получена рентгенограмма структуры каменной соли, характерная для кристаллической фазы. Рентгенофазовые спектры обоих образцов показывают излучение только *Ge*, *Sb* и *Te*. Фотоэлектронная спектроскопия *in situ* аморфного и отожжённого соединения с фазовым переходом $GeSb_2Te_4$ демонстрирует значительные различия в электронной структуре атомов *Ge*, так и

атомов *Sb* в этих фазах, причем в аморфной фазе атомы *Ge* присутствуют в двух разных состояниях (аморфное состояние представляет собой смесь атомов *Ge*, расположенных в тетраэдрическом и октаэдрическом окружении). По мнению *Liu, X.Q. и др.* [10], этот вывод позволяет объяснить изменение оптических свойств при кристаллизации аморфного *GeSb₂Te₄* [64], а также способны объяснить изменение в локальной структуре материала, наблюдаемое с помощью спектроскопии тонкой структуры с поглощением рентгеновских лучей [7].

Согласно *M. Xu и др.* [65] моделирование молекулярной динамики *ab initio* показало, что *a-GST* характеризуется локальными атомными мотивами, подобными каменной соли *NaCl*. Такая атомная структура обусловлена чередованием валентностей между *Ge* и *Te*, что дестабилизирует гибридизацию sp^3 и способствует установлению положительных связей между всеми составляющими веществами. В результате значения координационные числа *Ge* и *Te* приближаются к 3, а углы связи вокруг *Ge* становятся преобладающими, равными 90° . Есть некоторые признаки смешанного поведения: некоторые атомы *Ge* могут сохранять sp^3 -характер при координационном числе и тетраэдрической конфигурации.

В работе *S. Hosokawa и др.* [62] представлены атомные структуры ближнего и среднего радиуса действия аморфного материала *Ge₂Sb₂Te₅*, исследованные с помощью комбинации аномального рассеяния рентгеновских лучей и обратного моделирования методом Монте-Карло. Анализ атомной структуры аморфного *GST* показывает функциональное различие между составляющими его элементами: атомы сурьмы и приблизительно половина атомов германия ответственны за быстрые порядок-беспорядок переходы, тогда как оставшаяся часть атомов германия определяет величину энергетического барьера между аморфной и кристаллической фазами. На основании реконструированной атомной конфигурации аморфного *GST* выявлено разделение функций между компонентами: атомы *Sb* и половина атомов *Ge* обеспечивают кинетику быстрого фазового перехода, в то время как вторая половина атомов *Ge* формирует энергетический барьер между аморфным и кристаллическим состояниями. Полученные атомные конфигурации аморфного *GST* демонстрируют два

различных структурных механизма: быстрые порядок-беспорядок переходы осуществляются преимущественно атомами *Sb* и половиной атомов *Ge*, тогда как энергетику фазового превращения контролирует другая половина атомов германия, определяющая высоту барьера между фазами. Хотя это не было чётко заявлено, при обсуждении результатов моделирования часто подразумевается, что модель «перевернутого зонтика», скорее всего, неверна. С другой стороны, сходство локальных структур в аморфной и кристаллической фазах интуитивно указывает на меньшую стабильность фаз, что противоречит фактическим свойствам DVD-носителей с долговечными фазами. Исходя из полученных атомных конфигураций аморфного *GST*, показано, что окружение вокруг атомов *Sb* в основном октаэдрическое, как в кристаллической фазе, в то время как окружение вокруг атомов *Ge* как октаэдрическое, так и тетраэдрическое. Используя методы электронной микроскопии и дифракции, а также расчёты на основе первых принципов, было обнаружено, что около трети атомов *Ge* в кубической фазе *GST* расположены в тетраэдрической среде. Если эти данные верны, то движение «переворачивания зонтика» больше не нужно. С другой стороны, причина длительной стабильности фаз при комнатной температуре, о которой говорилось выше, была бы утрачена.

Основной механизм, лежащий в основе структурного перехода из аморфного состояния в кристаллическое в халькогенидах до сих пор остаётся предметом дискуссий даже в самой простой системе *GeTe*. *R. Mantovan* [66] использует исключительную чувствительность эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии ^{57}Fe после имплантации безносительного ^{57}Mn ($T_{1/2} = 1,5$ мин) для изучения распределения электронного заряда в непосредственной близости от зонда ^{57}Fe , замещающего германий (*FeGe*), и для изучения изменения локального окружения центров *FeGe* в тонких плёнках *GeTe* при фазовом переходе кристалл – аморфное. Полученные результаты показывают, что локальная структура аморфного материала, полученного в результате распыления, представляет собой комбинацию тетраэдрических и октаэдрических дефектных участков. Основным эффектом кристаллизации является превращение тетраэдрических участков в

октаэдрические участки без дефектов. Обнаружено, что только тетраэдрическая фракция в аморфном $GeTe$ участвует в изменении химических связей $FeGe-Te$,

Исследование локальной атомной структуры аморфного сплава GST в ближнем и среднем порядке было выполнено S. Hosokawa и соавт. [14] методами аномального рентгеновского рассеяния и обратного монте-карло-моделирования. Результаты показали, что все атомы сурьмы и приблизительно половина атомов германия имеют октаэдрическое координационное окружение, аналогичное кристаллической фазе, тогда как оставшаяся часть атомов германия с тетраэдрической координацией формирует внутренний энергетический барьер между фазами. Обнаружена схожесть локального окружения атомов Te , как в метастабильном кристалле каменной соли.

1.4.6 Модели, отрицающие сосуществование нескольких состояний атомов германия в кристаллической и аморфной фазах

Процесс запоминания с использованием фазового перехода связан с обратимым сверхбыстрым преобразованием кристаллов в аморфные в сплавах на основе $GeSbTe$, что сочетается с высокой стабильностью двух фаз при относительно низкой температуре окружающей среды. Атомистическая динамика процесса фазового перехода и связанные с этим изменения в природе образования связей оставались неизвестными. В работе [83] авторы демонстрируют, что ключом к такому поведению является образование переходных трёхцентровых связей в возбуждённом состоянии, которое становится возможным благодаря наличию одиночных пар электронов. Полученные результаты выявляют ранее игнорируемое фундаментальное сходство между механизмами обратимых фотоиндуцированных структурных изменений в халькогенидных стёклах и в сплавах с фазовым переходом.

В работе A. Lotnyk и др. [68] с помощью современной сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с коррекцией аберраций

(*Cs-corrected STEM*) изучается локальная структура тонких плёнок с фазовым переходом $Ge_2Sb_2Te_5$ (*GST*), кристаллизующихся при лазерном облучении аморфных плёнок. На основе анализа имитационных и экспериментальных изображений *STEM* предложена структурная модель метастабильного *GST*. Решётка *GST* описывается искажённой структурой, подобной каменной соли, с упорядоченной *Te*-подрешёткой в подрешётке 4(a) и неупорядоченная подрешётка из *Ge*, *Sb* и вакансий на участке 4(b), где существует только искажённое октаэдрическое расположение атомов *Ge* и *Sb* без послыоного упорядочения внутренних вакансий. Кроме того, не обнаружено никаких свидетельств присутствия тетраэдрических атомов *Ge* в решётке *GST* или аморфного компонента на границах зёрен.

X. Sun и др. [49] провели сравнение фазового превращения плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$ (*GST*) из аморфной в кристаллическую при облучении одиночными лазерными импульсами длительностью в УФ наносекунды и фемтосекунды на одной и той же длине волны [49]. Подробная структурная информация о фазовом превращении получена с помощью рентгеновской дифракции и просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. В зёрнах, в основном бездефектных, не наблюдалось ни тетраэдрического, ни другого не октаэдрического расположения атомов *Ge*.

1.5 Заключение

В первом разделе литературного обзора проведено рассмотрение экспериментальных исследований перехода кристалл-стекло в соединениях и сплавах бинарных и тройных халькоген-содержащих систем (*Ge-Se*, *Ge-Te*, *As-Se*, *As-Te*, *Ge-As-Se*) методом мёссбауэровской спектроскопии [15 – 24]. В результате этих исследований обнаружено две группы соединений и сплавов:

- Первая группа включает небольшое число теллур-содержащих систем, для которых перевод их в стеклообразное (аморфное) состояние сопровождается не только исчезновением дальнего порядка, но и перестроением локальной структуры

(типичные представители As_2Te_3 и $Ge_{15}As_4Te_{81}$), причём одновременно существенно изменяются физико-химические свойства (плотности, электропроводности). Для этих соединений переход в стеклообразное (аморфное) состояние может быть осуществлён только в режиме «жёсткой» закалки расплава (например, выливанием расплава на металлическую плиту, охлаждаемую жидким азотом).

- Вторая группа включает соединения и сплавы, для которых аморфизация не приводит к перестроению структуры ближнего порядка.

Второй раздел литературного обзора относится к исследованиям локальной структуры кристаллических и аморфных плёнок тройной теллур-содержащей системы $Ge - Sb - Te$ с использованием различных структурно-чувствительных методов [35–68]. Сплавы, лежащие в области существования псевдобинарной системы $GeTe-Sb_2Te_3$, используются при изготовлении перезаписываемых устройств и относятся к классу материалов с фазовым переходом (*PCM*). Эти материалы существуют в одной из двух фаз (кристаллической или аморфной) и принцип работы *PCM* основан на переключении фаз между аморфной и кристаллической фазами. *PCM* имеет различные свойства в аморфной и кристаллической фазах, что объясняется существенной разницей в их локальных структурах. Существует несколько наиболее часто обсуждаемых моделей, объясняющих такое поведение сплавов *PCM*:

- модель «перевернутого зонтика» [9, 41–46],
- модели, учитывающие химические связи $Ge-Ge$ [54–56],
- модели, основанные на данных ЯМР ^{121}Sb и ^{125}Te [57, 58],
- модели, учитывающие сосуществование нескольких состояний атомов германия в кристаллической и аморфной фазах [12–13, 59–65, 71–80],
- модели, отрицающие сосуществование нескольких состояний атомов германия в кристаллической и аморфной фазах [49, 68].

ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ МЕТОДИКИ

2.1 Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровская спектроскопия занимает важное место среди методов исследования твёрдых тел, позволяя с высокой надёжностью определять электронную структуру мёссбауэровских зондов, симметрию их локального окружения, установить зарядовое состояние и обнаружить ассоциаты, образующиеся с участием дефектов решётки.

Методическая база диссертации включает два варианта мёссбауэровской спектроскопии. Абсорбционная спектроскопия (АМС) проводилась с использованием изотопов ^{73}Ge , ^{119}Sn и ^{125}Te , а эмиссионная (ЭМС) — с изотопами $^{119m}\text{Sn}(^{119}\text{Sn})$, $^{119}\text{Sb}(^{119}\text{Sn})$ и $^{119m}\text{Te}(^{119}\text{Sn})$. Соответствующие схемы образования мёссбауэровских изотопов и их ядерные параметры представлены на рис. 2.1–2.4 и в табл. 2.1.

Мёссбауэровский эксперимент базируется на использовании двух ключевых элементов: источника безотдачных резонансных γ -квантов и поглотителя, в котором происходит их резонансное поглощение. Когда метод применяется в эмиссионном варианте (ЭМС), роль источника излучения и непосредственного объекта исследования выполняет исследуемый материал (в данном случае это были кристаллические и аморфные плёнки сплавов GeSbTe , легированные материнскими изотопами ^{119m}Sn , ^{119}Sb и ^{119m}Te), а поглотителем служил $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ (в кристаллической решётке атомы олова находятся в кубическом окружении атомов кислорода и, естественно, имеют узкую синглетную линию поглощения). В случае АМС объектом исследования являлся поглотитель резонансных гамма-квантов (это были кристаллические и аморфные плёнки сплавов GeSbTe , синтезированные с использованием обогащенных изотопов ^{73}Ge , ^{121}Sb и ^{125}Te), а источниками служили Ge^{73}As (монокристаллический), $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$, $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$ и $\text{Zn}^{125m}\text{Te}$.

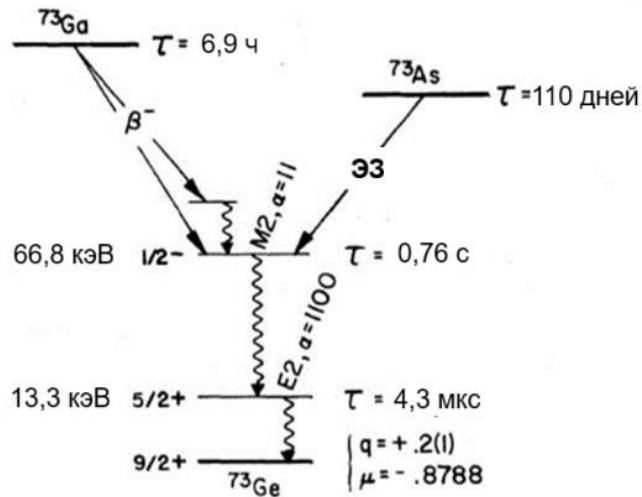


Рисунок 2.1 – Схема образования мёссбауэровского 13,3 КэВ уровня ^{73}Ge [69, 70]

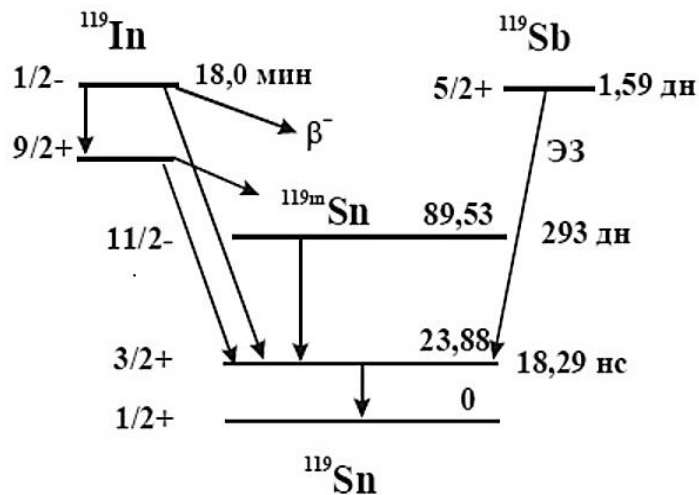


Рисунок 2.2 – Схема образования мёссбауэровского 23,9 КэВ уровня ^{119m}Sn [69, 70]

Регистрируемый в эксперименте мёссбауэровский спектр отображает зависимость интенсивности резонансного поглощения γ -излучения от относительной скорости источника и поглотителя. Основное внимание в работе было уделено анализу трёх спектральных параметров: ширина линии (G , мм/с), изомерный сдвиг (IS , мм/с), квадрупольное расщепление (QS , мм/с).

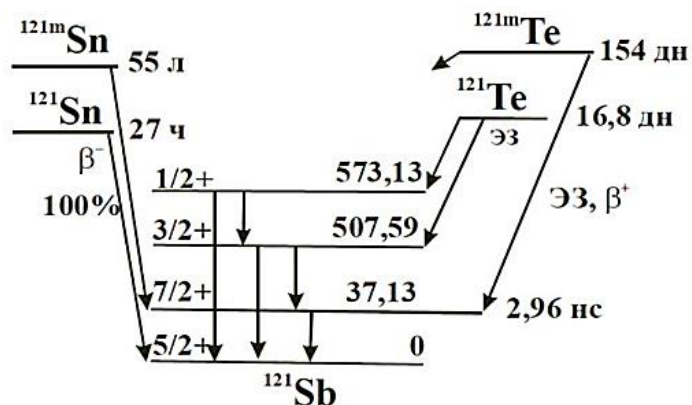


Рисунок 2.3 – Схема образования мёссбауэровского 37,13 КэВ уровня ^{121}Sb [69, 70]

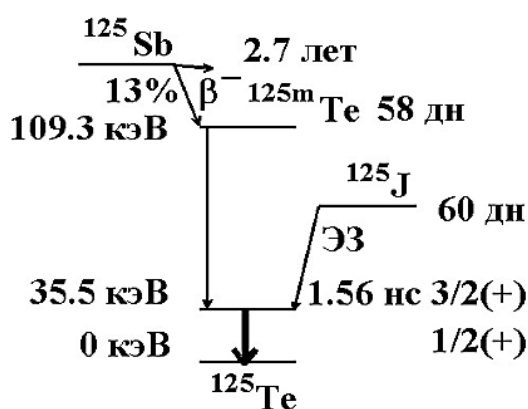


Рисунок 2.4 – Схема образования мёссбауэровского 35,5 КэВ уровня ^{125}Te [69, 70]

Калибровка скоростной шкалы спектрометра осуществлялась с использованием абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119}Sn с источником $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ и набором поглотителей $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$, SnO и SnTe (параметры мёссбауэровских спектров для всех перечисленных материалов известны). Типичные спектры соединений олова с указанием их параметров приведены на рис. 2.5, а на рис. 2.6 и в таблице 2.2 сведены значения изомерных сдвигов мёссбауэровских спектров ^{73}Ge , ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te типичных соединений германия, олова, сурьмы и теллура.

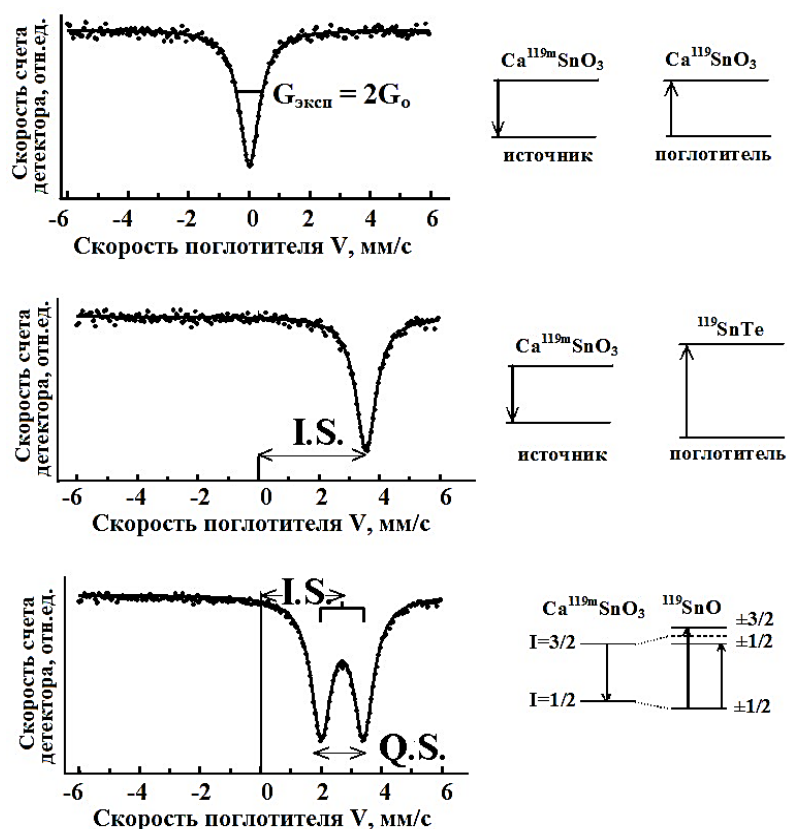


Рисунок 2.5 – Структура спектров и параметры, получаемые из них: ширина линии (G), химический сдвиг (IS) и квадрупольное расщепление (QS).

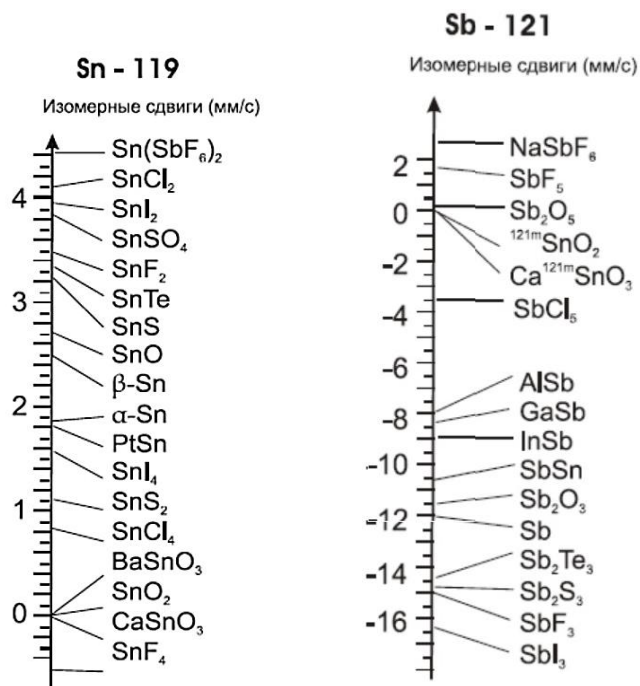


Рисунок 2.6 – Изомерные сдвиги мёссбауэровских спектров ^{119}Sn и ^{121}Sb для соединений олова и сурьмы [69, 70]

Таблица 2.1 – Параметры мёссбауэровских изотопов [69, 70]

Изотоп	Ge^{73}	Sn^{119}	Sb^{121}	Te^{125}
Содержание, %	7,76	8,58	57,25	6,99
E_o , кэВ	13,263	23,871	37,15	35,46
G_o , мм/с	0,0035	0,3235	2,1	2,604
τ_o , нс	4260	25,61	5,05	2,13
σ_o , $\cdot 10^{-24} \text{ м}^2$	0,76	140	19,5	26,6
E_R , 10^{-3} эВ	1,3	2,5		5,4
I_g	9/2	1/2	5/2	1/2
I_e	5/2	3/2	7/2	3/2
Q_g , барн	-0,18	0,00	0,28	0,0
Q_e , барн	-	-0,06	-0,38	-0,20
α , $a_o^3 \cdot \text{мм/с}$	-	0,061	-	-
$1 \text{ мм/с} = 10^{-8} \text{ эВ}$	4,424	7,963	12,392	11,83

Примечания: E_o – энергия изомерного перехода; G_o – естественная ширина спектральной линии; τ_o – время жизни мёссбауэровского уровня; σ_o – максимальное сечение поглощения; E_R – энергия отдачи; I_g – спин основного состояния; I_e – спин возбуждённого состояния; Q_g – квадрупольный момент основного состояния; Q_e – квадрупольный момент возбуждённого состояния; α – калибровочная постоянная.

Таблица 2.2 – Параметры мёссбауэровских спектров теллура ^{125}Te

^{125}Te	IS/ZnTe , мм/с	
Rb_2TeCl_6	+4	+1,9
Rb_2TeI_6	+4	+1,4
Te	0	+0,8
TeO_3	+6	-1,1
TeF_6	+6	-1,4

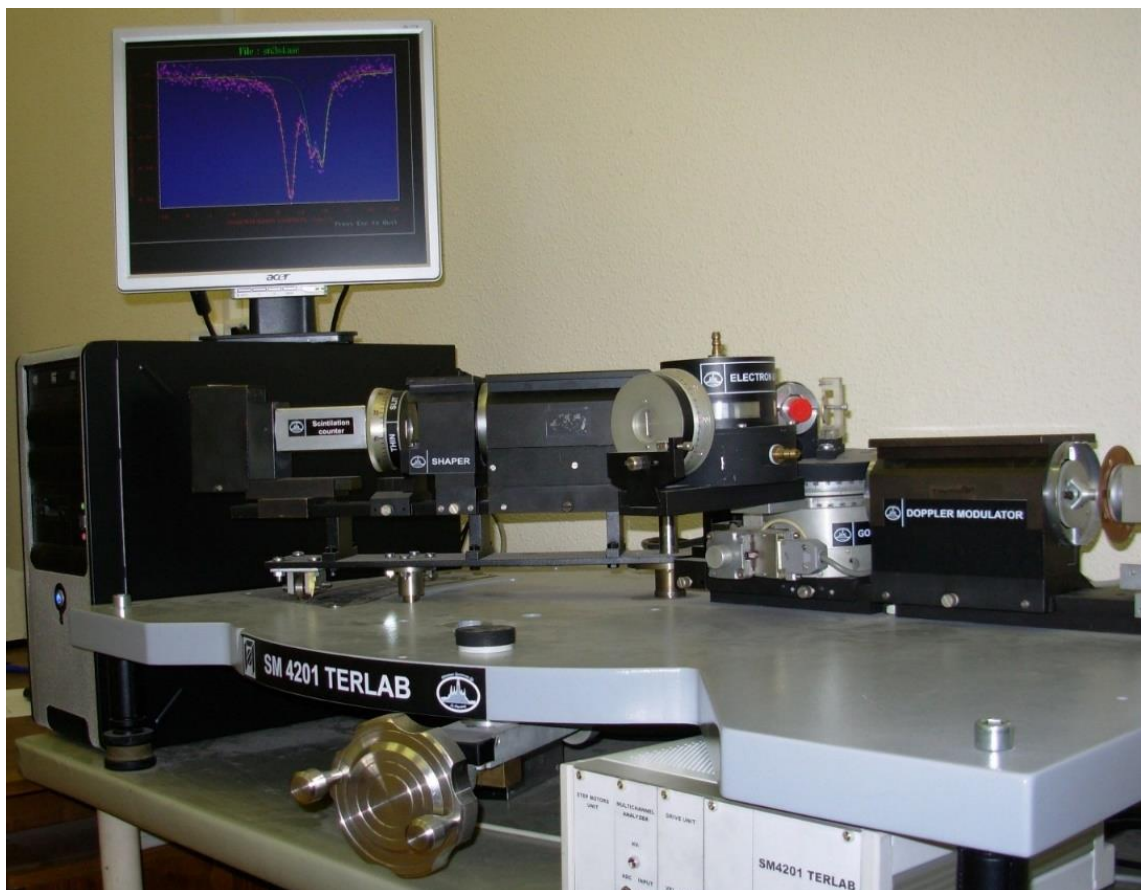


Рисунок 2.7 – Мёссбауэровский спектрометр SM 4201 TerLab

Спектрометр обладает следующими основными техническими характеристиками (по данным паспорта):

- диапазон скоростей штока доплеровского модулятора: ± 150 мм/с.
- нелинейность скорости: не более $\pm 0,08$ %.
- воспроизводимость скорости: $\pm 3,5$ мкм/с.

В состав комплекса спектрометра входят: два доплеровских модулятора, сцинтилляционный и германиевый (*Li*) детекторы, блоки питания, усилители и дискриминатор.

Система регистрации гамма-излучения включает:

- сцинтилляционный детектор [ФЭУ-93, кристалл *NaJ(Tl)*],
- критические фильтры для подавления рентгеновского излучения:
 - *Pd* 30 мкм для измерений на ^{119}Sn ,

- *Be* 1 мкм для экспериментов с ^{73}Ge .

Изомерные сдвиги мёссбауэровских спектров приводятся относительно:

- ^{73}Ge источника $\text{Ge}:^{73}\text{As}$ при комнатной температуре;
- ^{119}Sn поглотителя CaSnO_3 при комнатной температуре;
- ^{121}Sn поглотителя InSb при комнатной температуре;
- ^{125}Te поглотителя ZnTe при 80 К.

2.2 Рентгенофлуоресцентный анализ

Аморфные халькогенидные материалы системы *Ge-Sb-Te* представляют собой соединения переменного состава, что позволяет синтезировать однородные аморфные образцы в широком диапазоне концентраций. Отсутствие дальнего порядка в такой структуре делает невозможным контроль химического состава неразрушающим методом рентгенофазового анализа.

Именно поэтому для определения количественного состава исследуемых аморфных плёнок нами был использован метод стандарта рентгенофлуоресцентного анализа (*РФА*). Метод стандарта – это традиционный метод *РФА*, когда для трёхатомной системы *ABC* вначале калибруют отношения интенсивностей линий двух атомов (*AB*, *AC* и *BC*) для известных соединений, а затем эти калибровочные соотношения используют для определения состава трехатомного сплава неизвестного состава [71 – 80].

Физические основы рентгенофлуоресцентного спектроскопии [81, 82]

Рентгеновское излучение – это электромагнитное излучение с длинами волн от 10^{-3} до 10^3 нм, что соответствует энергии фотонов от 10 эВ до нескольких МэВ. Основным источником рентгеновского излучения является рентгеновская трубка, в которой поток электронов, испускаемых катодом благодаря термоэмиссии, ускоряется высоким напряжением и направляется на анод. Генерируемое

излучение представляет собой наложение двух типов спектров: характеристического (возникает при переходах между внутренними электронными уровнями атомов анода) и тормозного (обусловлено рассеянием электронов в кулоновском поле ядер анода).

Характеристические рентгеновские спектры состоят из серий (K , L , M , N , O) линий, внутри каждой серии соответствуют переходам с общего начального уровня ионизации. На рисунке 2.8 представлена схема спектральных линий K -серии, а на рисунке 2.9 приведены энергии характеристических линий этой серии для атомов германия, сурьмы и теллура. Интенсивности спектральных линий определяются вероятностями соответствующих излучательных переходов, которые регулируются правилами отбора по мультипольности.

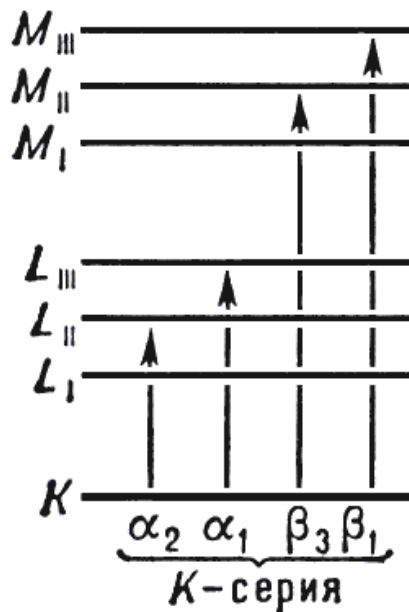


Рисунок 2.8 – K -уровни атома и линии K -серии [81, 82]

	K край	$K_{\alpha 1}$	$K_{\alpha 2}$	$K_{\beta 1}$	$K_{\beta 3}$	$K_{\beta 2}$	L_I край	$L_{\beta 3}$	$L_{\beta 4}$	$L_{\gamma 2}$	$L_{\gamma 3}$
Ge	11104	9885	9854	10980	10978	11099	1420	1294	1286		
Sb	30491	26355	26106	29721	29674	30388	4698	3932	3886	4600	
Te	31813	27468	27197	30990	30939	31698	4939	4120	4070	4829	

Рисунок 2.9 – Энергии рентгеновских спектров атомов германия, сурьмы и теллура [81, 82]

При возбуждении веществ первичным излучением с энергией $\hbar\omega$ интенсивность линий вторичного излучения (флуоресценции) I_q существенно зависит от энергии первичных фотонов.

Для частоты порога возбуждения ω_q соответствующей серии (K, L, M):

- при $\omega < \omega_q$ величина $I_q \approx 0$,
- при $\omega = \omega_q$ наблюдается возникновение всей q -серии излучения,
- при дальнейшем увеличении $\omega > \omega_q$ интенсивность I_q быстро уменьшается

Указанная зависимость объясняет критерии выбора материала анода для эффективного возбуждения вторичного излучения: интенсивные линии характеристического спектра которого удовлетворяют двум обязательным условиям:

- $\omega > \omega_q$
- значения ω близки к ω_q .

Для возбуждения характеристического излучения химического элемента может также использоваться тормозной спектр анода рентгеновской трубки.

Интенсивность линий характеристического спектра, как при прямом возбуждении (первичный спектр), так и при флуоресценции (вторичный спектр), определяется вероятностью p_r того, что заполнение электронной вакансии на q -уровне произойдёт путём излучательного перехода. Эта вероятность представляет собой сумму вероятностей испускания фотонов при переходе электронов со всех вышележащих уровней на вакантный уровень

Однако следует учитывать, что с вероятностью p_a вакансия может заполняться и безызлучательным путём посредством оже-эффекта. Для K -серии тяжёлых элементов (Sb, Te) выполняется соотношение $p_r > p_a$, тогда как для средних элементов (Ge) наблюдается обратное соотношение $p_r < p_a$.

Отношение

$$f = \frac{p_r}{(p_r - p_a)}$$

характеризует выход характеристического излучения, то есть долю вакансий, заполняющихся с испусканием фотона.

Тормозное излучение возникает при рассеянии быстрых электронов на электростатическом поле атомов (рис. 2.10).

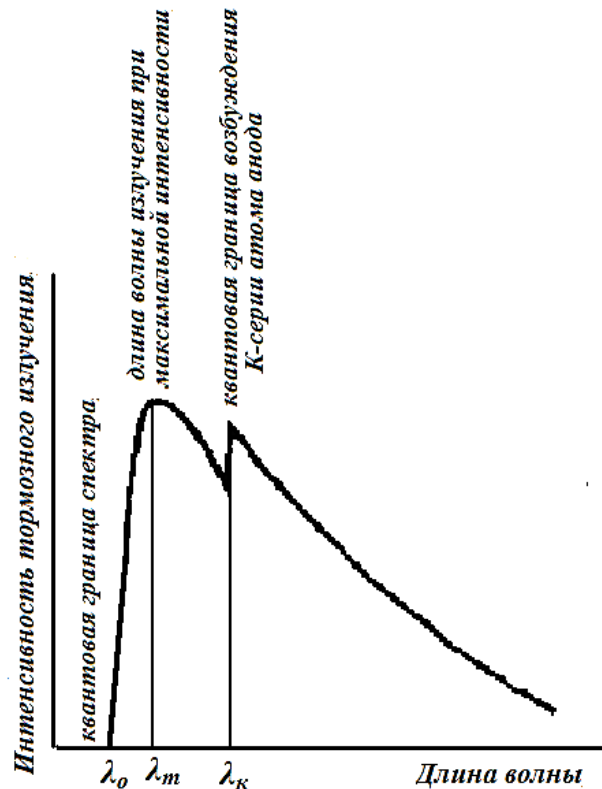


Рисунок 2.10 – Спектр тормозного излучения рентгеновской трубки [81, 82]

При торможении электрон теряет часть своей кинетической энергии E , испуская фотон с энергией $\hbar\omega$, причем $\hbar\omega \leq E$.

Энергия $\hbar\omega_0 = E$ определяет квантовую границу тормозного спектра. Соответствующая длина волны

$$\lambda_0 = \frac{2\pi c}{\omega_0}$$

связана с напряжением U на рентгеновской трубке следующим соотношением [71, 72]:

$$\lambda_0 = \frac{hc}{eU} \approx \frac{1.24}{U},$$

где λ_0 выражается в нм, а U - в кВ.

Интенсивность тормозного излучения зависит от длины волны (рис. 2.11):

– при $\lambda < \lambda_0$ тормозное излучение отсутствует,

- с ростом от λ_0 до $\lambda_m = (2/3)\lambda_0$ интенсивность возрастает,
- при дальнейшем увеличении λ интенсивность снижается (излучение поглощается в материале анода) (рис. 2.11).

Скачкообразное увеличение интенсивности наблюдается при $\lambda > \lambda_k$, где λ_k соответствует границе возбуждения K -серии атома анода.

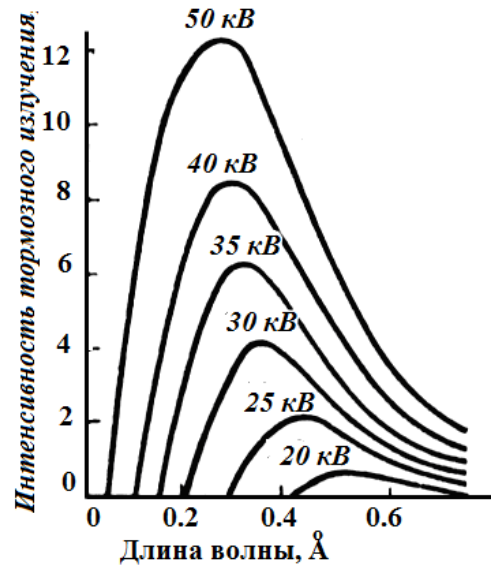


Рисунок 2.11 – Зависимости интенсивности тормозного излучения от длины волн для различных напряжений на рентгеновской трубке [81, 82]

В области длинных волн существенную роль начинает играть поглощение излучения бериллиевым окном рентгеновской трубки. Это приводит к практическому исчезновению интенсивности рентгеновского излучения при $\lambda > 15 \text{ \AA}$.

С увеличением напряжения U на трубке происходит смещение характеристических длин волн λ_0 и λ_p в сторону меньших значений (рис. 2.10). Интенсивность тормозного излучения I_t скачкообразно возрастает при превышении длиной волны значения λ_k .

Взаимодействие рентгеновского излучения с веществом включает два основных процесса: фотоэффект и рассеяние. Интенсивность излучения, прошедшего через поглотитель, описывается формулой:

$$I = I_0 \cdot \exp(-kt),$$

где I_0 – начальная интенсивность излучения, k – массовый коэффициент поглощения ($\text{см}^2/\text{г}$), m – поверхностная плотность поглотителя ($\text{г}/\text{см}^2$). Зависимость $k(\lambda)$ образует спектр поглощения.

Особенности поглощения в различных энергетических диапазонах:

- при $\hbar\omega > E_K$ возможен фотоэффект на электронах любой оболочки атома,
- при $E_L < \hbar\omega < E_K$ фотоэффект происходит только на электронах L -оболочки и вышележащих уровней,
- при достижении $\hbar\omega = E_K$ наблюдается резкое уменьшение поглощения (скачок поглощения),
- аналогичные скачки проявляются при переходе через энергии ионизации других уровней,
- между соседними краями поглощения коэффициент k растёт пропорционально λ^3 .

Регистрация рентгеновского излучения осуществлялась полупроводниковым планарным Si -детектором.

Рентгеноспектральный анализ — метод определения элементного состава вещества по характеристическому рентгеновскому излучению. Качественный анализ основан на идентификации химических элементов по положению линий в спектре, тогда как количественный – по измерению интенсивности этих линий. Метод позволяет определять элементы с атомными номерами $Z > 9$.

Анализ проводят по отдельной спектральной линии элемента. Зависимость интенсивности линии от концентрации элемента устанавливают с помощью стандартных образцов с известным составом.

Проба состоит из определяемого элемента и матрицы. Если поглощающая способность матрицы и анализируемого элемента совпадает, калибровочный график линеен. Если матрица поглощает сильнее анализируемого элемента, график становится выпуклым вниз, при меньшем поглощении — выпуклым вверх.

Для регистрации спектров RFA в диссертационной работе использовался рентгеновский анализатор $X\text{-Art } M$ (рис. 2.12), который предназначен для

определения качественного и количественного элементного состава твёрдых, жидких и порошкообразных материалов.

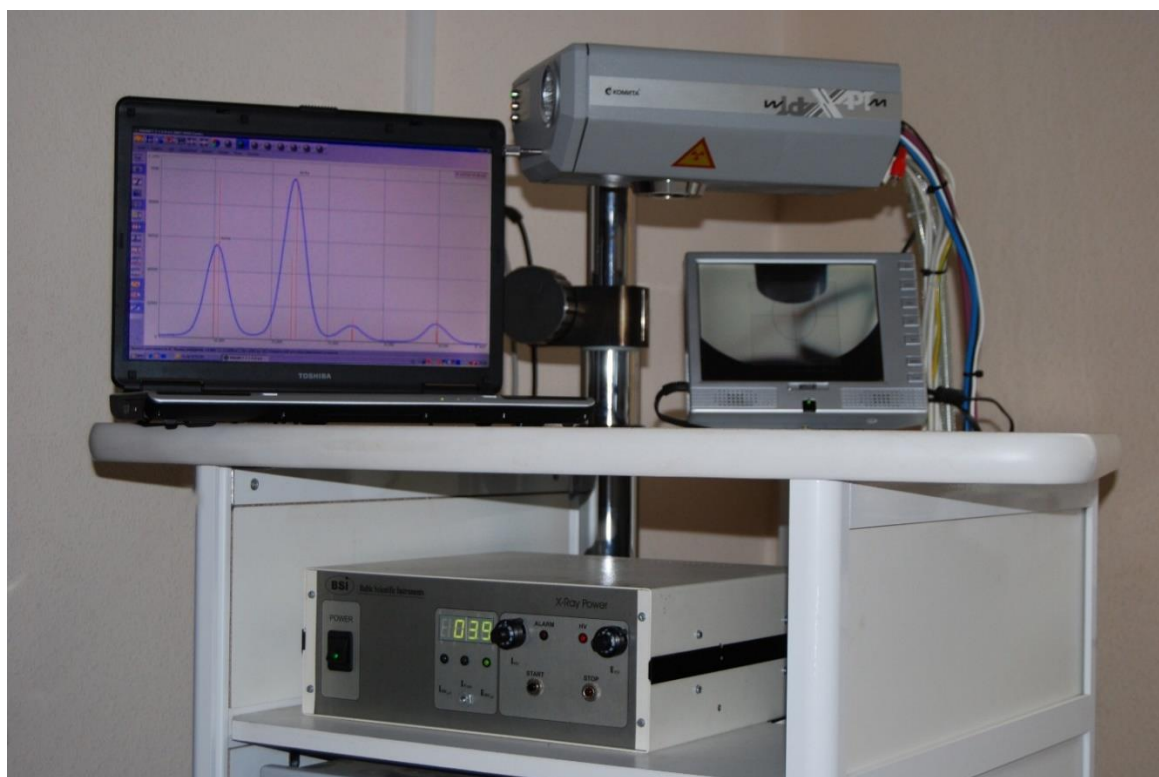


Рисунок 2.12 – Спектрометр рентгенофлуоресцентный X-Арт М

Согласно техническому паспорту спектрометра он гарантирует точный, надежный автоматический анализ образцов любой формы и размеров от 0,1 мм и более. Спектрометр обнаруживает примеси с порогом обнаружения $\sim 10^{-4}\%$. Размер анализируемой поверхности 1 – 10 мм². Время одного измерения – от 15 с до 24 часов.

Измерения спектров рентгеновской флуоресценции выполнялись при анодном напряжении в диапазоне 12–50 кВ.

ГЛАВА 3 МЁССБАУЭРОВСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ В АМОΡФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ $Ge_2Sb_2Te_5$

3.1 Введение

Основным направлением в разработке фазовой памяти на основе халькогенидных полупроводников являются сплавы $Ge-Sb-Te$, расположенные вдоль квазибинарной линии $GeTe-Sb_2Te_3$. Наибольшее внимание привлекает соединение $Ge_2Sb_2Te_5$. Его уникальность заключается в том, что, не образуя объёмного стекла, оно может быть получен в аморфной форме в виде тонкой плёнки методом магнетронного распыления. Наиболее важным свойством плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$ является их способность к быстрой и обратимой смене фазовых состояний (аморфное/кристаллическое) при малых энергозатратах.

Одной из ключевых задач является исследование кинетики кристаллизации аморфных плёнок. Понимание механизма фазовых переходов требует детальных сведений о локальной атомной структуре. Так, с помощью структурно-чувствительного метода *XANES* было получено доказательство в пользу модели «перевернутого зонтика», объясняющей высокую скорость переключения состояний.

Мёссбауэровская спектроскопия является высокоэффективным методом для исследования структурных перестроек. Для успешного применения метода мёссбауэровский зонд должен быть априори локализован в конкретном узле кристаллической или аморфной структуры. При изучении плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$ это требование выполняется с помощью абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии. Изотопы ^{125}Te , ^{121}Sb и ^{73}Ge естественным образом занимают позиции своих элементов, а изотоп ^{119}Sn служит зондом, изовалентно замещающим германий, что подтверждено в литературе.

Альтернативным подходом является эмиссионная мёссбауэровская спектроскопия на изотопе ^{119m}Sn . Используя материнские ядра ^{119}Sb или ^{119m}Te , можно целенаправленно вводить атомы олова в узлы сурьмы или теллура (см. рис. 3.1). В зависимости от пути распада дочерние атомы олова стабилизируются в соответствующем узле, формируя антиструктурные дефекты.

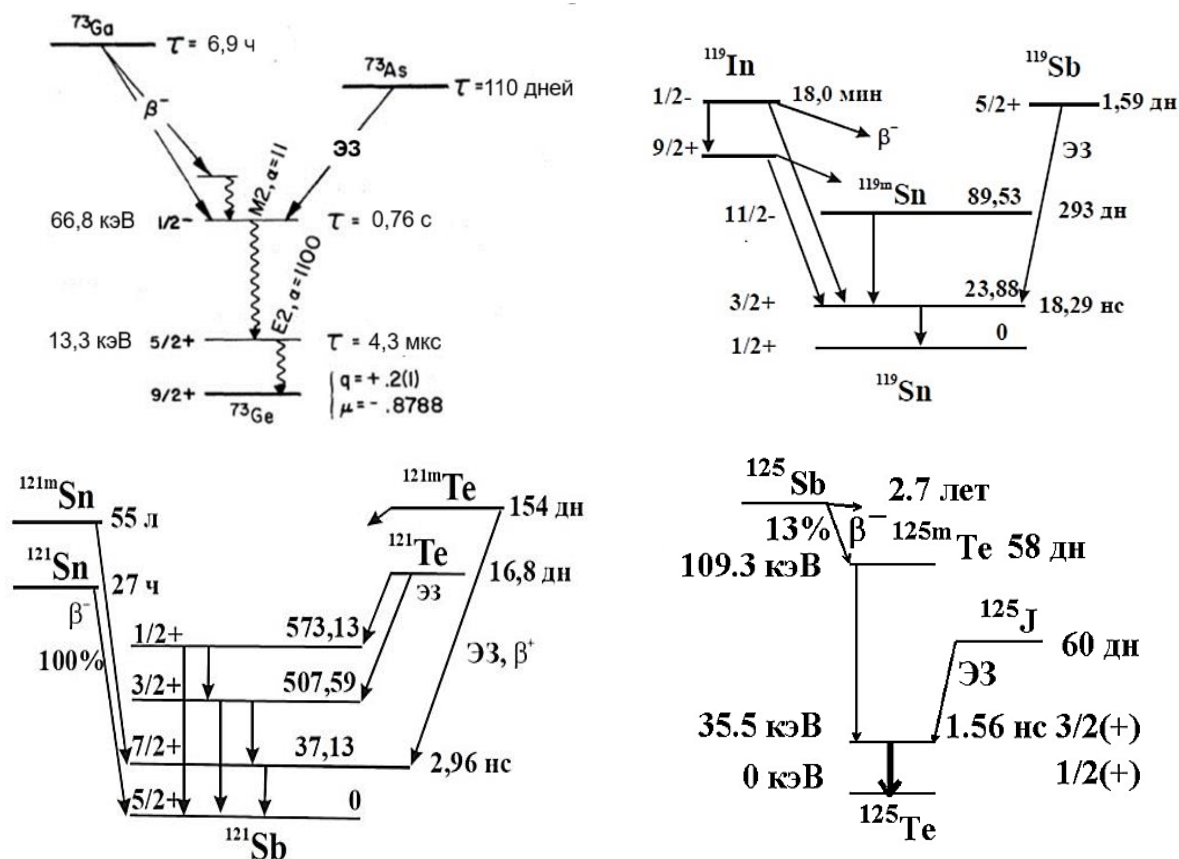


Рисунок 3.1 – Схемы образования мёссбауэровских уровней ядер ^{73}Ge , ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te [69, 70]

Экспериментальная часть данной диссертационной работы основана на применении описанных выше абсорбционной и эмиссионной методик мёссбауэровской спектроскопии. С их помощью были изучены структурные изменения в плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, в частности, преобразования в локальном окружении атомов германия, сурьмы и теллура в процессе кристаллизации, а также установлена природа дефектов, связанных с атомами олова. Для обеспечения достоверности результатов и их интерпретации проведены сравнительные

исследования кристаллических аналогов (Sb_2Te_3 , $GeTe$) и стеклообразных плёнок состава $Ge_{15}Te_{85}$ и $Ge_{15}As_4Te_{81}$.

3.2 Детали эксперимента [A1 – A9]

Синтез плёнок

А. Синтез объёмных образцов.

Соединения ($Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_{1,95}Sn_{0,05}Sb_2Te_5$, Sb_2Te_3 , $GeTe$) и сплавы ($Ge_{1,45}Sn_{0,05}Te_{8,5}$, $Ge_{1,5}Te_{8,5}$, $Ge_{1,5}As_{0,4}Te_{8,1}$, $Ge_{1,45}Sn_{0,05}As_{0,4}Te_{8,1}$) были синтезированы из чистых элементов в кварцевых ампулах, вакуумированных до 10^{-3} мм рт. ст., при температуре 1050 °С.

В. Приготовление аморфных плёнок.

Методом магнетронного распыления поликристаллических мишеней соответствующего состава в атмосфере азота на кремниевых подложках были получены аморфные плёнки следующих составов:

$Ge_2Sb_2Te_5$, $Ge_{1,95}Sn_{0,05}Sb_2Te_5$, $GeTe$, $Ge_{1,45}Sn_{0,05}Te_{8,5}$, $Ge_{1,5}Te_{8,5}$, $Ge_{1,5}As_{0,4}Te_{8,1}$ и $Ge_{1,45}Sn_{0,05}As_{0,4}Te_{8,1}$.

Для создания плёнок, содержащих олово ($Ge_{1,95}Sn_{0,05}Sb_2Te_5$, $Ge_{1,45}Sn_{0,05}Te_{8,5}$ и $Ge_{1,45}Sn_{0,05}As_{0,4}Te_{8,1}$), использовался изотоп ^{119}Sn с обогащением 92%.

Кристаллизацию аморфных плёнок проводили в различных температурных режимах:

- плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_{1,95}Sn_{0,05}Sb_2Te_5$ кристаллизовали при 150 °С (с образованием ФЦК-фазы) и 310 °С (с образованием ГПУ-фазы) [5, 7–10].
- плёнки составов $Ge_{1,5}Te_{8,5}$, $Ge_{1,45}Sn_{0,05}Te_{8,5}$, $Ge_{1,5}As_{0,4}Te_{8,1}$ и $Ge_{1,45}Sn_{0,05}As_{0,4}Te_{8,1}$ кристаллизовали при 250 °С.

Приготовление мёссбауэровских источников

А. Приготовление мёссбауэровских источников ^{119m}Sn .

Используемый в работе изотоп ^{119m}Sn готовили с использованием различных матриц: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ в гексагональной фазе (ГПУ), Sb_2Te_3 и GeTe . Для этого применяли две различные методики:

- в случае $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ использовали процесс диффузии, при котором безносительные изотопы ^{119}Sb или ^{119m}Te вводились в аморфную плёнку-предшественник путём отжига при температуре 310°C в течение 10 часов;
- источники на основе Sb_2Te_3 и GeTe были получены более прямым методом - сплавлением стехиометрических количеств этих бинарных соединений с изотопами ^{119}Sb или ^{119m}Te .

В. Приготовление мёссбауэровских источников ^{119}Sb и ^{119m}Te .

Используемые в работе изотопы ^{119}Sb и ^{119m}Te предварительно синтезировали облучением мишеней по ядерным реакциям $^{119}\text{Sn}(p, n) ^{119}\text{Sb}$ и $^{117}\text{Sn}(\alpha, 2n) ^{119m}\text{Te}$. Полученные продукты реакции затем выделяли и очищали методом хроматографии для получения препаратов высокой радионуклидной чистоты в безносительной форме.

С. Приготовление мёссбауэровских источников ^{73}As .

Радиоактивный изотоп ^{73}As для мёссбауэровских источников получали по ядерной реакции $^{74}\text{Ge}(p, 2n) ^{73}\text{As}$. Источники $\text{Ge}:^{73}\text{As}$ готовили методом диффузии ^{73}As в монокристаллическую плёнку Ge в потоке водорода при 800°C в течение 20 часов. Мёссбауэровские спектры регистрировали на спектрометре CM 4201 TerLab при температуре 295 К.

Получение мёссбауэровских спектров

Мёссбауэровские спектры (эмиссионные для ^{119m}Sn и абсорбционные для ^{73}Ge , ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te) были получены с использованием спектрометра CM 4201 TerLab. Все измерения выполнялись при температуре 80 К. При регистрации эмиссионных спектров в качестве поглотителя использовался CaSnO_3 с поверхностной плотностью по олову 5 мг/см². В случае источников, приготовленных с изотопом ^{119m}Te , съёмку спектров проводили после выхода системы в состояние динамического радиоактивного равновесия между материнским ^{119}Sb и дочерним ^{119m}Te изотопами.

Для регистрации абсорбционных спектров использовали следующие радиоактивные источники:

для $^{73}\text{Ge} - \text{Ge}:^{73}\text{As}$,

для $^{119}\text{Sn} - \text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$,

для $^{121}\text{Sb} - \text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$,

для $^{125}\text{Te} - \text{Zn}^{125m}\text{Te}$.

Аппаратурная ширина спектральных линий (G_{app}) для каждого изотопа составила:

^{73}Ge : 45 мкм/с, ^{119m}Sn : 0,80(2) мм/с, ^{119}Sn : 0,79(2) мм/с,

^{121}Sb : 2,35(6) мм/с, ^{125}Te : 6,20(6) мм/с

Изомерные сдвиги (δ) приведены относительно следующих стандартов:

^{73}Ge — источника $\text{Ge}:^{73}\text{As}$, ^{119}Sn — поглотителя CaSnO_3

^{121}Sb — поглотителя InSb , ^{125}Te — поглотителя ZnTe

3.3 Рентгенофлуоресцентный анализ плёнок [A1, A2, A3, A11]

Характеристическое рентгеновское излучение плёнок состава $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_{1-x-y}$ возбуждали при анодном напряжении, обеспечивающем генерацию полного комплекта линий K-серии атомов сурьмы и теллура. Ввиду того что наиболее интенсивные линии K-серии образуются неразрешимым дублетом $K_{\alpha 1}$ и

$K_{\alpha 2}$, для последующего количественного анализа использовали именно эту спектральную особенность.

Скорость счёта I_A $K\alpha$ -линии атома A в мишени A_xB_{1-x} при облучении монохроматическим излучением интенсивностью Φ_0 описывается выражением:

$$I_A = \Phi_0 S \gamma_A \omega_A \frac{n \sigma_{oA} x}{\left(\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_A}{\cos \phi} \right) \cos \theta} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_A}{\cos \phi} \right) d \right] \right\}.$$

Аналогично скорость счёта I_B $K\alpha$ -линии атома B в мишени A_xB_{1-x} при облучении монохроматическим излучением интенсивностью Φ_0 описывается выражением:

$$I_B = \Phi_0 S \gamma_B \omega_B \frac{n \sigma_{oB} (1-x)}{\left(\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_A}{\cos \phi} \right) \cos \theta} \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_B}{\cos \phi} \right) d \right] \right\},$$

где S – площадь поверхности мишени, видимой из детектора, d – толщина мишени, θ – угол падения первичного пучка на мишень, ϕ – угол выхода вторичного излучения из мишени, γ_A – эффективность регистрации детектором K_{α} -излучения атомов A , ω_A – выход флуоресценции в линию возбуждённых атомов A , σ_{oA} – сечение поглощения первичного излучения атомами A , α_o – линейный коэффициент поглощения первичного излучения веществом мишени, α_A – линейный коэффициент поглощения K_{α} -линии атомов A веществом мишени, x – атомная концентрация атомов A в мишени.

Для тонкоплёночной мишени справедливы неравенства

$$\left(\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_A}{\cos \phi} \right) d \ll 1, \quad \left(\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_B}{\cos \phi} \right) d \ll 1,$$

и с учётом этих неравенств отношение интенсивностей линий атомов A и B согласно [89] можно записать в виде:

$$r_{A_x B_{1-x}}^{\text{плёнка}} = \frac{\omega_A \gamma_A \sigma_A x}{\omega_B \gamma_B \sigma_B y}.$$

Для тонких плёнок выполняются условия:

$$\left(\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_A}{\cos \phi}\right) d \ll 1, \left(\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_B}{\cos \phi}\right) d \ll 1.$$

С учетом этих приближений отношение интенсивностей линий элементов A и B описывается выражением [89]:

$$r_{A_x B_{1-x}}^{\text{плёнка}} = \frac{\omega_A \gamma_A \sigma_A x}{\omega_B \gamma_B \sigma_B y}.$$

Для мишени из массивного стекла вместо этого имеем

$$\left(\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_A}{\cos \phi}\right) d \gg 1, \left(\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_B}{\cos \phi}\right) d \gg 1,$$

и с учётом этих неравенств имеем следующее отношение интенсивностей линий элементов A и B

$$r_{A_x B_{1-x}}^{\text{стекло}} = r_{A_x B_{1-x}}^{\text{плёнка}} \left(\frac{\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_B}{\cos \phi}}{\frac{\alpha_o}{\cos \theta} + \frac{\alpha_A}{\cos \phi}} \right).$$

Для классификации образцов сплавов $GeSbTe$ по приближениям «стекло» и «плёнка» были использованы табличные значения выходов флуоресценции и сечений поглощения для пар элементов: $Ge-Sb$, $Ge-Te$ и $Sb-Te$. На их основе рассчитаны линейные коэффициенты поглощения как первичного рентгеновского излучения, так и характеристического K_α -излучения атомов Ge , Sb и Te в веществе мишени.

Установлено, что приближению «стекло» (когда вклад в K_α -излучение сурьмы и теллура с глубины, превышающей 0,1 мм составляет менее 3%) соответствуют образцы толщиной $d \geq 0,1$ мм. Приближению «плёнка» (для которых выход вторичного K_α -излучения германия превышает 98%) отвечают образцы толщиной $d \leq 2$ мкм.

Следует отметить, что данные соотношения не учитывают особенностей возбуждения тормозным излучением рентгеновской трубки. Более легкие атомы (Ge) эффективно возбуждаются большей частью спектра трубки по сравнению с

тяжёлыми атомами (*Sb*, *Te*). Это приводит к завышению относительной интенсивности линий лёгких элементов относительно их реальной концентрации в сплаве при низких анодных напряжениях. Данный эффект уменьшается с ростом напряжения.

Методика рентгенофлуоресцентного анализа (РФА)

Состав аморфных и кристаллических плёнок, описываемых общей формулой $Ge_xSb_yTe_z$ (где $z = 1-x-y$), а также состав мишеней контролировали с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Для анализа использовали поликристаллические сплавы, синтезированные из элементарных веществ со следующими номинальными составами: $Ge_{22}Sb_{22}Te_{56}$, $Ge_{14}Sb_{29}Te_{57}$, $Ge_8Sb_{34}Te_{58}$, $Sb_{40}Te_{60}$ и $Ge_{50}Te_{50}$. Значения x , y и z приведены с погрешностью $\pm 0,5$ ат. %, соответствующей точности взвешивания исходной шихты.

Измерения и обработка данных

Рентгенофлуоресцентные спектры регистрировали на спектрометре *X-Act M* при анодном напряжении 30 кВ.

На рис. 3.2 – 3.4 представлены типичные спектры соединений $GeTe$, Sb_2Te_3 , а также кристаллических и аморфных плёнок толщиной 60 нм и мишени состава $Ge_{22}Sb_{22}Te_{56}$.

Обработку спектров проводили в два этапа: сначала определяли площади под K_α -линиями германия (S_{Ge}), сурьмы (S_{Sb}) и теллура (S_{Te}), затем по соотношениям:

$$x_{RFA} = S_{Ge} / (S_{Ge} + S_{Sb} + S_{Te}),$$

$$y_{RFA} = S_{Sb} / (S_{Ge} + S_{Sb} + S_{Te}),$$

$$z_{RFA} = S_{Te} / (S_{Ge} + S_{Sb} + S_{Te})$$

рассчитывали относительное содержание элементов. Индекс «*RFA*» указывает на определение составов из данных рентгенофлуоресцентного анализа.

Экспериментальные значения среднеквадратичных отклонений для χ_{RFA} , γ_{RFA} и z_{RFA} не превышали $\pm 0,02$.

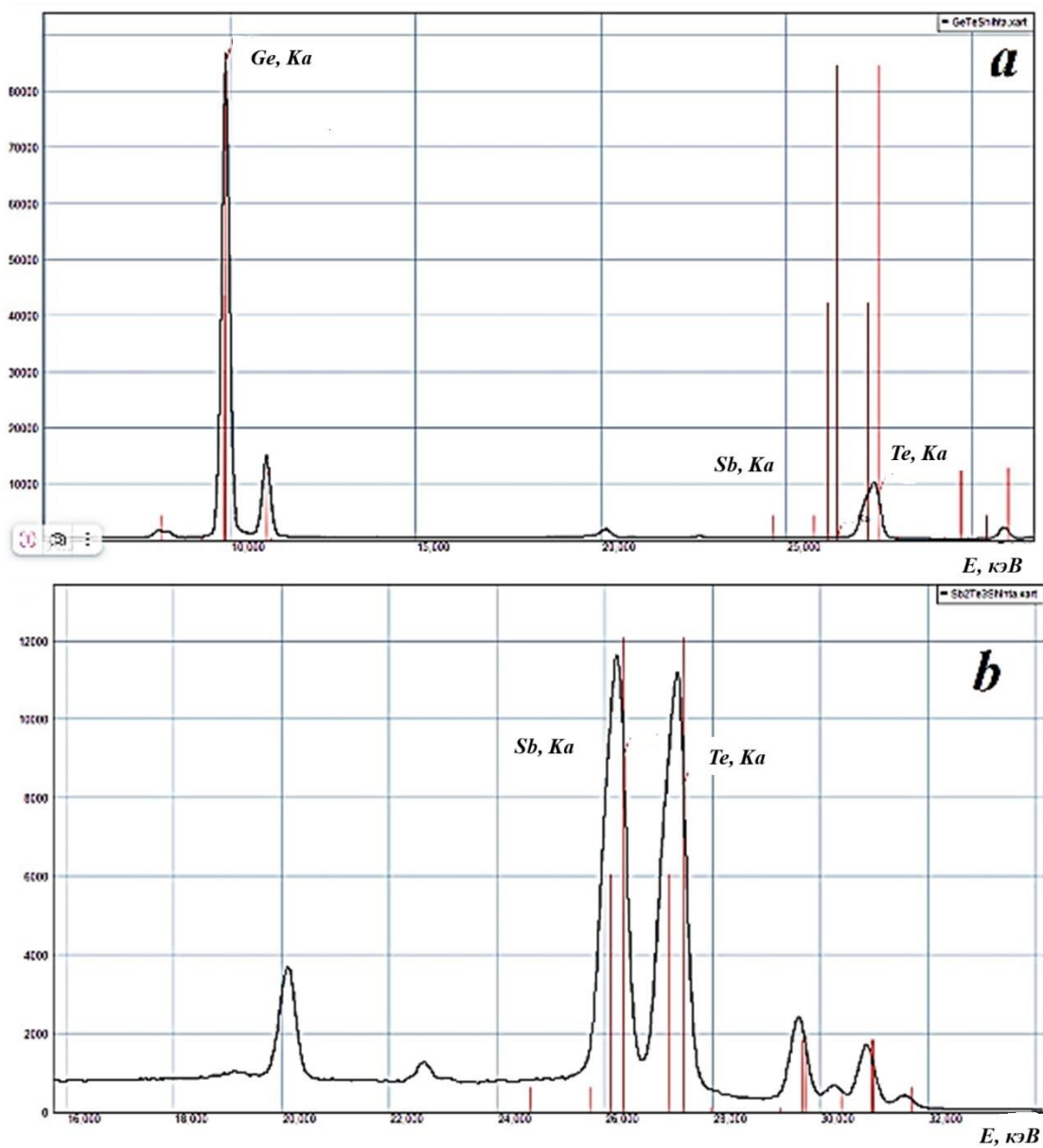


Рисунок 3.2 – Рентгенфлуоресцентные спектры германия, сурьмы и теллура ($K\alpha$ -линии) кристаллических $GeTe$ (a) и Sb_2Te_3 (b)

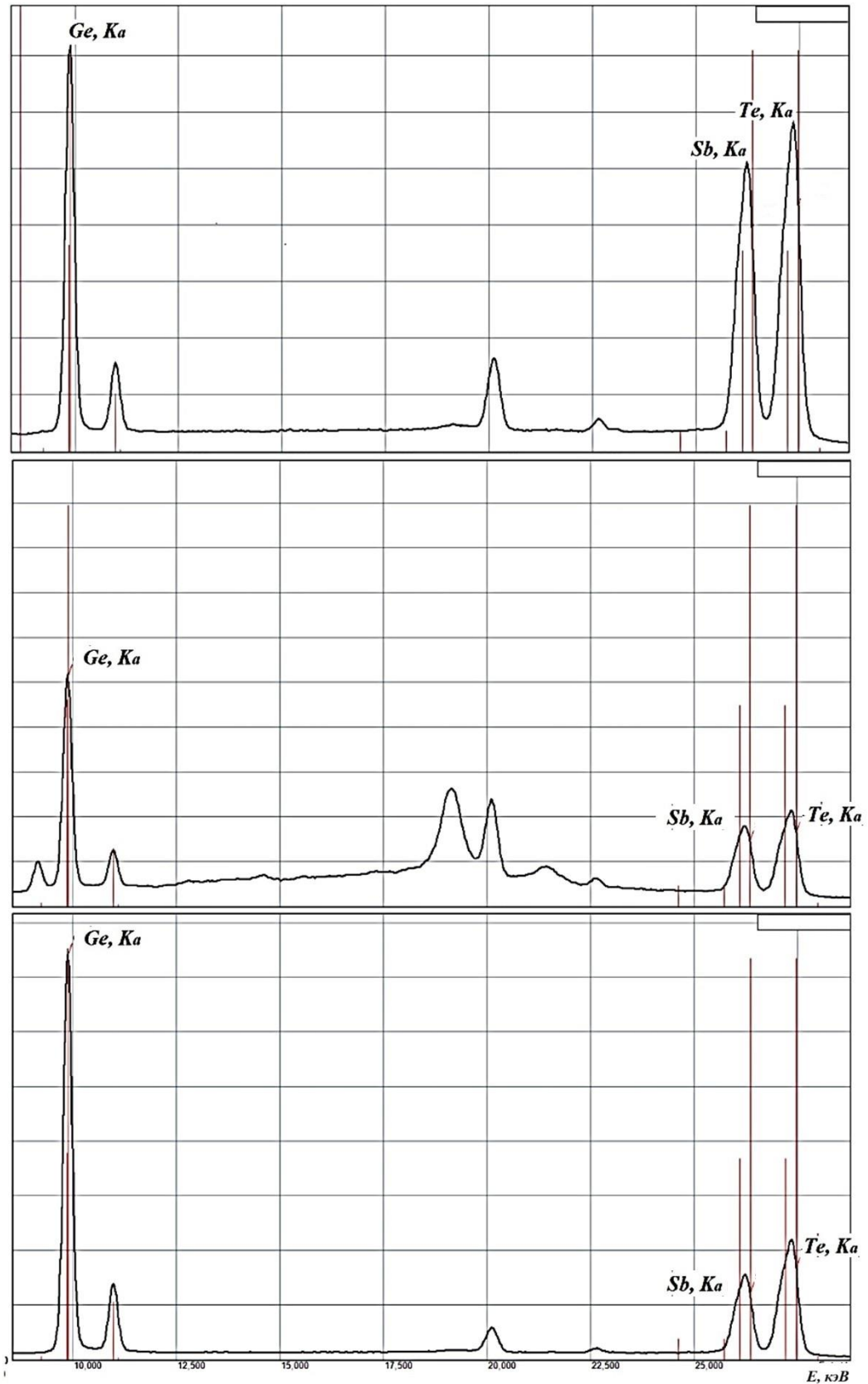


Рисунок 3.3 – Рентгенфлуоресцентные спектры германия, сурьмы и теллура (K_{α} -линии) кристаллических плёнок GST147, GST124 и GST225 (сверху вниз)

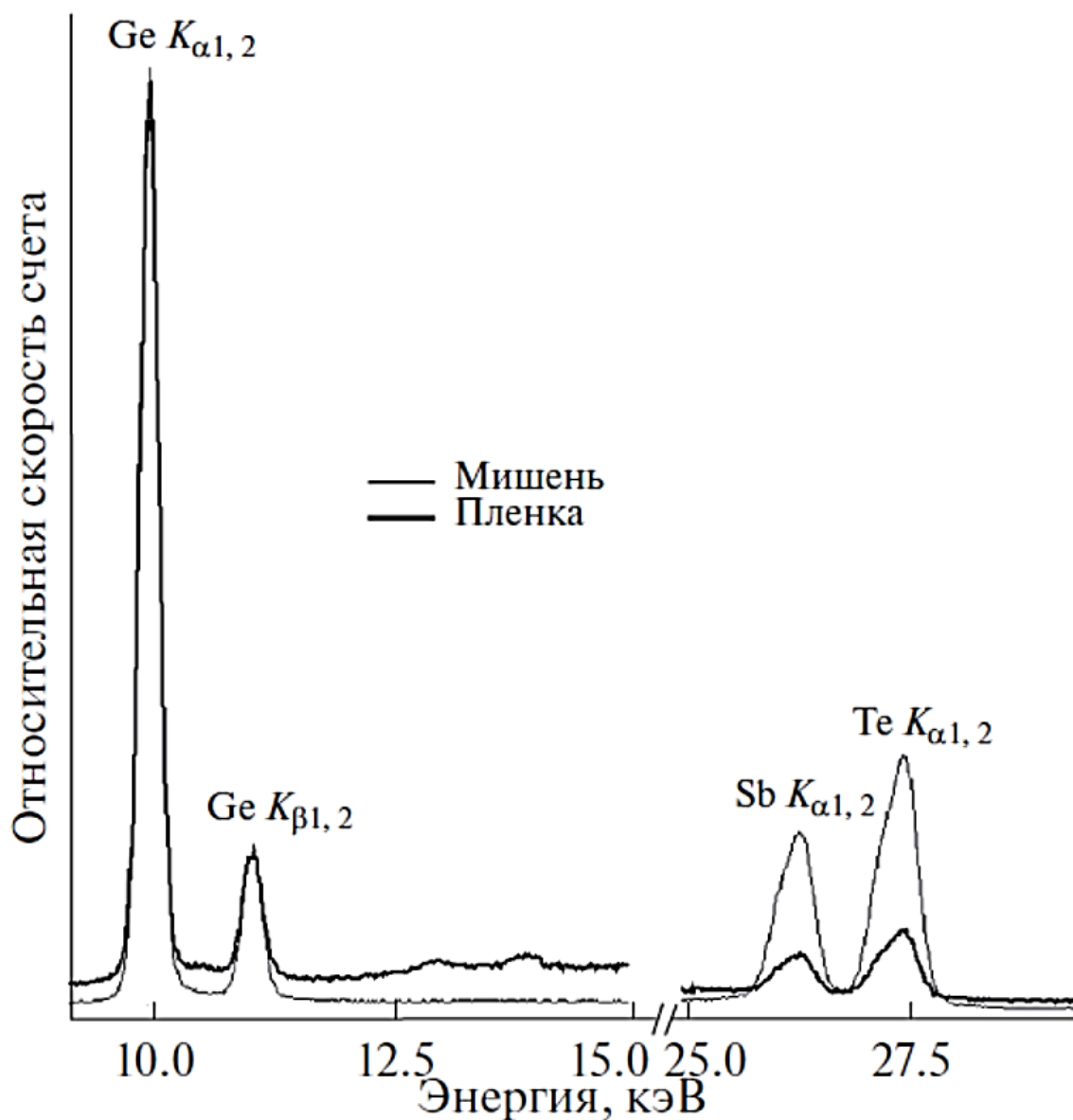


Рисунок 3.4 – Рентгенфлуоресцентные спектры аморфной плёнки толщиной 60 нм и мишени состава $Ge_{22}Sb_{22}Te_{56}$

Сравнение составов

На рис. 3.5 показаны зависимости номинального (заявленного) состава от определённого РФА-методом: $x = f(x_{RFA})$, $y = f(y_{RFA})$ и $z = f(z_{RFA})$ для поликристаллических сплавов и плёнок различной толщины. Для поликристаллических сплавов эти зависимости удовлетворительно аппроксимируются полиномами

$$x = 0,7807 x_{\text{RFA}} - 0,1751 (R^2 = 0,953),$$

$$y = 0,5239 y_{\text{RFA}} + 0,1266 y_{\text{RFA}} (R^2 = 0,928),$$

$$z = 0,1726 y_{\text{RFA}} + 0,5166 y_{\text{RFA}} (R_2 = 0,982),$$

где R – коэффициент достоверности аппроксимации.

Анализ данных рентгенофлуоресцентного анализа (рис. 3.5) выявил следующие закономерности:

- *сурьма и теллур*: для этих элементов экспериментальные точки как для плёнок (кристаллических и аморфных), так и для поликристаллических сплавов ложатся на единые линейные зависимости;
- *германий*: для данного элемента результаты по плёнкам существенно отклоняются от калибровочных графиков, построенных для массивных сплавов: при этом значения x_{RFA} и y_{RFA} для плёнок обнаруживают зависимость от толщины образца.

Как уже отмечалось, использование тормозного излучения рентгеновской трубки приводит к неодинаковому возбуждению атомов: германий эффективно возбуждается в более широком спектральном диапазоне по сравнению с сурьмой и теллуром. Это вызывает систематическое завышение интенсивности K_{α} -линии германия относительно его реальной концентрации в сплаве, особенно при низких анодных напряжениях.

Данный эффект отчётливо виден на спектрах сплавов *GeSbTe* (рис. 3.3), где относительная интенсивность линии германия существенно превышает интенсивности линий сурьмы и теллура по сравнению с их номинальным содержанием.

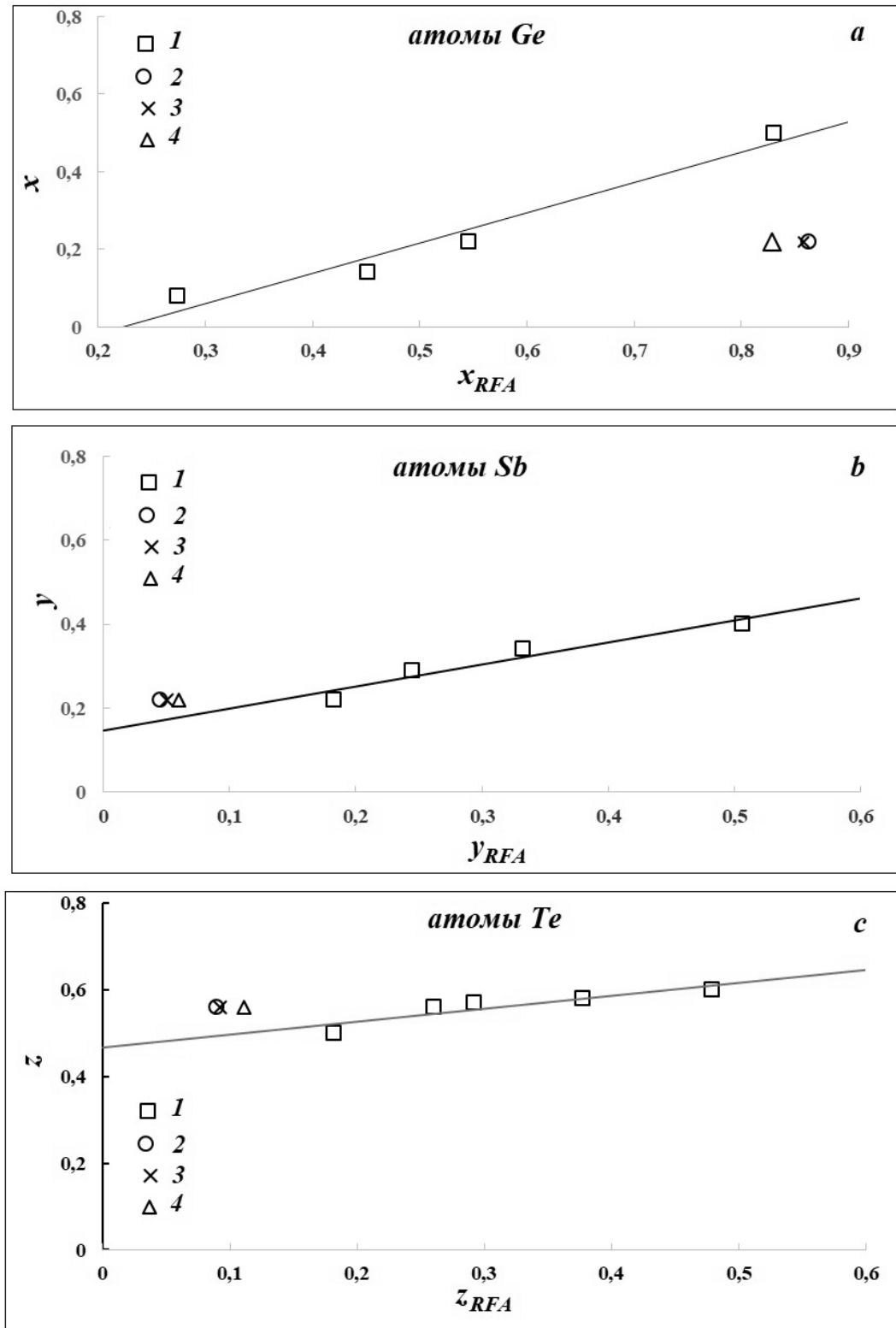


Рисунок 3.5 – Зависимости $x = f(x_{RFA})$ (а), $y = f(y_{RFA})$ (б) и $z = f(z_{RFA})$ (в) для массивных поликристаллических сплавов (1), поликристаллической плёнки толщины 40 нм (2), аморфных плёнок толщины 40 нм (3) и 60 нм (4)

3.4 Результаты и их обсуждение [A2 - A10]

3.4.1 Данные абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te

Изотоп ^{119}Sn

Как видно из рис. 3.6 и 3.7, мёссбауэровские спектры атомов ^{119}Sn в изученных плёнках (аморфных и поликристаллических) характеризуются одиночными уширенными линиями. Их ширина на полувысоте составляет от 1,15 до 1,35 мм/с.

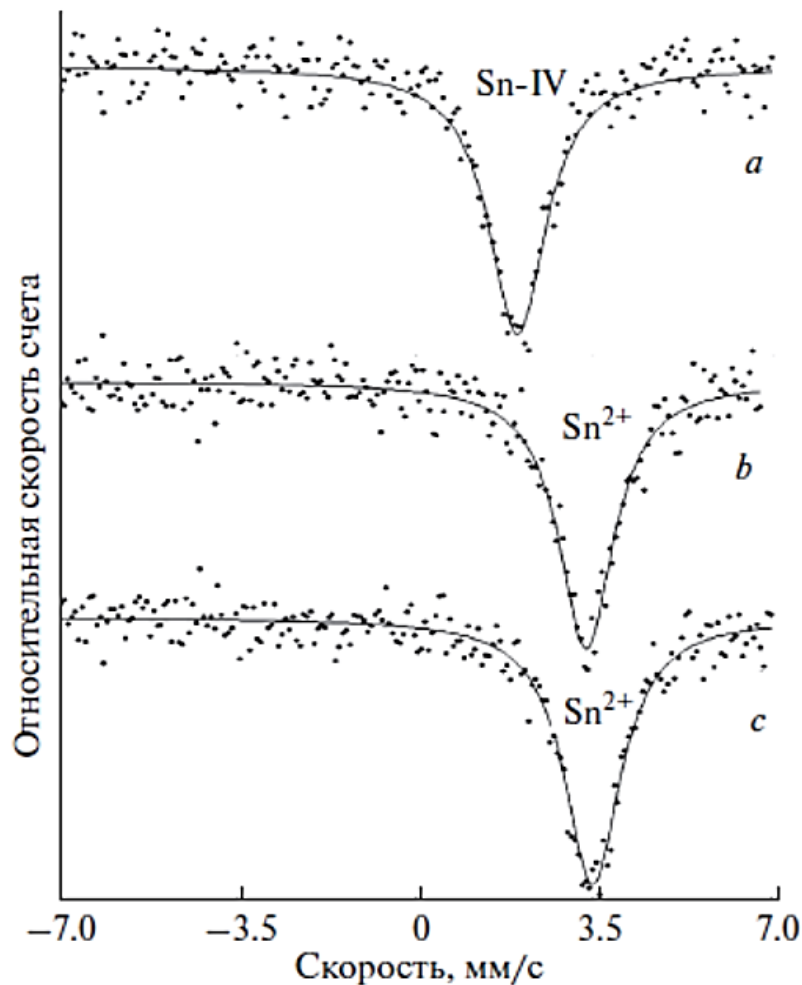


Рисунок 3.6 – Абсорбционные мёссбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: аморфной плёнке (a) и поликристаллических плёнках со структурами fcc (b) и hcp (c). Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn-IV и Sn^{2+}

Мёссбауэровские спектры ^{119}Sn в аморфных плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ и $\text{Ge}_{1,5}\text{As}_{0,4}\text{Te}_{8,1}$ характеризуются изомерными сдвигами ($\delta = 2,03\text{--}2,08$ мм/с), типичными для соединений четырёхвалентного олова (Sn-IV) с тетраэдрическим окружением [69, 70]. Поскольку в матрице аморфного $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ атомы олова, замещающие германий, могут быть связаны исключительно с атомами теллура, близость значений изомерных сдвигов во всех исследованных плёнках указывает на аналогичное локальное окружение атомов германия в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, где они также, по-видимому, координированы только атомами теллура.

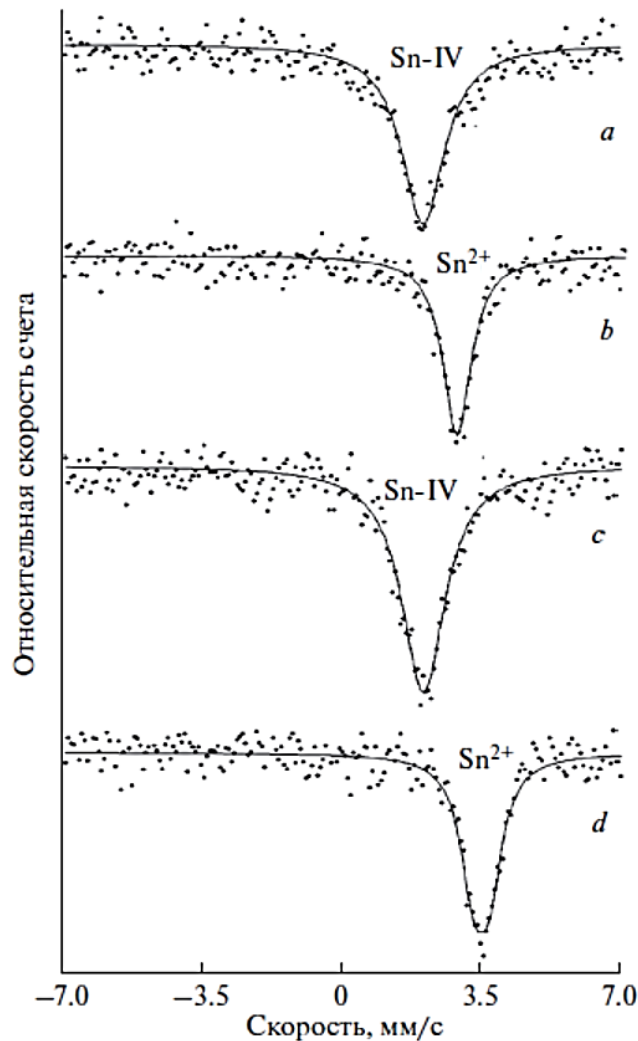


Рисунок 3.7 – Абсорбционные мёссбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в $\text{Ge}_{1,5}\text{As}_{0,4}\text{Te}_{8,1}$ (a, b) и $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ (c, d) аморфных (a, c) и поликристаллических (b, d) плёнках. Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn-IV и Sn^{2+}

Наблюдаемое уширение линий в мёссбауэровских спектрах ^{119}Sn , характерное для всех изученных аморфных плёнок, связано с отсутствием в их структуре дальнего порядка, что согласуется с особенностями спектров неупорядоченных материалов [69, 70].

Близость изомерных сдвигов спектров ^{119}Sn в поликристаллических плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ к значению изомерного сдвига для SnTe связана с тем, что кристаллизация не изменяет химического окружения атомов германия, замещённых оловом. При этом ширина спектров поликристаллических образцов существенно превышает аппаратную ширину линии ^{119}Sn . Данное наблюдения позволяет заключить, что олово в исследуемых системах:

- не образует отдельную фазу со структурой поваренной соли;
- в бинарных плёнках образует растворы $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$;
- в структуре трёхкомпонентных плёнок замещает атомы германия.

Уширение мёссбауэровских спектров в этих случаях обусловлено неразрешённым квадрупольным расщеплением.

Этот вывод подтверждается данными рентгеноструктурного анализа: как твёрдые растворы $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$ и ГЦК-фаза $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, так и ГПУ-фаза характеризуются искаженной структурой - ромбоэдрической деформацией решётки типа NaCl и тригональной упаковкой атомов соответственно [9 – 14]. Именно эти структурные искажения и приводят к неразрешённому квадрупольному расщеплению в мёссбауэровских спектрах ^{119}Sn .

Параметры мёссбауэровских спектров поликристаллических плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с ГЦК- и ГПУ-структурами совпадают в пределах погрешности измерений: для ГЦК-фазы $\delta = 3,53(2)$ мм/с, $G = 1,32(4)$ мм/с; для ГПУ-фазы $\delta = 3,49(2)$ мм/с, $G = 1,34(4)$ мм/с. Полученное совпадение указывает на близость локального окружения атомов германия в обеих фазах. Таким образом, ранее установленные различия в структурном беспорядке между кубической и гексагональной фазами, по-видимому, не затрагивают германиевые подрешётки.

Таким образом, экспериментальные свидетельства, что фазовый переход «аморфное состояние — кристалл» в плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$ сопровождается изменением координационного и валентного состояния атомов германия.

Стоит отметить, что аналогичная перестройка локального окружения атомов германия наблюдается при кристаллизации стёкол родственного состава $Ge_{1,5}Te_{8,5}$ и $Ge_{1,5}As_{0,4}Te_{8,5}$, что было впервые описано в [18]. Поликристаллические сплавы $Ge_{1,5}As_{0,4}Te_{8,5}$ и $Ge_{1,5}Te_{8,5}$ различаются только содержанием мышьяка. Однако изомерный сдвиг для зонда ^{119}Sn в $Ge_{1,5}As_{0,4}Te_{8,5}$ составляет $\sim 2,85(2)$ мм/с, что существенно меньше, чем в $Ge_{1,5}Te_{8,5}$ (рис. 3.7), и близко к значению для интерметаллического соединения $SnAs$ [69, 70]. Это указывает на возможное образование химической связи олова с мышьяком в составе сплава.

Изотоп ^{121}Sb

Полученные мёссбауэровские спектры ^{121}Sb демонстрируют сходные характеристики для всех исследованных образцов. Анализ мёссбауэровских спектров ^{121}Sb (рис. 3.8) позволяет сделать следующие выводы:

- *Характер спектров:* спектры кристаллической и аморфной плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$, а также эталонного Sb_2Te_3 , являются синглетами, спектры уширены (для аморфной фазы $G \approx 5,1$ мм/с и оно больше, чем для кристаллов).
- *Состояние сурьмы:* величины изомерных сдвигов ($\delta = 5,1 - 5,4$ мм/с) однозначно указывают на присутствие сурьмы в степени окисления +3.
- *Локальное окружение:* близость параметров спектров и их неизменность при кристаллизации свидетельствуют о том, что локальное окружение атомов сурьмы остается практически идентичным во всех исследованных материалах.

Ключевой вывод: Структурная конфигурация вокруг атомов сурьмы сохраняется в процессе фазовых превращений.

Изотоп ^{125}Te

Мёссбауэровские спектры ^{125}Te в аморфных плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_{1,5}Te_{8,5}$ демонстрируют характерные квадрупольные дублеты (рис. 3.9) со следующими параметрами:

- для $Ge_2Sb_2Te_5$: $QS = 4,42(8)$ мм/с, $\delta = 0,35(6)$ мм/с;

- для $Ge_{1,5}Te_{8,5}$: $QS = 8,41(8)$ мм/с, $\delta = 0,35(6)$ мм/с.

Значения изомерных сдвигов соответствуют соединениям двухвалентного теллура.

В результате кристаллизации двухкомпонентная плёнка распадается на Te и $GeTe$ (мёссбауэровский спектр (рис. 3.9) демонстрирует этот процесс как наложение двух компонент). Спектр трёхкомпонентной кристаллической плёнки представляет собой плохо разрешённый квадрупольный дублет с параметрами $\delta = 0,30(6)$ мм/с, $QS = 4,30(8)$ мм/с, $G = 6,52(8)$ мм/с (эти параметры типичны для соединений двухвалентного теллура).

Кристаллизация аморфной плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$, в отличие от $Ge_{1,5}Te_{8,5}$, не сопровождается фазовым разделением. При этом локальная структура вокруг атомов теллура остаётся идентичной в аморфной и кристаллической фазах.

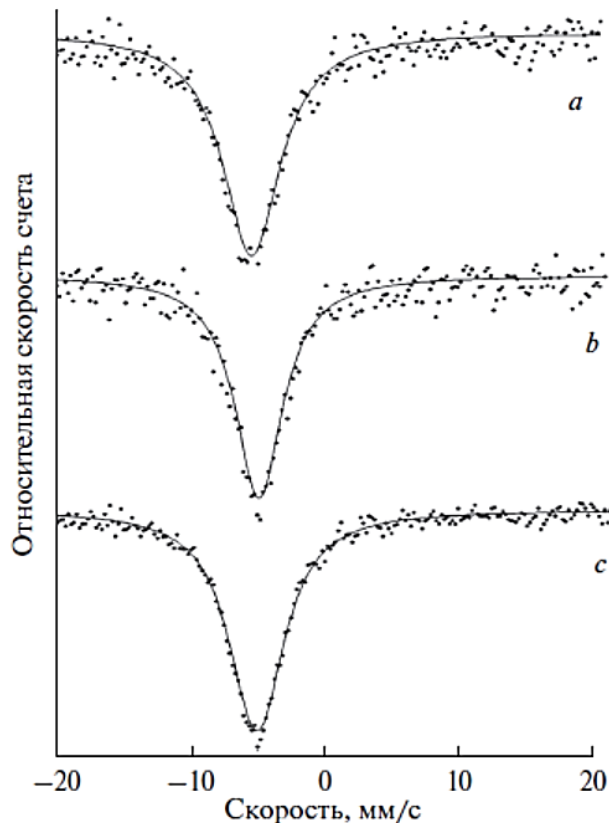


Рисунок 3.8 – Мёссбауэровские спектры ^{121}Sb плёнок (a, b) и Sb_2Te_3 (c).
a – стекло, b - поликристалл (c)

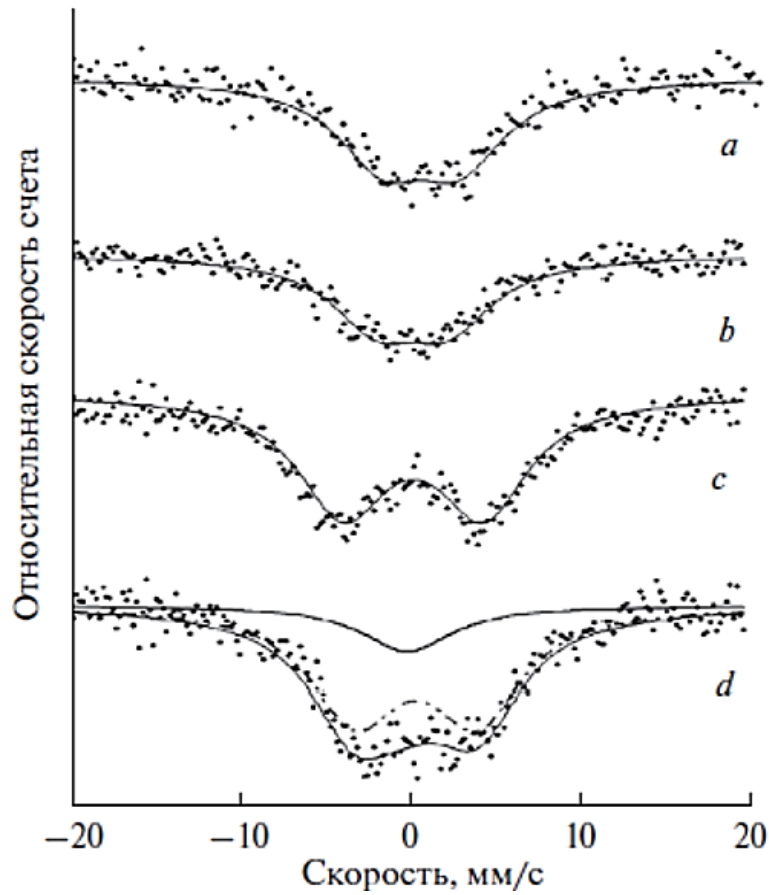


Рисунок 3.9 – Мёссбауэровские спектры ^{125}Te плёнок (a, b) и сплава $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ (c, d). a, c – аморфные образцы, b, d – поликристаллические образцы. Спектр (d) представляет собой суперпозицию синглета (фаза GeTe) и квадрупольного дублета (фаза теллура)

3.4.2 Данные эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах

^{119}Sb и ^{119m}Te

При температуре 310°C процесс диффузионного легирования аморфных плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ радиоактивными изотопами ^{119}Sb и ^{119m}Te приводит к их кристаллизации с образованием гексагональной плотноупакованной (hcp) фазы [5, 7–10]. На рис. 3.10 представлены характерные спектры примесных атомов ^{119m}Sn , которые возникают в результате последующего радиоактивного распада атомов ^{119}Sb в узлах сурьмы и ^{119m}Te в узлах теллура кристаллической решётки.

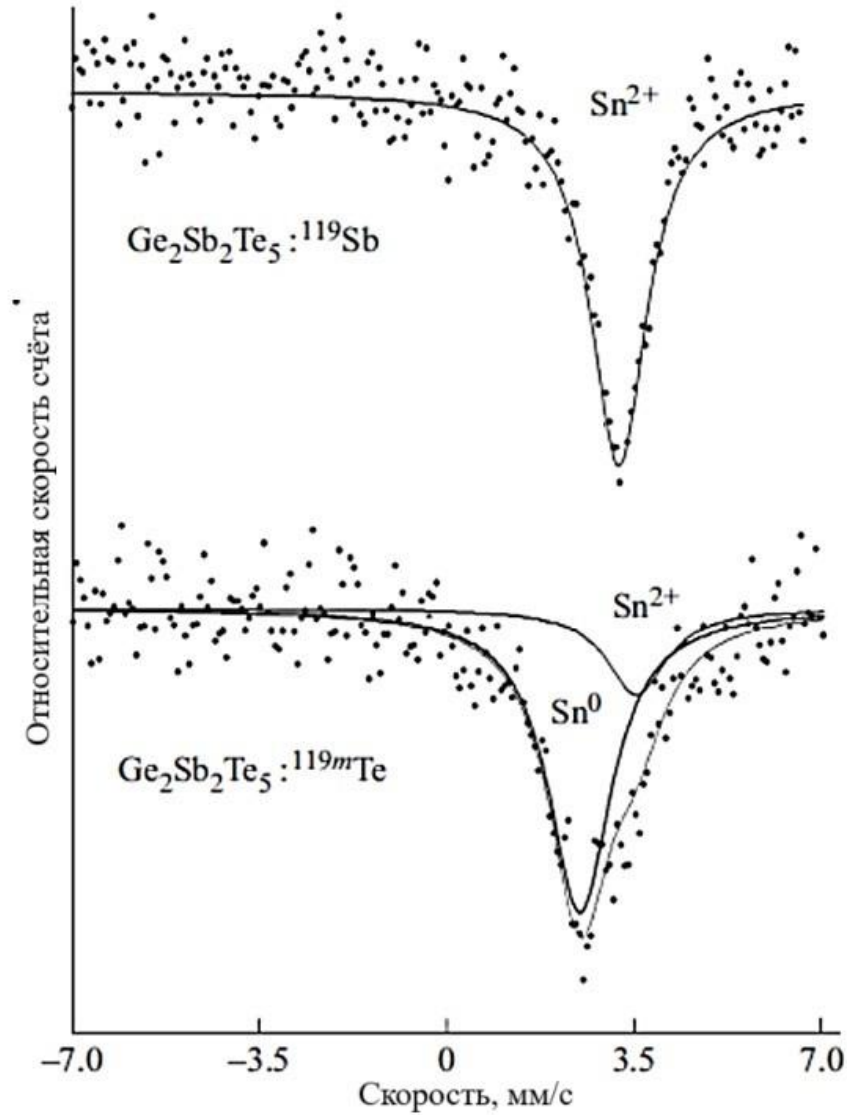


Рисунок 3.10 – Эмиссионные мёссбауэровские спектры атомов ^{119m}Sn в поликристаллической плёнке $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (hcp-фаза). Атомы ^{119m}Sn образовались при распаде изотопов ^{119}Sb (в узлах Sb) и ^{119m}Te (в узлах Te). Вертикальными метками обозначены положения, отвечающие центрам Sn^{2+} и Sn^0

Спектр атомов ^{119}Sb представляет собой одну уширенную линию с изомерным сдвигом 3,47 мм/с, что характерно для двухвалентного олова Sn^{2+} . Аналогичный спектр наблюдается у атомов ^{119m}Sn , которые образуются в результате распада ^{119}Sb в решётке Sb_2Te_3 . Это сходство указывает на то, что в

обоих случаях атомы олова находятся в окружении атомов теллура, что согласуется с гексагональной плотноупакованной (*hcp*) структурой $Ge_2Sb_2Te_5$.

Спектр атомов ^{119m}Te в данном случае является суперпозицией двух уширенных линий. Более интенсивная из них имеет изомерный сдвиг 2,42 мм/с, типичный для интерметаллических соединений олова. Эта линия соответствует нейтральным атомам $^{119m}Sn^0$, которые образуются после распада теллура в узлах его кристаллической решётки.

Слоистая гексагональная решётка $Ge_2Sb_2Te_5$ содержит теллур в трех типах окружения ($Sb-Te-Sb$, $Sb-Te-Ge$ и $Ge-Te-Te$), что создаёт неоднородность в изомерных сдвигах дочерних ядер ^{119m}Sn и приводит к уширению их спектра.

- Основная спектральная линия соответствует центрам $^{119m}Sn^0$ в теллуровой подрешётке. Такие центры можно рассматривать как антиструктурный дефект, поскольку атом олова (электронный аналог сурьмы) занимает узел, предназначенный для теллура.
- Менее интенсивная линия относится к центрам $^{119m}Sn^{2+}$. Они образуются в результате цепочки распадов $^{119m}Te \rightarrow ^{119}Sb \rightarrow ^{119m}Sn$, где энергия отдачи после первого распада выбивает атом из узла теллура в узел сурьмы или германия. Такой выброшенный атом Sb/Ge искажает окружение атома олова, вызывая дополнительное уширение спектра.

Спектры олова в обеих катионных подрешётках $Ge_2Sb_2Te_5$ очень близки, поэтому невозможно точно определить, в какую из них (или в обе) попадает дочерний атом ^{119}Sb . Если он оказывается в подрешетке сурьмы, это также представляет собой антиструктурный дефект.

Аналогичные спектры наблюдаются для соединений Sb_2Te_3 и $GeTe$, где атомы ^{119m}Sn также образуются из теллуровой подрешётки.

Важно, что во всех случаях локальное окружение ионов Sn^{2+} составляют исключительно атомы теллура.

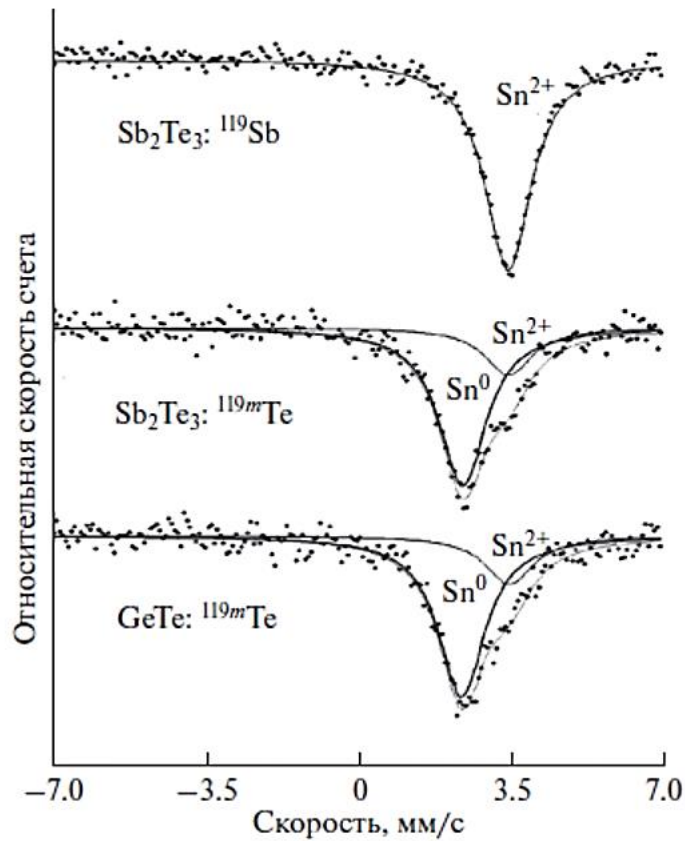


Рисунок 3.11 – Эмиссионные мёссбауэровские спектры примесных атомов ^{119m}Sn в узлах сурьмы и атомов ^{119m}Te в узлах теллура соединений Sb_2Te_3 и GeTe . Показано положение спектров Sn^{2+} и Sn^0

3.4.3 Заключение

Окружение атомов олова и германия в аморфных и кристаллических фазах соединений $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$ имеет разную симметрию: тетраэдрическую в аморфном состоянии и октаэдрическую в кристаллическом. Этот вывод согласуется с данными исследований кристаллизации аморфных плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, выполненных методом XANES [1].

Метод эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии позволил изучить примесные центры ^{119m}Sn , образующиеся после распада атомов ^{119}Sb и ^{119m}Te . В частности, для атомов ^{119m}Te были идентифицированы атомы олова, смещённые в соседние катионные подрешётки, которые могут рассматриваться как модель антиструктурных дефектов в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Сравнение локальной структуры фаз показало, что данные мёссбауэровской спектроскопии подтверждают сходство окружения атомов германия в кубической (*fcc*) и гексагональной (*hcp*) фазах $Ge_2Sb_2Te_5$. Следовательно, различия в структурном беспорядке между этими фазами, установленные в работе [2], не связаны с германиевой подрешёткой.

3.5 Данные абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}Ge [A10]

3.5.1 Введение

Литературные данные:

- *J. Tomimaga и др.* [9] (EXAFS): при аморфизации сплава *GST* лазерным излучением атом германия переходит из октаэдрической позиции в тетраэдрическую. В обеих фазах атомы *Ge* и *Sb* координированы только с атомами *Te*. Эти выводы полностью согласуются с нашими данными, с учётом того, что мы использовали примесные атомы олова, изоэлектронно замещающие германий.
- *Baker и др.* [10] (EXAFS): в аморфном *GST*, полученном напылением, наряду со связями *Ge-Te* обнаружена значительная доля связей *Ge-Ge*.
- *Caravati и Bernasconi* [11] (моделирование): в аморфном *GST*, полученном закалкой из жидкости, одна треть атомов *Ge* имеет тетраэдрическое окружение, а остальные атомы *Ge*, *Sb* и *Te* – дефектное октаэдрическое, схожее с кристаллической фазой.
- *Liu и др.* [12] (ПЭМВР и РФА): в кристаллическом *GST* обнаружено сосуществование октаэдрической и тетраэдрической координации катионов германия, причём доля тетраэдрического *Ge* составляет 0,32–0,37.
- *Stellhorn и др.* [14], применив метод молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности, установили, что в стеклообразном *GST* атомы германия

формируют тетраэдрическую сеть. Хотя часть атомов *Ge* всё же находится в дефектных октаэдрах, тетраэдрическая координация является преобладающей.

- *Hosokawa и др.* [14], используя метод аномального рассеяния рентгеновских лучей, пришли к выводу, что в аморфной фазе *GST* около половины атомов германия имеют октаэдрическое окружение, как и в кристалле. Другая же половина, обладающая тетраэдрической симметрией, по их мнению, формирует энергетический барьер между фазами, обеспечивая долговечность аморфного состояния.

Результаты, полученные в работах [10–14], не нашли подтверждения в наших исследованиях. Важно подчеркнуть, что это не означает полного отсутствия связей *Ge–Ge* или октаэдрически координированного германия в аморфной фазе. Наши выводы основаны на примесной мёссбауэровской спектроскопии, где атомы олова изоэлектронно замещают германий, и нет гарантии, что их поведение в точности идентично поведению атомов *Ge*.

Существующие противоречия как в экспериментальных данных, так и в их интерпретации, указывают на необходимость привлечения методов, обладающих повышенной чувствительностью к малым изменениям электронной структуры атомов в процессе фазового перехода.

Как показано в предыдущих разделах, мёссбауэровская спектроскопия на изотопах ^{125}Te , ^{121}Sb и ^{119}Sn доказала свою эффективность в выявлении изменений локального окружения атомов и их электронной структуры при аморфизации соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

В частности, исследования с примесным зондом ^{119}Sn позволили установить изменение симметрии локального окружения атомов германия при фазовом переходе кристалл-аморфное состояние. Однако важно отметить, что этот вывод основывался на предположении об изовалентном замещении атомов германия атомами олова в кристаллических и аморфных плёнках.

Именно поэтому проведение исследований локальной структуры окружения атомов германия в аморфных плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}Ge представляется особенно важным.

Следует, однако, учитывать, что, несмотря на принципиально более широкие возможности мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}Ge для таких исследований, количество публикаций с его использованием ограничено. Это связано с экспериментальными трудностями, в частности, со сложностями разделения сигналов от различных валентных состояний германия в рамках одного спектра.

Пионерскую калибровку изомерного сдвига для спектров ^{73}Ge выполнили *Пфайффер и Ковач*, использовавшие источник Ge^{73}As и монокристаллический поглотитель из ^{73}Ge [83].

Впоследствии Пфайффер с соавторами [84] зарегистрировали эффект Мёссбауэра для ядер ^{73}Ge , имплантированных в решётки монокристаллов *Si* и *Ge* с помощью лазерного облучения. Они обнаружили, что изомерный сдвиг для системы Si^{73}As относительно Ge^{73}As настолько значителен, что ставит под сомнение корректность их же первоначальной калибровки, представленной в [94a].

В ответ на это Сване [85] провёл расчёт электронных плотностей на ядрах германия в кристаллических решётках *Ge* и *Si*. Сопоставив эти расчёты с экспериментальными изомерными сдвигами из [84], он определил для перехода с энергией 13,3 кэВ в ^{73}Ge калибровочный коэффициент $\alpha = 0,74 \text{ мм/с} \cdot a_0^3$ (где a_0 – борковский радиус). Этот результат указывает на рекордно высокую чувствительность спектральной линии ^{73}Ge к малым изменениям в электронной структуре.

Однако в работе [85] для расчёта коэффициента α было использовано значение изомерного сдвига Si^{73}As относительно Ge^{73}As , равное – 685 мкм/с, тогда как в исходной статье [84] приведена величина с противоположным знаком. Это несоответствие послужило для нас дополнительным основанием для проведения собственного исследования локальной структуры атомов германия в аморфных плёнках сплава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. При обсуждении полученных результатов мы будем учитывать оба возможных знака изомерного сдвига.

3.5.2 Методика эксперимента

Синтез соединения $Ge_2Sb_2Te_5$ проводили из чистых элементов в вакуумированных кварцевых ампулах (остаточное давление 10^{-3} мм рт. ст.) при температуре 1050°C . Для синтеза использовали изотоп ^{73}Ge с степенью обогащения $\sim 70\%$.

Методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере азота были получены рентгеноаморфные плёнки толщиной 20 мкм. Распыление проводили на мишени из синтезированных поликристаллических образцов, осаждая материал на подложки из алюминиевой фольги.

Для получения поликристаллического состояния плёнки отжигали в интервале температур $150\text{-}200^\circ\text{C}$. Состав полученных плёнок контролировали методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Радиоактивный изотоп ^{73}As для мёссбауэровских источников получали по ядерной реакции $^{74}\text{Ge}(p,2n)^{73}\text{As}$.

Источники $Ge:^{73}\text{As}$ готовили методом диффузии ^{73}As в монокристаллическую плёнку Ge в потоке водорода при 800°C в течение 20 часов.

Мёссбауэровские спектры регистрировали на спектрометре CM 4201 TerLab при температуре 295 К.

3.5.3 Обсуждение экспериментальных результатов

Экспериментальные измерения в выбранном диапазоне скоростей позволили зарегистрировать только спектр аморфного поглотителя, который характеризуется изомерным сдвигом $-95(15)$ мкм/с относительно источника $Ge:^{73}\text{As}$ (см. рис. 3.12).

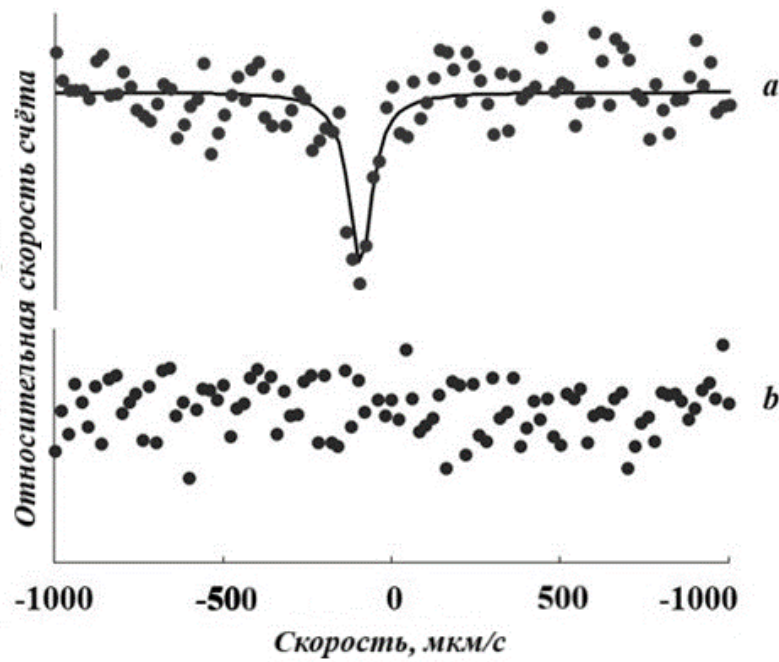


Рисунок 3.12 – Мёссбауэровские спектры ^{73}Ge аморфной (a) и поликристаллической (b) плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при 295 К с источником $\text{Ge}:^{73}\text{As}$

Таким образом, предполагаемое преимущество высокой чувствительности мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}Ge к изменениям электронной структуры материала обернулось серьёзными экспериментальными проблемами.

Корреляционные соотношения между изомерными сдвигами ^{73}Ge и ^{119}Sn

Наличие регистрируемого сигнала только от аморфного поглотителя при использовании источника $\text{Ge}:^{73}\text{As}$ указывает на схожесть электронных структур атомов ^{73}Ge в монокристаллическом германии (с тетраэдрической системой связей) и в аморфном сплаве $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Этот результат подтверждает:

- вывод о стабилизации атомов германия в тетраэдрической координации в аморфной фазе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, сделанный ранее на основе данных МС на изотопе ^{119}Sn [86];

- существенное различие ближайшего окружения и электронной структуры атомов Ge в кристаллической и аморфной фазах.

Для интерпретации результатов МС на обоих изотопах и оценки положения спектра ^{73}Ge в кристаллической фазе нами предпринята попытка установления корреляции между изомерными сдвигами ^{73}Ge и ^{119}Sn . Теоретической основой для этого послужили расчёты электронных плотностей на ядрах примесей Ge и Sn в одинаковых матрицах, демонстрирующие линейную корреляцию между этими величинами [84].

На рис. 3.13 представлены экспериментальные данные по изомерным сдвигам обоих изотопов в матрицах кремния, германия и меди. Значения для ^{73}Ge взяты из [83, 84], для ^{119}Sn - из [86]. При этом данные для ^{73}Ge в кремнии нанесены на график с учётом обоих возможных знаков изомерного сдвига. Полученные зависимости могут быть аппроксимированы двумя линейными функциями.

$$IS_{Ge} (\mu\text{m/s}) = 2309 \times IS_{Sn} (\text{mm/s}) + 43,3 \quad (1)$$

$$IS_{Ge} (\mu\text{m/s}) = -2583 \times IS_{Sn} (\text{mm/s}) - 152,4 \quad (2)$$

Корреляционные зависимости (1) и (2) дают одинаковую абсолютную величину изомерного сдвига ($\sim 3,6$ мм/с) для спектра ^{73}Ge в поликристаллической плёнке $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, но противоположные знаки:

- прямая a (соответствует уравнению 2) предполагает отрицательный знак сдвига ($IS_{Ge} = -685$ мкм/с),
- прямая b (соответствует уравнению 1) указывает на положительный знак ($IS_{Ge} = +685$ мкм/с).

Расчёт выполнен при значении изомерного сдвига ^{119}Sn для поликристаллической плёнки $IS_{Sn} = 1,5$ мм/с [86].

Таким образом, выбор между корреляциями (1) или (2) не оказывает существенного влияния на оценку положения спектра ^{73}Ge в кристаллической плёнке $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, поскольку абсолютная величина предсказанного сдвига остаётся неизменной.

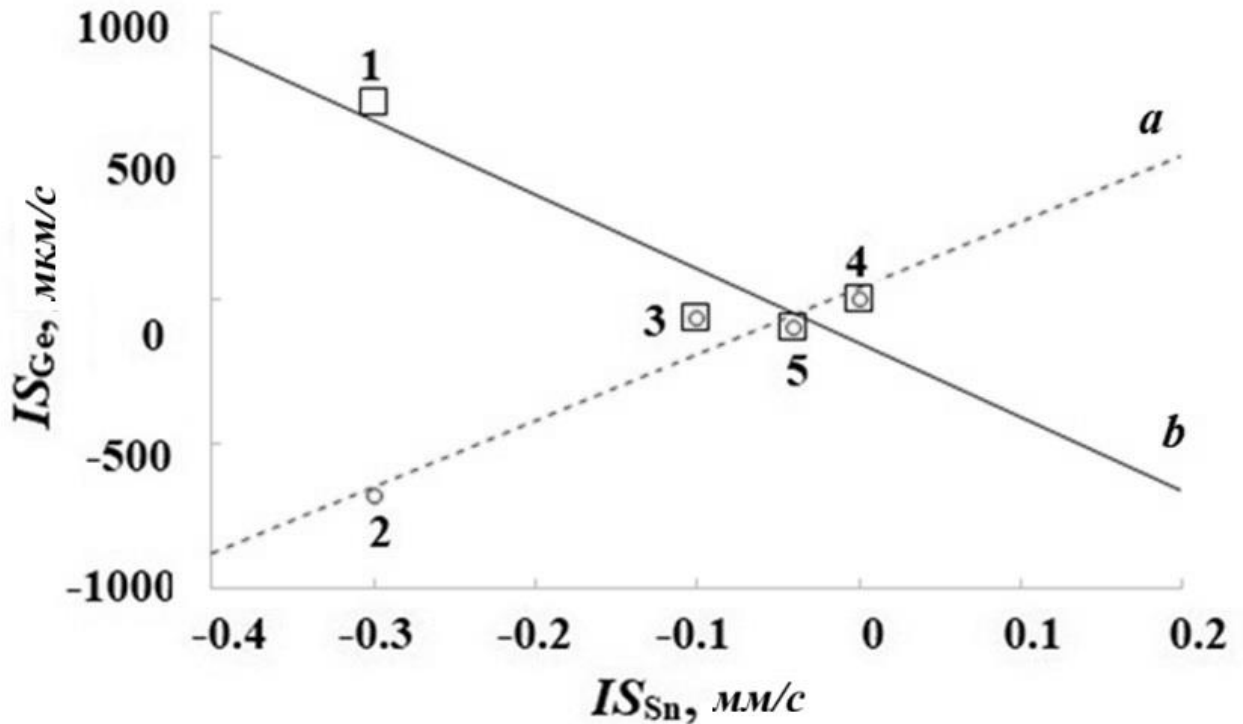


Рисунок 3.13 – Соотношения между изомерными сдвигами мёссбауэровских спектров атомов ^{119}Sn (IS_{Sn}) и ^{73}Ge (IS_{Ge}) в монокристаллических кремнии (1, 2), меди (3), германии (5) и в аморфной плёнке $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (4) для IS_{Ge} в Si равным -685 мкм/с (прямая a) и $+685$ мкм/с (прямая b). Экспериментальные данные для ^{73}Ge взяты из [83, 84] и для ^{119}Sn из [86]

Однако выбор между этими соотношениями приобретает принципиальное значение при определении ядерных характеристик изотопа ^{73}Ge . В работе [14] принято значение изомерного сдвига ^{73}Ge в кремнии равным -685 мкм/с, что соответствует соотношению (1), и получил величину относительного изменения зарядового радиуса для перехода 13,3 кэВ: $\Delta R/R = +1,7 \cdot 10^{-3}$.

Если же использовать указанное в оригинальной работе [84] значение изомерного сдвига $+685$ мкм/с, которое соответствует соотношению (2), то ситуация меняется. Отрицательный наклон прямой b на рисунке 2 однозначно указывает на противоположные знаки $\Delta R/R$ для изотопов ^{119}Sn и ^{73}Ge . В этом случае величина $\Delta R/R$ для ^{73}Ge должна быть признана отрицательной и равной $-1,9 \cdot 10^{-3}$.

Далее мы проведём сопоставление полученных нами мёссбауэровских данных о структурах кристаллического и аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с литературными данными, полученными с использованием различных экспериментальных методик. При этом

следует иметь в виду, что согласно авторам [40] кристаллизация плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$, вызванная лазером, отличается от традиционной термической кристаллизации. При нагреве плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$ от комнатной температуры до температуры $400^\circ C$ происходит превращение аморфной плёнки в *fcc*-кристаллы (метастабильная фаза), а затем *fcc*-кристаллов в гексагональные плотноупакованные *hcp*-кристаллы (стабильная фаза). При лазерном отжиге аморфной плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$ происходит только превращение аморфной фазы в *fcc*-фазу, поскольку фазовое преобразование из *fcc*-фазы в *hcp*-фазу в процесс лазерного облучения запрещено.

Атомная структура кристаллической плёнки соединения $Ge_2Sb_2Te_5$ (*GSM*) с фазовым переходом (phase-change material, *PCM*) демонстрирует не стабильную кристаллическую структуру гексагональной формы, а метастабильную структуру каменной соли с атомами *Te*, занимающими узлы на одной гранецентрированной кубической (ГЦК) подрешётке и с *Ge*, *Sb* и 20% вакансий, образующих другую ГЦК-подрешётку [38]. Полученные в работе [9] данные спектроскопии *XAFS* свидетельствуют о наличии искажений кристаллической решётки, которые проявляются в расщеплении шести связей *Ge-Te* в октаэдрических позициях на три укороченные и три удлинённые связи - аналогично структуре кристаллического *GeTe* [50]. Эти выводы полностью согласуются с нашими результатами по исследованию локальной структуры кристаллических плёнок, где германий также находится в октаэдрических позициях, окружённый атомами теллура.

Атомная структура аморфной плёнки GST была исследована методом *XAFS* авторами [9], которые обнаружили уменьшение длин ковалентных связей *Ge – Te* и *Sb – Te* по сравнению с таковыми в кристалле, а также обнаружили изменение координационного числа атомов *Ge* с шести в кристалле до четырёх в аморфной модификации. Это наблюдение в сочетании с вышеупомянутыми искажениями решётки в кристалле привело авторов [9] к модели «перевернутого зонтика» (an umbrella flip model) для описания процесса быстрого перехода атомов *Ge* из октаэдрического окружения в кристалле в тетраэдрическое окружение с углами

между химическими связями 109° в аморфной фазе. Данные результаты полностью соответствуют нашим выводам о локальной структуре аморфных плёнок - в них присутствуют четырёхкоординированные центры германия, при этом ближайшее окружение атомов германия преимущественно образовано атомами теллура.

Однако исследование авторов [10] аморфного *GST* тем же методом *XAFS* показало иную локальную структуру вокруг атомов *Ge*, предполагающую, что значительная часть «неправильных» связей *Ge – Ge* существует в дополнение к обычным связям *Ge – Te*. Кроме того, отмечалось, что локальное окружение атомов *Sb*, как правило, состоит из трех атомов *Te*, как в искажённом кристалле каменной соли.

Нами не обнаружены «неправильные» связи Ge – Ge, все атомы германия в структуре аморфного GST четырёхкоординированы.

Кроме того, моделирование молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности, выполненное *Акколой и Джонсом* [59], выявило в аморфном *GST* значительное количество четырёхчленных колец - структурных элементов, характерных для метастабильной кристаллической фазы *GST* со структурой типа каменной соли.

Схожие результаты были получены в работе *Хегедуса и Эллиотта* [60], где с помощью неэмпирического моделирования молекулярной динамики также была обнаружена высокая концентрация квадратных колец в аморфной фазе *GST*. Считалось, что эти фрагменты кристалла возникли в результате процесса быстрого фазового перехода, причём подразумевается, что модель перевёрнутого зонтика авторов [7] вряд ли правильна.

Однако, *Кохара и соавт.* [61] и *Акола и Джонс* [59], наблюдали для аморфного *GST* одиночный пик под углом, немного превышающим 90° . Исходя из этих результатов, они сделали вывод, что значительное количество фрагментов метастабильного кристалла каменной соли содержится в аморфном *GST*. Другой результат *ab initio* MD [11] также показывает, что доля тетраэдрически координированных атомов *Ge* составляет около 33%.

Для изучения локальной атомной структуры ближнего и среднего порядка в аморфном фазово-изменяемом материале *Ge-Sb-Te* (*GST*) было проведено комплексное исследование, сочетающее эксперименты по аномальному рентгеновскому рассеянию (*AXS*) с обратным Монте-Карло-моделированием [14, 62].

Результаты показали, что все атомы сурьмы и приблизительно половина атомов германия сохраняют октаэдрическое координационное окружение, аналогичное кристаллической фазе, что, вероятно, способствует быстрым фазовым превращениям. Остальная часть атомов германия демонстрирует тетраэдрическую координацию, формируя энергетический барьер между фазами и обеспечивая длительную стабильность аморфного состояния.

Также установлено, что локальное окружение атомов теллура сходно с их расположением в метастабильной кристаллической фазе со структурой каменной соли [14, 62].

Все данные, опубликованные в [9, 12, 59–62] не нашли подтверждения в наших исследованиях – в аморфных плёнках наблюдаются только центры четырёхкоординированного германия.

3.6 Заключение

Проведённые исследования методом мёссбауэровской спектроскопии позволили установить структурные изменения в аморфных плёнках *Ge₂Sb₂Te₅* (*GST*) в процессе их кристаллизации.

Данные абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии, полученные для изотопов ¹¹⁹*Sn*, ¹²¹*Sb*, ¹²⁵*Te* и ⁷³*Ge*, свидетельствуют о том, что переход сплава *Ge₂Sb₂Te₅* из аморфного в кристаллическое состояние приводит к изменению как валентного состояния, так и локального окружения атомов германия, а именно изменению двухвалентного состояния на четырёхвалентное и изменению их координации с тетраэдрической на октаэдрическую. При этом локальная структура

атомов сурьмы и теллура не претерпевает изменений, оставаясь аналогичной таковой в соединениях Sb_2Te_3 и $GeTe$ соответственно.

Эмиссионная мёссбауэровская спектроскопия на примесных атомах ^{119m}Sn , образовавшихся в результате радиоактивного распада изотопов ^{119}Sb и ^{119m}Te , позволила идентифицировать антиструктурные дефекты в кристаллических плёнках. Было установлено, что атомы олова занимают узлы, принадлежащие сурьме и теллуру. В частности, атомы Sn, унаследованные от материнских изотопов ^{119m}Te , локализуются в соседних подрешётках и могут рассматриваться как модель подобных антиструктурных дефектов.

На основании полученных данных сделан вывод, что атомы германия, а также атомы олова, замещающие германий в аморфных и поликристаллических модификациях $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_{1,5}Te_{8,5}$, характеризуются различной симметрией локального окружения – тетраэдрической в аморфной фазе и октаэдрической в кристаллической. Этот результат согласуется с данными, полученными методом XANES при исследовании кристаллизации плёнок GST [10].

Кроме того, данные мёссбауэровской спектроскопии подтвердили, что локальная структура атомов германия практически идентична в ГЦК- и ГПУ-фазах соединения $Ge_2Sb_2Te_5$. Следовательно, ранее выявленные различия в структурном беспорядке между кубической и гексагональной фазами [9] не связаны с подрешёткой германия.

В результате мёссбауэровских исследований установлено:

- *перестройка локальной структуры.*

В процессе кристаллизации аморфных плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$ происходит изменение локального окружения атомов германия с тетраэдрического на октаэдрическое. Локальная структура атомов сурьмы и теллура при этом не меняется.

- *стабильность окружения.*

Координационное окружение атомов сурьмы близко к наблюдаемому в Sb_2Te_3 , а теллура – в $GeTe$.

- *природа дефектов.*

Метод эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопе ^{119m}Sn идентифицировал наличие антиструктурных дефектов, где атомы олова занимают позиции сурьмы и теллура в кристаллической решётке. В частности, атомы олова, унаследованные от материнских изотопов ^{119m}Te , локализуются в смежных подрешётках и могут рассматриваться как модельная система антиструктурных дефектов в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Полученные результаты демонстрируют, что как атомы германия, так и атомы олова, замещающие германий в аморфных и поликристаллических модификациях $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и $\text{Ge}_{1,5}\text{Te}_{8,5}$, характеризуются различной симметрией локального окружения — тетраэдрической в аморфной фазе и октаэдрической в кристаллической. Данный вывод согласуется с результатами исследований кристаллизации аморфных плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, выполненными методом XANES [10].

Кроме того, данные мёссбауэровской спектроскопии подтвердили сходство локальной структуры атомов германия в ГЦК- и ГПУ-фазах соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, что указывает на непричастность подрешётки германия к различиям в структурном беспорядке между кубической и гексагональной фазами, установленным в работе [9].

ГЛАВА 4 ПРИРОДА ЛОКАЛЬНОГО ОКРУЖЕНИЯ АТОМОВ В АМОРФНЫХ И КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛЁНКАХ $Ge_3Sb_2Te_6$, $Ge_2Sb_2Te_5$, $GeSb_2Te_4$ И $GeSb_4Te_7$

4.1 Введение

Способность материалов с фазовым переходом кардинально менять электрофизические и оптические свойства (проводимость и отражательную способность) при переключении между аморфным и кристаллическим состояниями лежит в основе их применения в устройствах энергонезависимой памяти для хранения и кодирования информации [87]. Наибольший потенциал в этой области, особенно для перезаписываемых оптических носителей, проявляют составы, относящиеся к псевдобинарной линии $GeTe-Sb_2Te_3$ ($GeSbTe$), что обусловлено их коротким временем кристаллизации, высокой термической стабильностью и полной обратимостью фазовых превращений [88]. В то время как кристаллическая структура сплавов $GeSbTe$ ($c-GeSbTe$) к настоящему времени детально охарактеризована [89 – 94], атомная структура их аморфных аналогов ($a-GeSbTe$) продолжает активно обсуждаться в научной литературе [9, 14, 64, 95 – 97]. Наличие противоречий в трактовке экспериментальных данных, полученных методом XAFS даже для наиболее изученного состава $a-Ge_2Sb_2Te_5$ [9, 64, 95 – 97], подчеркивает актуальность использования методик, позволяющих непосредственно отслеживать перестройку локального атомного окружения в ходе аморфно-кристаллического перехода.

Эффективность мёссбауэровской спектроскопии (МС) для детектирования изменений в локальном окружении атомов и их электронной структуре в процессе аморфизации делает её ценным инструментом для исследования соединений $GeSbTe$. Классическим ограничением метода является узкий круг доступных мёссбауэровских зондов. Однако в случае сплавов $GeSbTe$ это ограничение преодолевается, поскольку все входящие в их состав элементы обладают

подходящими изотопами (^{73}Ge , ^{121}Sb , ^{125}Te), что открывает возможность для неограниченного применения абсорбционной МС к тонкоплёночным образцам. Успешность данного подхода была подтверждена в работах [16, 17], где с помощью абсорбционной и эмиссионной МС на ядрах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te исследовался переход «кристалл-аморфное состояние» в плёнках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Вместе с тем, мёссбауэровские исследования соединений GeSbTe носят фрагментарный характер. Помимо работы [99], где приведены спектры ^{121}Sb для кристаллических фаз GeSb_2Te_4 , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_4Te_7 , систематические данные отсутствуют. Имеются лишь публикации по изучению ближнего порядка в стеклообразных сплавах $\text{Ge}_x\text{Te}_{1-x}$ методами МС на изотопах ^{57}Fe , ^{119}Sn и ^{125}Te [17, 18, 20, 21, 66, 100, 101].

Целью настоящего раздела диссертационной работы является комплексное исследование природы локального атомного окружения в кристаллических и аморфных плёнках соединений $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 и GeSb_4Te_7 методом абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te .

4.2 Методика эксперимента

Синтез плёнок

Образцы рентгеноаморфных плёнок на основе системы GeSbTe ($\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7) и их аналогов, легированных оловом ^{119}Sn ($\text{Ge}_{2,95}\text{Sn}_{0,05}\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_{1,95}\text{Sn}_{0,05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_{0,95}\text{Sn}_{0,05}\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_{1,95}\text{Sn}_{0,05}\text{Sb}_4\text{Te}_7$), были получены на подложках из алюминиевой фольги методом магнетронного распыления поликристаллических мишеней в атмосфере азота. Для удобства совокупность этих материалов обозначена как $a\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$. Кристаллизация аморфных плёнок для получения $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ проводилась путём отжига при температуре 150 °С. Элементный состав всех синтезированных плёнок контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Мёссбауэровская спектроскопия

Мёссбауэровские спектры поглощения были получены на спектрометре СМ 4201 TerLab при температуре 80 К. В качестве мёссбауэровских изотопов использовались ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te с источниками γ -излучения $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$, $\text{Ca}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ и $\text{Mg}_3^{125\text{m}}\text{TeO}_6$ соответственно. Изомерные сдвиги δ приводятся относительно следующих стандартов: CaSnO_3 (для ^{119}Sn), InSb (для ^{121}Sb) и Mg_2TeO_6 (для ^{125}Te).

4.3 Экспериментальные результаты и их обсуждение [А3–А11]

4.3.1 Атомы олова (германия) в кристаллических и аморфных плёнках

Кристаллические плёнки

На рис. 4.1 и 4.2 представлены мёссбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в кристаллических и аморфных плёнках $\text{Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$. Все спектры характеризуются одиночной линией со следующими параметрами:

- *Ширина на полувысоте (G):* $\sim 1,30 - 1,36$ мм/с (при аппаратурной ширине $G_{\text{app}} = 0,79(2)$ мм/с).
- *Изомерный сдвиг (δ) для кристаллических плёнок:* $\sim 3,49 - 3,54$ мм/с.
- *Изомерный сдвиг (δ) для аморфных плёнок:* $\sim 2,03 - 2,09$ мм/с.

Анализ кристаллических (поликристаллических) плёнок

Спектры ^{119}Sn в плёнках $c\text{-GeSbTe}$ свидетельствуют о том, что атомы олова находятся в состоянии двухвалентного иона. В качестве характерного примера на рис. 4.1 приведён спектр твёрдого раствора $\text{Ge}_{0,98}\text{Sn}_{0,02}\text{Te}$ с параметрами $\delta = 3,55(1)$ мм/с и $G = 1,36(2)$ мм/с. Данные значения параметров соответствуют двухвалентному олову в шестикоординационном окружении, которое изовалентно замещает атомы германия в катионных узлах кристаллической решётки GeTe .

Соединение $GeTe$ кристаллизуется в ромбоэдрически искажённой структуре типа $NaCl$ [101], что объясняет уширение мёссбауэровского спектра в $Ge_{0,98}Sn_{0,02}Te$. Дополнительное уширение спектров в тройных соединениях $GeSbTe$ связано с наличием в их катионной подрешётке высокой концентрации стехиометрических вакансий [101].

Следует отметить, что кристаллизация аморфной плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$ при нагреве выше $150\text{ }^\circ\text{C}$ завершается формированием метастабильной кубической фазы, характеризующейся неупорядоченным распределением вакансий [89, 90]. Кристаллическая структура этой фазы представляет собой ромбоэдрическое искажение решётки типа $NaCl$ (пространственная группа $Fm\bar{3}m$). В её основе анионные узлы занимают атомы Te , а катионные — атомы Ge и Sb , при этом примерно 20% катионных позиций являются вакантными [9, 89, 90]. Важно, что структурные описания, основанные на модели ромбоэдрически искажённой решётки $NaCl$, в принципе, распространяются и на другие сплавы системы $GeSbTe$, а именно $GeSb_2Te_4$, $GeSb_4Te_7$ и $Ge_3Sb_2Te_6$ [91].

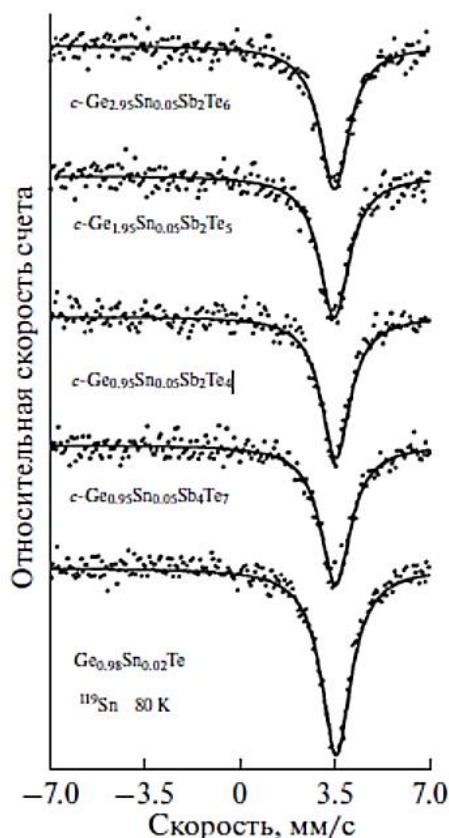


Рисунок 4.1 – Мёссбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в плёнках $c\text{-Ge}(\text{Sn})\text{Sb}$ и в соединении $Ge_{0,98}Sn_{0,02}Te$

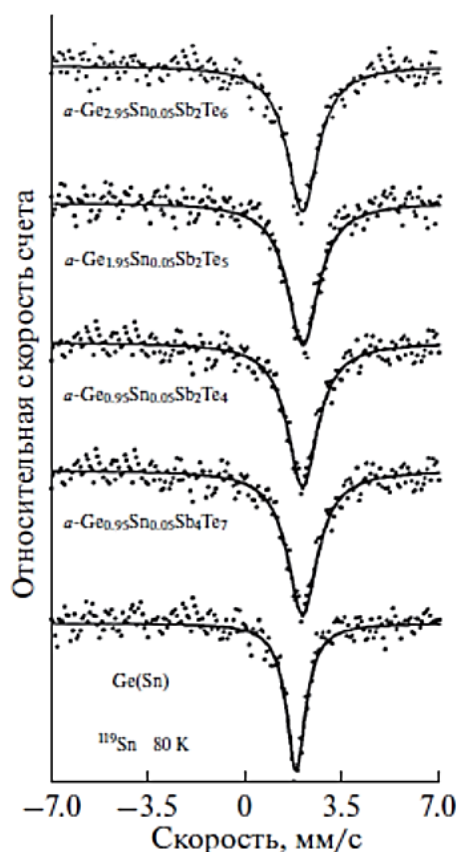


Рисунок 4.2 – Мёссбауэровские спектры примесных атомов ^{119}Sn в плёнках $\alpha\text{-Ge}(\text{Sn})\text{Sb}$ и в кристаллическом германии

Результаты мёссбауэровской спектроскопии на примесных атомах ^{119}Sn в плёнках $\alpha\text{-Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ хорошо согласуются с данными рентгеноструктурного анализа, подтверждающими формирование метастабильных вакансионно-неупорядоченных кубических фаз в этих соединениях. В кристаллической решётке, представляющей собой ромбоэдрически искажённую структуру типа NaCl , двухвалентные атомы олова Sn^{2+} (электронная конфигурация $5s^2p^x$) изовалентно замещают двухвалентный германий Ge^{2+} (электронная конфигурация $4s^2p^x$) в позициях $4b$. Ближайшее координационное окружение этих атомов образовано исключительно атомами теллура, формируя октаэдрическую шестикоординационную среду.

Указанная локальная атомная структура объясняет близость значений изомерных сдвигов δ в спектрах ^{119}Sn соединений $\alpha\text{-GeSbTe}$ к величинам, характерным для соединения SnTe ($\delta = 3,54(1)$ мм/с, $G = 0,94(2)$ мм/с), а также для твёрдого раствора ^{119}Sn в GeTe .

Что касается уширения спектральных линий в тройных соединениях $c\text{-GeSbTe}$ по сравнению с бинарным SnTe , то оно обусловлено двумя основными факторами:

- ромбоэдрическим искажением кристаллической решётки, в результате которого шесть эквивалентных связей Ge-Te в идеальном октаэдре разделяются на три более короткие и три более длинные, как в кристалле GeTe [11, 27];
- наличием высокой концентрации стехиометрических вакансий, статистически распределённых в катионной подрешётке [89–94].

Аморфные плёнки

Одной из двух ключевых задач, решаемых с помощью мёссбауэровской спектроскопии, является определение валентного состояния и локального координационного числа атомов олова (которые замещают германий) в аморфных плёнках $a\text{-GeSbTe}$.

Изомерные сдвиги δ в спектрах ^{119}Sn для аморфных плёнок $\text{Ge}(\text{Sn})\text{SbTe}$ демонстрируют значения, близкие к величинам, характерным для примесных атомов ^{119}Sn в монокристаллическом германии ($\delta = 1,79(1)$ мм/с, рис. 4.2) и для серого олова $\alpha\text{-Sn}$ ($\delta = 2,10(1)$ мм/с). Указанный диапазон изомерных сдвигов соответствует соединениям четырёхвалентного олова с тетраэдрической системой химических связей (sp^3 -гибридизация).

На этом основании можно заключить, что примесные атомы олова в матрице $a\text{-GeSbTe}$ изовалентно замещают атомы четырёхвалентного германия, которые образуют тетраэдрическую систему связей. Таким образом, локальное координационное число как атомов олова, так и германия в аморфных плёнках равно четырём.

Второй ключевой задачей, решаемой методом мёссбауэровской спектроскопии, является установление химической природы атомов, входящих в ближайшее координационное окружение германия в аморфных плёнках $a\text{-GeSbTe}$. Важно отметить, что в случае присутствия в локальном окружении атомов олова (замещающих германий) других атомов германия (то есть при образовании связей Ge-Ge) изомерный сдвиг δ в спектрах ^{119}Sn должен был бы составлять около 1,80

мм/с, что характерно для примесных атомов олова в монокристаллическом *Ge*. Однако экспериментальные значения δ для всех исследованных аморфных плёнок лежат в интервале 2,06–2,09 мм/с.

Полученные значения близки к изомерным сдвигам, наблюдаемым для примесных атомов ^{119}Sn в стеклообразном сплаве $\text{Ge}_{1,45}\text{Sn}_{0,05}\text{Te}_{8,5}$ [17, 71]. В последнем случае установлено, что атомы германия и олова находятся в четырёхвалентном состоянии, образуют тетраэдрические sp^3 -связи (координационное число равно 4) и окружены исключительно атомами теллура.

Дополнительным подтверждением этого вывода служит монотонное возрастание изомерного сдвига в спектрах ^{119}Sn для плёнок *a-Ge(Sn)SbTe* от 2,03(1) мм/с для состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_6$ (27,3 ат. % *Ge*) до 2,07(1) мм/с для состава GeSb_4Te_7 (8,3 ат. % *Ge*). Таким образом, на основании совокупности данных можно заключить, что в аморфных плёнках *a-Ge(Sn)SbTe* и *a-GeSbTe* ближайшее окружение атомов германия формируется исключительно атомами теллура.

Существуют различные модели, описывающие локальную атомную структуру аморфных плёнок на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, однако данные, полученные разными методами, часто носят противоречивый характер.

- *Модель перехода «октаэдр–тетраэдр» («перевернутого зонтика»):* авторы [9] на основе данных XAFS-спектроскопии предложили модель, согласно которой аморфизация плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ сопровождается переходом атомов германия из октаэдрических позиций (кристаллическое состояние) в тетраэдрические, формируя окружение из четырёх атомов теллура.

- *Модель с преобладанием связей Ge–Ge:* в противоположность этому, Бейкер и др. [55, 95], также используя EXAFS, пришли к выводу, что в аморфной фазе атомы германия образуют структурные фрагменты $\text{Te}_3\text{Ge–GeTe}_3$ с преимущественным образованием связей *Ge–Ge*. Наличие связей *Ge–Ge* и *Ge–Sb* (при отсутствии связей *Te–Te* и *Sb–Sb*) и четырёхкратная координация германия были также подтверждены в работе [96] методом EXAFS в сочетании с дифракционными методами.

- *Смешанная координация*: наконец, исследование [14] с применением метода аномального рассеяния рентгеновских лучей показало, что в аморфной фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ половина атомов германия сохраняет октаэдрическое окружение, как в кристаллической фазе, в то время как вторая половина имеет тетраэдрическое окружение. Предполагается, что именно последние создают энергетический барьер между фазами, обеспечивая долговременную стабильность аморфного состояния.

Полученные в данной работе результаты мёссбауэровской спектроскопии хорошо согласуются с моделью локального атомного окружения германия в аморфном соединении $Ge_2Sb_2Te_5$, предложенной в работе [9], и позволяют экстраполировать данную модель на другие соединения системы $a-GeSbTe$. Согласно нашим данным, атомы четырёхвалентного олова (замещающие германий) формируют в аморфной матрице систему тетраэдрических химических связей, а их ближайшее координационное окружение преимущественно образовано атомами теллура.

Кроме того, наши данные подтверждают вывод авторов работы [96] о четырёхкратной координации атомов германия в аморфных соединениях $Ge_2Sb_2Te_5$ и $GeSb_2Te_4$. При этом мы уточняем, что данное структурное положение справедливо для всех исследованных аморфных плёнок $a-GeSbTe$.

Наблюдаемое уширение мёссбауэровских спектров примесных атомов ^{119}Sn в плёнках $a-GeSbTe$ по сравнению с аппаратурной шириной линии может быть объяснено двумя основными причинами.

1. Уширение за счёт квадрупольного расщепления

Первой возможной причиной является искажение локального окружения атомов олова/германия, а именно — отклонение валентных углов связей $Sn-Te$ ($Ge-Te$) от идеальной тетраэдрической конфигурации. Обработка спектров в предположении наличия малого неразрешенного квадрупольного расщепления ($QS < 1,5 \cdot G_{app}$, где $G_{app} = 0,79(2)$ мм/с) показывает, что его величина может достигать $QS = 0,55(4)$ мм/с. Такое значение QS указывает на искажение валентных углов примерно до 20° относительно идеального тетраэдрического угла ($109^\circ 28'$).

2. Уширение за счёт неоднородного изомерного сдвига

Альтернативное объяснение связано с флуктуациями межатомных расстояний $Sn-Te$ ($Ge-Te$) при сохранении общей тетраэдрической геометрии связей. Если предположить, что распределение величин изомерного сдвига подчиняется гауссову закону, то форма спектра может быть описана следующей формулой:

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

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

Тогда форма мёссбауэровского спектра может быть рассчитана согласно выражению:

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

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

Для согласования ширины расчётных и экспериментальных спектров аморфных плёнок $a-GeSnSbTe$ необходимо задать значение σ в интервале 0,20 – 0,17 мм/с. На основе известной зависимости изомерного сдвига δ в мёссбауэровских спектрах ^{119}Sn от заселённостей $5s$ - и $5p$ -орбиталей олова (n_s и n_p соответственно) [50] и в предположении sp^3 -гибридизации химических связей олова в стёклах было установлено, что экспериментальное значение σ соответствует вариациям электронной конфигурации от $5s^{0,92}p^{2,76}$ до $5s^{1,15}p^{3,45}$. Погрешности определения n_s и n_p , обусловленные погрешностью в определении δ , составляют $\pm 0,01$ и $\pm 0,04$ соответственно.

Наиболее вероятной является конфигурация $5s^{1,01}p^{3,03}$, которая соответствует атому олова, находящемуся в тетраэдрическом окружении четырёх атомов теллура на равных расстояниях и имеющему эффективный заряд, близкий к нулю.

Крайние электронные конфигурации $5s^{0,92}p^{2,76}$ и $5s^{1,15}p^{5,45}$ соответствуют атомам олова, также связанным с четырьмя атомами теллура, но с частично ионным характером связи (эффективные заряды олова составляют $+0,32e$ и $-0,60e$ соответственно).

Поскольку в реальной системе реализуются оба механизма уширения мёссбауэровского спектра, это приводит к появлению в спектре компонент с изомерным сдвигом, соответствующим аномальной электронной конфигурации $5s^{1,15}p^{3,45}$.

4.3.2. Атомы сурьмы в аморфных и кристаллических плёнках

Мёссбауэровские спектры ^{121}Sb для кристаллических и для аморфных плёнок $GeSbTe$, а также для соединения $GeSb_2Te_3$ (рис. 4.3, 4.4), представляют собой уширенные одиночные линии.

Ширина этих линий составляет $G \sim 5,4-5,7$ мм/с (при аппаратурной ширине $G_{app} = 2,35(6)$ мм/с для изотопа ^{121}Sb), а значения изомерных сдвигов ($\delta \sim 5,1-5,5$ мм/с) соответствуют диапазону, характерному для трёхвалентных соединений сурьмы.

Это свидетельствует о том, что локальное окружение атомов сурьмы во всех исследованных плёнках аналогично их окружению в соединении Sb_2Te_3 .

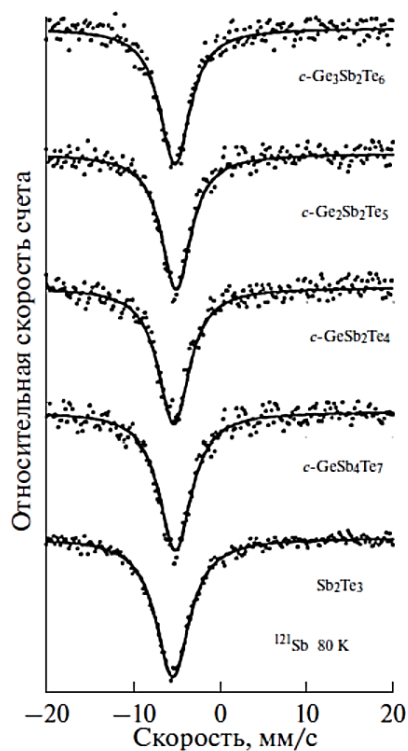


Рисунок 4.3 – Абсорбционные мёссбауэровские спектры ^{121}Sb кристаллических плёнок $c\text{-GeSbTe}$ и кристаллического соединения Sb_2Te_3

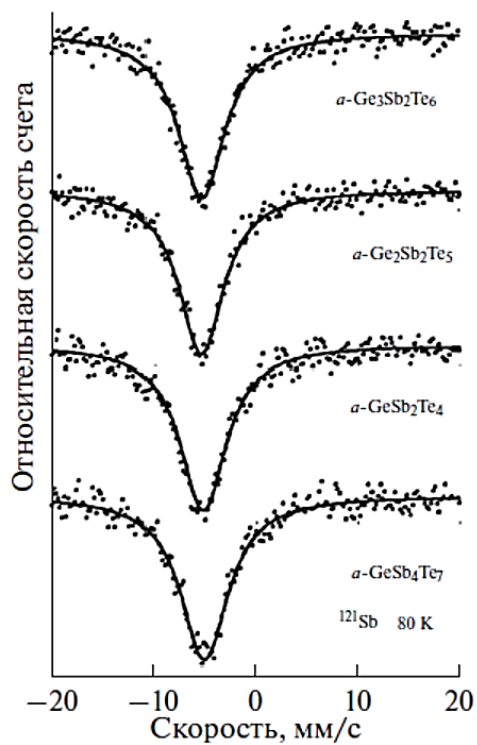


Рисунок 4.4 – Абсорбционные мёссбауэровские спектры ^{121}Sb аморфных плёнок $a\text{-GeSbTe}$

В кристаллической структуре Sb_2Te_3 атомы трёхвалентной сурьмы занимают два типа искажённых октаэдрических позиций, образуя локальное окружение, состоящее исключительно из атомов двухвалентного теллура. Полученные данные согласуются с выводами работ [9, 14] о неизменности локальной структуры атомов сурьмы при кристаллизации аморфной плёнки $Ge_2Sb_2Te_5$, с дополнительным уточнением, что это положение распространяется на все исследованные сплавы системы $GeSbTe$.

4.3.3 Атомы теллура в аморфных и кристаллических плёнках

Мёссбауэровские спектры ^{125}Te , полученные для кристаллических и аморфных плёнок $GeSbTe$ (рис. 4.5, 4.6), представляют собой уширенные одиночные линии со следующими параметрами: ширина линии $G \sim 6,90$ мм/с (при аппаратурной ширине $G_{app} = 6,00(8)$ мм/с для изотопа ^{125}Te) и изомерный сдвиг $\delta \sim 1,32-1,39$ мм/с. Данные параметры близки к характеристикам спектров ^{125}Te эталонных соединений двухвалентного теллура - $GeTe$ и Sb_2Te_3 .

Мёссбауэровские спектры ^{125}Te , полученные для кристаллических и аморфных плёнок $GeSbTe$ (рис. 4.5, 4.6), представляют собой уширенные одиночные линии со следующими параметрами: ширина линии $G \sim 6,90$ мм/с (при аппаратурной ширине $G_{app} = 6,00(8)$ мм/с для изотопа ^{125}Te) и изомерный сдвиг $\delta \sim 1,32-1,39$ мм/с. Данные параметры близки к характеристикам спектров ^{125}Te эталонных соединений двухвалентного теллура - $GeTe$ и Sb_2Te_3 .

На рис. 4.5 и 4.6 показано разложение экспериментальных спектров на две синглетные компоненты с параметрами, соответствующими:

- соединению $GeTe$ ($\delta = 1,23$ мм/с, $G = 6,90$ мм/с);
- соединению Sb_2Te_3 ($\delta = 1,38$ мм/с, $G = 6,90$ мм/с).

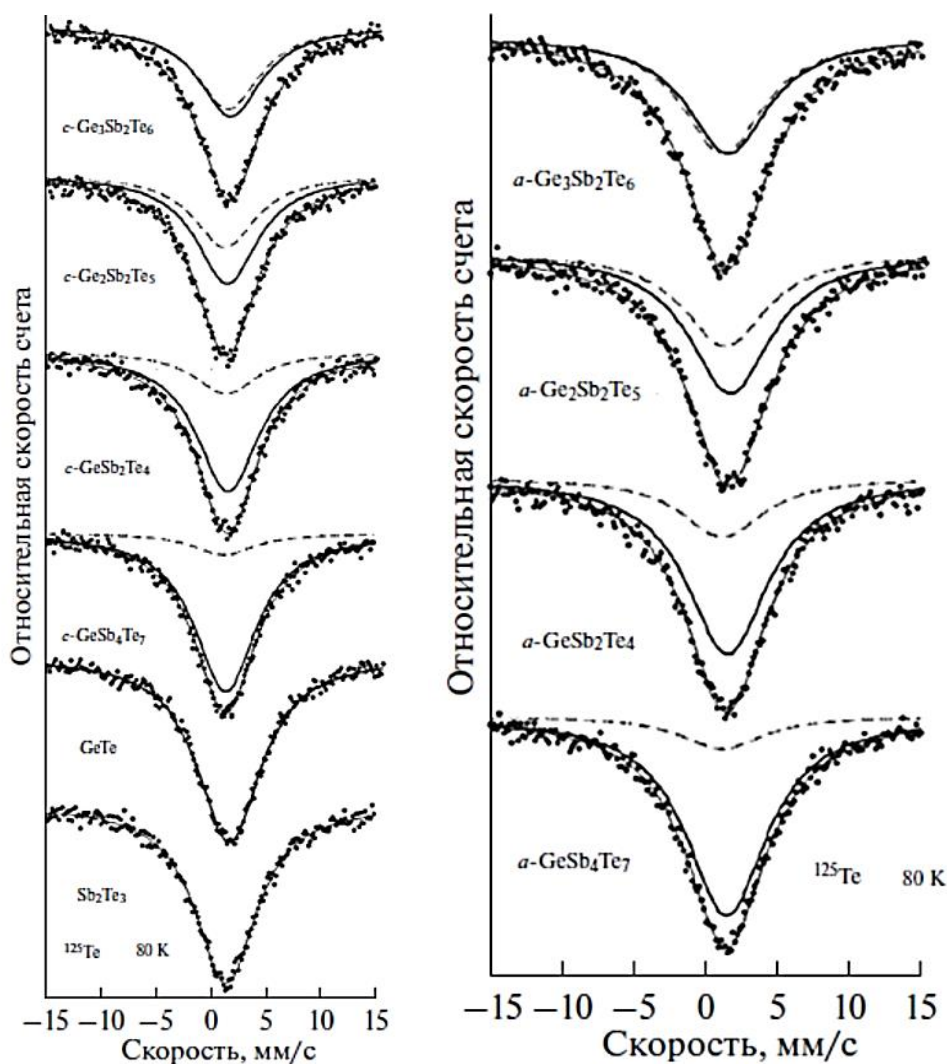


Рисунок 4.5 (слева) – Абсорбционные мёссбауэровские спектры ^{125}Te кристаллических плёнок $c\text{-GeSbTe}$ и кристаллических соединений GeTe и Sb_2Te_3 . Показано разложение экспериментальных спектров $c\text{-GeSbTe}$ на два синглета, отвечающих соединениям GeTe и Sb_2Te_3

Рисунок 4.6 (справа) – Абсорбционные мёссбауэровские спектры ^{125}Te аморфных плёнок $a\text{-GeSbTe}$. Показано разложение экспериментальных спектров на два синглета, отвечающих соединениям GeTe и Sb_2Te_3 .

Согласование параметров расчётных и экспериментальных спектров позволяет заключить, что локальное атомное окружение теллура в исследованных плёнках соответствует структурным элементам соединений GeTe и Sb_2Te_3 . В случае GeTe это проявляется в наличии ромбоэдрически искажённой решётки типа NaCl , где двухвалентные шестикоординированные атомы теллура окружены атомами

германия [101]. Для Sb_2Te_3 характерна слоистая структура (порядок слоёв: $Te-Sb-Te-Sb-Te$) с разной координацией атомов теллура: трёхкоординационной в пограничных слоях и шестикоординационной - во внутренних слоях [00].

4.4. Заключение

Метод мёссбауэровской спектроскопии с использованием изотопов ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te позволил охарактеризовать локальное атомное окружение в аморфных и кристаллических плёнках системы $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)$ (где $x = 0,5, 1, 2, 3$). Установлено, что в аморфных плёнках примесные атомы олова изовалентно замещают четырёхвалентные атомы германия, которые образуют тетраэдрическую систему химических связей с координационным числом 4. Ближайшее окружение атомов германия в аморфной фазе преимущественно образовано атомами теллура.

Наблюдаемое уширение мёссбауэровских спектров обусловлено двумя основными факторами:

1. искажениями валентных углов в окружении атомов германия (олова), приводящими к неразрешённому квадрупольному расщеплению;
2. флуктуациями межатомных расстояний в тетраэдрической системе связей, вызывающими неоднородность изомерного сдвига.

Для кристаллических плёнок данные МС на изотопе ^{119}Sn согласуются с результатами рентгеноструктурного анализа: двухвалентное олово изовалентно замещает германий в ромбоэдрически искажённой решётке типа $NaCl$. Уширение спектров в тройных соединениях $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)$ объясняется как искажением кристаллической решётки, так и наличием значительной концентрации стехиометрических вакансий в катионной подрешётке.

На основании проведённых исследований сделан вывод о сходстве локальной атомной структуры вокруг атомов сурьмы и теллура в аморфных и кристаллических плёнках системы $(GeTe)_x(Sb_2Te_3)$.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Методы абсорбционной и эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах ^{121}Sb , ^{125}Te , ^{73}Ge и ^{119}Sn были применены для исследования локального окружения атомов сурьмы, теллура, германия и примесных атомов олова в кристаллических и аморфных плёнках соединений GeSbTe (GeSbTe ($\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$).

В результате получены следующие выводы:

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 четырехкоординированные атомы германия, которые координированы только атомами теллура.

4. Поведение примесных атомов олова в кристаллической фазе $Ge_2Sb_2Te_5$ (согласно мёссбауэровским спектрам ^{119}Sn). В кристаллических плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$ и поликристаллическом сплаве $Ge_{1,5}Te_{8,5}$ 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 $Ge_2Sb_2Te_5$ 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 $Ge_2Sb_2Te_5$. Невозможность регистрации спектра кристаллической плёнки объясняется высокой чувствительностью изомерного сдвига на изотопе ^{73}Ge к изменениям электронной структуры.
6. Идентификация радиационных дефектов в плёнках $Ge_2Sb_2Te_5$. Методом эмиссионной мёссбауэровской спектроскопии идентифицированы валентные состояния примесных центров ^{119m}Sn , образующихся при распаде атомов ^{119}Sb и ^{119m}Te в узлах решётки $Ge_2Sb_2Te_5$. Эти центры могут служить моделью антиструктурных дефектов в соединениях $GeSbTe$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ioffe A.F., Regel A.R. Non-crystalline, amorphous and liquid electronic semiconductors // Progress in semiconductors. – 1960. – Vol. 4. – p. 239.
2. Коломиец Б.Т., Горюнова Н.А. *Свойства и структура тройных полупроводниковых систем* // Журнал технической физики. – 1955. – Т. 25. – С. 984.
3. Ovshinsky S. R. Reversible Electrical Switching Phenomena in Disordered Structures / S. R. Ovshinsky // Phys. Rev. Lett. – 1968. – Vol. 21. – p. 1450
4. Yamada N. High Speed Overwritable Phase Change Optical Disk Material / N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, K. Nishiuchi, K. Nagata, M. Takao // Jpn. J. Appl. Phys. – 1987. – Vol. 26. – p. 61.
5. Da Silva J.LF. Insights into the structure of the stable and metastable (GeTe)_m(Sb₂Te₃)_n compounds / J.LF. Da Silva, A. Walsh, H. Lee // Phys. Rev. – 2008. – Vol. B 78. – p. 224111.
6. Deringer V. L. Bonding nature of local structural motifs in amorphous GeTe / V. L. Deringer, W. Zhang, M. Lumeij, S. Maintz, M. Wuttig, R. Mazzarello, R. Dronskowski // Angew. Chem. Int. – 2014. – Ed. 53. – p. 10817-10820.
7. Zhou X. L. Carbon-doped Ge₂Sb₂Te₅ phase change material: a candidate for high-density phase change memory application / X. L. Zhou, LC. Wu, Z. T. Song, F. Rao, M. Zhu, C Peng, D. N. Yao, S. N. Song, B. Liu, S. L. Feng // Appl. Phys. Lett. – 2012. – Vol. 101. – p. 142104.
8. Zhang W. Role of vacancies in metal-insulator transitions of crystalline phase-change materials / W. Zhang, A. Thiess, P. Zalden, R. Zeller, P. H. Dederichs, J.-Y. Raty, M. Wuttig, S. Iugel, R. Mazzarello // Nat. Mater. – 2012. – Vol. 11. – p. 952-956.
9. 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.

10. 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.
11. 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.
12. 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.
13. 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.
14. 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.
15. Серёгин П. П. Влияние перехода кристалл—стекло на локальное окружение атомов теллура в As_2Te_3 и $\text{As}_2\text{Te}_3 \cdot \text{As}_2\text{Se}_3$ / П. П. Серёгин, Л.Н. Васильев // *ФТТ*. – 1971. – т. 13. – № 9. – с. 2699-2701; Серёгин П. П. Исследование методом Мессбауэра на ядрах ^{125}Te , ^{127}I и ^{129}I ($^{129\text{m}}\text{Te}$) влияния перехода кристалл-стекло на локальную структуру полупроводников / П. П. Серёгин, Ю.В. Крыльников, Ф. С. Насрединов, Л. Н. Васильев, М.А. Сагатов, Э. Ю. Тураев // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 1974. – т. 20. – с. 132-134.
16. Серёгин П.П. Переход кристалл-стекло и его влияние на локальную структуру полупроводниковых соединений / П. П. Серёгин, М. А. Сагатов, Ф. С. Насрединов, Ю. В. Крыльников, А. К. Камолов, Л. Н. Васильев // *Физика твердого тела*. – 1974. – Т. 16. – № 8. – С. 2441-2443.
17. Seregin P. P. The influence of the crystal-to-glass transition on the local structure of semiconductors / P. P. Seregin, V. P. Sivkov, F. S. Nasredinov, L. N. Vasilev, Y. V.

- Krylnikov, Y. P. Kostikov // *Physica Status Solidi. A: Applications and Materials Science*. – 1977. – Vol. 39, No. 2. – p. 437-444.
18. Серегин П.П. Структура ближнего порядка стеклообразных и кристаллических сплавов кремний-теллур и германий-теллур, изученная методами ЯГР и электронной спектроскопии / П. П. Серегин, Э. Ю. Тураев, А. А. Андреев, Б. Т. Мелех // *Физика и химия стекла*. – 1979. – Т. 5. – № 6. – С. 659-662.
 19. Seregin P. P. A study of local structure of chalcogenide vitreous semiconductors and of state of impurity atoms in them by means of Mössbauer and electron spectroscopies / P. P. Seregin, A. R. Regel, A. A. Andreev, F. S. Nasredinov // *Physica Status Solidi. A: Applications and Materials Science*. – 1982. – Vol. 74. – p. 373-394.
 20. Бордовский Г. А. Влияние аморфизации на локальное окружение атомов в халькогенидах мышьяка *Физика и химия стекла* / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, П. П. Серегин // *Физика и химия стекла*. – 2008. – Т. 34. – № 5. – С. 706-711.
 21. Бордовский Г.А. Локальная структура стеклообразных сплавов германий-сера, германий-селен и германий-теллур / Г. А. Бордовский, Е. И. Теруков, Н. И. Анисимова, А. В. Марченко, П. П. Серегин // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43. – № 9. – С. 1232-1236.
 22. Бордовский Г.А. Исследование влияния аморфизации на локальную структуру халькогенидов мышьяка / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, П. П. Серегин, Е. И. Теруков // *Физика и техника полупроводников*. – 2009. – Т. 43. – № 1. – С. 7-10.
 23. Марченко А. В. Антиструктурные дефекты в полупроводниковых стеклах Ge–Te и Ge–As–Te / А.В. Марченко, П.П. Серегин, Теруков, К.Б. Шахович // *Физика и техника полупроводников*. – 2019. – Т. 53. – Вып. 5. – С. 718–723.
 24. Бордовский Г. А. Антиструктурные дефекты в стеклообразных сплавах Ge–Te, As–Te и Ge–As–Te / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, Ф. С. Насрединов, Е. А. Карулина, П. П. Серегин, К. Б. Шахович // *Физика и химия стекла*. – 2019. – Т. 45. – № 4. – с. 326–336.

25. Серегин П.П. Исследование методом Мессбауэра влияния перехода стекло-кристалл на локальное окружение примесных атомов ^{119}Sn в As_2Te_3 и As_2Se_3 / П. П. Серегин, Л. Н. Васильев // Физика твердого тела. – 1972. – Т. 14. – № 5. – С. 1540-1542.
26. Сагатов М.А. Перезарядка примесных атомов олова в селениде мышьяка при переходе кристалл-стекло / М. А. Сагатов, Б. И. Болтакс, Л. Н. Васильев, П. П. Серегин // Физика твердого тела. – 1974. – Т. 16. – № 2. – С. 462-465.
27. Seregin P.P. The influence of the crystal-glass transition on the state of impurity tin atoms in chalcogenide semiconductors / P. P. Seregin, M. A. Sagatov, T. F. Mazets, L. N. Vasilev // Physica Status Solidi. A: Applications and Materials Science. – 1975. – Vol. 28. – No. 1. – p. 127-132.
28. Серегина Л.Н. Исследование локальной структуры стекол в системах кремний-теллур, германий-теллур и германий-теллур-мышьяк с помощью мессбауэровской спектроскопии на примесных атомах олова / Л. Н. Серегина, Ф. С. Насрединов, Б. Т. Мелех, З. В. Маслова, Э. Ю. Тураев, П. П. Серегин // Физика и химия стекла. – 1977. – Т. 3. – № 4. – С. 328-333.
29. Регель А.Р. Мессбауэровские исследования примесных атомов в полупроводниках (Обзор) / А. Р. Регель, П. П. Серегин // Физика и техника полупроводников. – 1984. – Т. 18. – № 7. – С. 1153-1172.
30. Бордовский Г.А. Примесные центры олова в стеклообразных халькогенидах германия / Г. А. Бордовский, П. В. Гладких, М. Ю. Кожокар, А. В. Марченко, П. П. Серегин, Е. И. Теруков // Физика и техника полупроводников. – 2011. – Т. 45. – № 10. – С. 1399-1404.
31. Бордовский Г.А. U-центры олова, образующиеся в результате ядерных превращений в стеклообразных сульфидах и селенидах мышьяка / Г. А. Бордовский, М. Ю. Кожокар, А. В. Марченко, А. С. Налетко, П. П. Серегин // Физика твердого тела. – 2012. – Т. 54. – № 7. – С. 1276-1280.
32. Бордовский Г.А. Состояние примесных атомов олова в стеклообразных халькогенидах германия / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, Н. И. Анисимова,

- М. Ю. Кожокаръ, П. П. Серегин // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39. – № 1. – С. 64-75.
33. Вайполин А.А. О структуре стеклообразных халькогенидов мышьяка / А.А. Вайполин, Е.А. Порай-Кошиц // Физика твердого тела. – 1960. – Т. 2. – № 7. – С. 1656-1665
34. Регель А. Р. Строение и физические свойства вещества в жидком состоянии / А. Р. Регель // Изд. КГУ. – Киев, 1954. – С. 117.
35. Kim H. J. PCM-net: a refractive index database of chalcogenide phase change materials for tunable nanophotonic device modelling / H. J. Kim, J-w. Sohn, N. Hong, C. Williams, W. Humphreys // J. of Phys.: Photonics. – 2021. – vol. 3. – No. 2. – p. 024008.
36. Singh P. Reduction of Rocksalt Phase in Ag-Doped $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: A Potential Material for Reversible Near-Infrared Window / P. Singh, A. Singh, J. Sharma, A. Kumar, M. Mishra, G. Gupta, A. Thakur // Phys. Rev. Appl. – 2018. – vol. 10. – p. 054070.
37. Singh P. Structural and optical properties of Ge-Sb-S based phase change materials / P. Singh, A. Singh, A. Thakur // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2019. – vol. 30. – p. 3604–3610.
38. Yamada N. Structure of laser-crystallized $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2+x}\text{Te}_5$ sputtered thin films for use in optical memory / N. Yamada, T. Matsunaga // Journal of Applied Physics. – 2000. – vol. 88 (12). – p. 7020-7028.
39. Matsunaga T. Structures of stable and metastable $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, an intermetallic compound in $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary systems / T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Kubota Acta Crystallographica Section B: Structural Science. – 2004. – vol. 60. – No. 6. – p. 685-691.
40. Noboru Y. Rapid-phase transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory / Y. Noboru, O. Eiji, N. Kenichi, A. Nobuo A, Masatoshi T. // J. Appl. Phys. – 1991. – vol. 69. – p. 2849–2856.
41. Kolobov A. V. Nanometer-scale mechanism of phase-change in Ge-Sb-Te alloys probed by XAFS / A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, T. Uruga, J. Haines //

- Proceedings of the International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage. – 2005. – p. 23811.
42. Kolobov A.V. Nanometer-scale mechanism of phase-change optical recording as revealed by XAFS / A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, T. Uruga // Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms. – 2006. – vol. 246. – No. 1. – p. 69-74.
43. Kolobov, A.V., Fons, P., Tominaga, J., Uruga, T. Why DVDs work the way they do: The nanometer-scale mechanism of phase change in Ge-Sb-Te alloys // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – vol. 352. – No. 9-20. – p. 1612-1615.
44. Kolobov A.V. A possible mechanism of ultrafast amorphization in phase-change memory alloys: an ion slingshot from the crystalline to amorphous position / A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. S. Mishchenko, S. M. Yakubenya // Journal of physics: Condensed matter. – 2007. – vol. 19. – No. 45. – p. 455209.
45. Kolobov A. V. Liquid $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ studied by extended x-ray absorption / A. V. Kolobov, P. Fons, M. Krbal, R. E. Simpson, S. Hosokawa, T. Uruga, H. Tanida, J. Tominaga // Applied Physics Letters. – 2009. – vol. 95. – No. 24. – p. 241902
46. Kolobov, A.V., Fons, P., Tominaga, J. Local structure of amorphous Ge-Sb-Te alloys: Ge umbrella flip vs. DFT simulations / Physica. Status Solidi (B) Basic Research. – 2009. – vol. 246. – No. 8. – p. 1826-1830.
47. Petrov I. I. Electronographic determination of the structures of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_4Te_7 / I. I. Petrov, R. M. Imamov, Z. G. Pinsker // Sov. Phys. Crystallogr. – 1968. – vol. 13. – p. 339–344.
48. Nonaka T. Crystal structure of GeTe and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ meta-stable phase / T. Nonaka, G. Ohbayashi, Y. Toriumi, Y. Mori, H. Hashimoto // Thin Solid Films. – 2000. – vol. 370. – p. 258–261.
49. Sun X. Crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films by nano- and femtosecond single laser pulse irradiation / X. Sun, M. Ehrhardt, A. Lotnyk, P. Lorenz, E. Thelander, J. W. Gerlach, T. Smausz, U. Decker, B. Rauschenbach // Scientific Reports. – 2016. – vol. 6. – p. 28246.

50. Chattopadhyay T. Neutron diffraction study on the structural phase transition in GeTe / T. Chattopadhyay, J. X. Boucherle, H. G. von Schnering // Journal of Physics C: Solid State Physics. – 1987. – Vol. 20. – No. 10. – p. 1431-1440.
51. Njoroge W. Density changes upon crystallization of $\text{Ge}_2\text{Sb}_{2.04}\text{Te}_{4.74}$ films / W. Njoroge, H.-W. Wöltgens, M. Wuttig // Journal of Vacuum Science & Technology: A Vacuum Surfaces and Films. – 2002. – vol. 20. – p. 230-233.
52. Kim E. T. Investigation of the structural transformation behavior of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films using high resolution electron microscopy / E. T. Kim, J. Y. Lee, Y. T. Kim // Appl. Phys. Lett. – 2007. – vol. 91. – p. 101909.
53. Hosokawa S. Existence of tetrahedral site symmetry about Ge atoms in a single-crystal film of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ found by x-ray fluorescence holography / S. Hosokawa, T. Ozaki, K. Hayashi, N. Happo. M. Fujiwara, K. Horii, P. Fons, A.V. Kolobov, J. Tominaga // Applied Physics Letters. – 2007. – vol. 90. – p. 131913.
54. Paesler M.A. EXAFS study of local order in the amorphous chalcogenide semiconductor $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / M. A. Paesler, D. A. Sun, G. Lucovsky, A. E. Edwards, P. C. Taylor // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. – 2006. – vol. 8. – No. 6. – p. 2039-2043.
55. Baker D.A. XAFS study of amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / D. A. Baker, M. A. Paesler, G. Lucovsky, P. C. Taylor // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2006. – vol. 352. No. 9-20. – p. 1621-1623.
56. Paesler M. A. EXAFS study of local order in the amorphous chalcogenide semiconductor $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / M. A. Paesler, D. A. Baker, G. Lucovsky, A. E. Edwards, P.C. Taylor // Journal of Physics and Chemistry of Solids. – 2007. – vol. 68. – No. 5-6. – p. 873-877.
57. Bobela D. C. Nuclear Magnetic Resonance Studies of Tellurium and Antimony Bonding in Crystal Sb_2Te_3 , GeTe, and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / David C. Bobela, P. Craig Taylor // Japanese Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 47. – No. 10. – p. 8162–8165.
58. Bobela D. C. Tellurium bonding in amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$: A ^{125}Te NMR investigation / David C. Bobela, P. Craig Taylor // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2008. – vol. 354. – p. 2665–2668.

59. Akola J. Structural phase transitions on the nanoscale: The crucial pattern in the phase-change materials $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeTe / J. Akola, R. O. Jones // *Phys. Rev.* – 2007. – vol. B 76. – p. 235201.
60. Hegedüs J. Microscopic origin of the fast crystallization ability of Ge-Sb-Te phase-change memory materials / J. Hegedüs, S. R. Elliott // *Nat. Mater.* – 2008. – vol. 7. – p. 399.
61. Kohara S. Structural basis for the fast phase change of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: Ring statistics analogy between the crystal and amorphous states / S. Kohara, K. Shel, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, K. Suzuya, H. Tanaka, T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Tanaka, H. Suematsu, M. Takata // *Appl. Phys. Lett.* – 2006. – vol. 89. – p. 201910.
62. Hosokawa S. Key experimental information on intermediate-range atomic structures in amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase change material / S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, A. Höhle, D. Szubrin, N. Boudet, J.-F. Bérar, K. Maruyama // *J. Appl. Phys.* – 2012. – vol. 111. – p. 083517.
63. Klein A. Changes in Electronic Structure and Chemical Bonding upon Crystallization of the Phase Change Material GeSb_2Te_4 / A.Klein, H. Dieker, B. Späth, P. Fons, A. Kolobov, C. Steimer, M. Wuttig *Phys Rev. Lett.* – 2008. – vol. 100. – p. 016402.
64. Welnic W. Origin of the Optical Contrast in Phase-Change Materials / W. Welnic, S. Botti, L. Reining, M. Wuttig // *Phys. Rev. Lett.* – 2007. – vol. 98. – p. 236403.
65. Xu. M. Nature of Atomic Bonding and Atomic Structure in the Phase-Change $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Glass / M. Xu, Y. Q. Cheng, H. W. Sheng, E. Ma // *Physical Review Letters.* – 2009. – vol. 103. – p. 195502.
66. Mantovan R. Atomic-scale study of the amorphous-to-crystalline phase transition mechanism in GeTe thin films / R. Mantovan, R. Fallica, A. MokhlesGerami, T. E. Molhol, C. Wiemer, M. Longo, H. P. Gunnlaugsson, K. Johnston, H. Masenda, D. Naidoo, M. Ncube, K. Bharuth-Ram, M. Fanciulli, H. P. Gislason, G. Langouche, S. Olafsson, G. Weyer // *Scientific Reports.* – 2017. – vol. 7. – p. 8234.
67. Kolobov A. V. Understanding Phase-Change Memory Alloys from a Chemical Perspective / A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga // *Scientific Reports.* – 2015. – vol. 5. – p. 13698.

68. Lotnyk A. Real-space imaging of atomic arrangement and vacancy layers ordering in laser crystallised $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase change thin films / A. Lotnyk, S. Bernütz, Xinxing Sun, U. Ross, M. Ehrhardt, B. Rauschenbach // *Acta Materialia*. – 2016. – vol. 105. – p. 1-8.
69. Марченко А. Эмиссионная мессбауэровская спектроскопия. Примеси и радиационные дефекты в полупроводниках / А. Марченко, П. Серегин // Verlag: Palmarium Academic Publishing. Saarbrücken. – 2014. – с. 192.
70. Marchenko A. Dynamics of the two-electron processes in impurity semiconductors. Mössbauer spectroscopy of impurity centers of tin and germanium in crystalline and glassy chalcogenide semiconductors / A. Marchenko., F. Nasredinov, P. Seregin // Verlag: LAP LAMBERT. Academic Publishing GmbH & Co. KG. – 2018. – p. 390.
71. Серегин П. П. Электронные спектры кристаллических и стеклообразных As_2S_3 , As_2Se_3 , As_2Te_3 , AsSI , AsSeI , $\text{As}_2\text{Te}_5\text{I}_2$ / П. П. Серегин, Ф. С. Насрединов, Л. Н. Серегина, Л. Н. Васильев, Ю. П. Костиков, Э. Ю. // *Физика и химия стекла*. – 1977. – Т. 3. – № 5. – С. 512-518.
72. Бордовский Г.А. Определение состава стекол и пленок As-Se методом рентгенофлуоресцентного анализа / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, П. П. Серегин, Н. Н. Смирнова, Е. И. Теруков // *Письма в Журнал технической физики*. – 2009. – Т. 35. – № 22. – С. 15-22.
73. Бордовский Г. А. Определение состава бинарных халькогенидных стекол методом рентгенофлуоресцентного анализа / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, П. П. Серегин, Н. Н. Смирнова, Е. И. Теруков // *Физика и техника полупроводников*. – 2010. – Т. 44. – № 1. – С. 26-29.
74. Бордовский Г. А. Определение количественного состава стекол и пленок As-Se и Ge-Se методом рентгенофлуоресцентного анализа / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, Ф. С. Насрединов, М. Ю. Кожокарь, П. П. Серегин // *Физика и химия стекла*. – 2010. – Т. 36. – № 4. – С. 504-509.
75. Бордовский Г.А. Рентгенофлуоресцентный анализ халькогенидных стекол As-Ge-Se / Г. А. Бордовский, П. В. Гладких, И. В. Еремин, А. В. Марченко, П. П.

- Серегин, Н. Н. Смирнова, Е. И. Теруков // Письма в Журнал технической физики. – 2011. – Т. 37. – № 6. – С. 15-20.
76. Бордовский Г.А. Определение состава многокомпонентных халькогенидных стеклообразных полупроводников методом рентгенофлуоресцентного анализа / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, М. Ю. Кожокар, Ф. С. Насредин, П. П. Серегин // Физика и химия стекла. – 2013. – Т. 39. – № 4. – С. 545-552.
77. Бордовский Г.А. Определение состава многокомпонентных халькогенидных полупроводников методом рентгенофлуоресцентного анализа / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, А. В. Николаева, П. П. Серегин, Е. И. Теруков // Физика и техника полупроводников. – 2014. – Т. 48. – № 2. – С. 272-277.
78. Бордовский Г.А. Рентгенофлуоресцентный анализ стекол Ge-As-Se с возбуждением флуоресценции рентгеновским излучением и электронным пучком / Г. А. Бордовский, А. В. Марченко, П. П. Серегин, К. У. Бобохужаев // Неорганические материалы. – 2015. – т. 51. – № 9. – с. 1019-1024.
79. Теруков Е.И. Рентгенофлуоресцентный анализ стекол $Ge_{1-x}Se_x$, $As_{1-x}Se_x$ и $Ge_{1-x-y}As_ySe_x$ с использованием электронного возбуждения / Е. И. Теруков, П. П. Серегин, А. В. Марченко, Д. В. Жилина, К. У. Бобохужаев // Физика и техника полупроводников. – 2015. – т. 49. – № 10. – с. 1397-1401.
80. Марченко А. В. Рентгенофлуоресцентный анализ халькогенидных стекол с возбуждением флуоресценции электронным пучком / А. В. Марченко, К. У. Бобохужаев, А. В. Николаева, Ф. С. Насредин, П. П. Серегин // Физика и химия стекла. – 2015. – т. 41. – № 5. – с. 639-644.
81. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях / Перевод с нем. / Под редакцией Х. Эрхарда. М. – 1985. – с. 256.
82. Лосев Н. Ф. Основы рентгеноспектрального флуоресцентного анализа / Н. Ф. Лосев, А. Н. Смагунова; рецензент: Ильин Н. П. – Москва: Химия. – 1982. – 208 с.
83. Pfeiffer L. Mössbauer effect of the 13.3-keV transition in ^{73}Ge / L. Pfeiffer, R. S. Raghavan, C. P. Lichtenwalner, A. G. Cullis // Phys. Rev. B. – 1975. – vol. 12. – p. 4793.

84. Pfeiffer L. / Mössbauer effect of Ge73 in laser-processed Si and Ge crystals / L. Pfeiffer, T. Kovacs, G.K. Celler, J.M. Gibson, M.E. Lines // *Phys. Rev. B.* – 1983. – vol. 27. – p. 4018.
85. Svane A. Electronic structures and isomer shifts of Ge, Sn and Sb impurities in elemental semiconductors / A. Svane // *Journal of Physics C: Solid State Physics.* – 1988. – vol. 2. – p. 5369.
86. Micklitz H. Hyperfine interactions of atoms in rare-gas matrices / H. Micklitz, P. H. Barrett // *Phys. Rev. B.* – 1972. – vol. 5. – p. 1704.
87. Lencer D. Design rules for phase-change materials in data storage applications / D. Lencer, M. Salinga, M. Wuttig // *Adv. Mater.* – 2011. – vol. 23. – p. 2030.
88. Qiao C. The local structural differences in amorphous Ge–Sb–Te alloys / C. Qiao, Y. R. Guo, J. J. Wang, H. Shen, S. Y. Wang, Y. X. Zheng, R. J. Zhang, L. Y. Chen, C. Z. Wang, K. M. Ho // *J. Alloys and Compounds.* – 2019. – vol. 774. – p. 748.
89. Zhang B. Vacancy structures and melting behavior in rock-salt GeSbTe / B. Zhang, X. P. Wang, Z. J. Shen, X. B. Li, C. S. Wang, Y. J. Chen, J. X. Li, J. X. Zhang, Z. Zhang, S. B. Zhang, X. D. Han // *Sci. Rep.* – 2016. – vol. 6. – p. 25453.
90. Wang X. Element-specific amorphization of vacancy ordered GeSbTe for ternary-state phase change memory / X. Wang, X. Li, N. Chen, Q. Chen, X. Han, S. Zhang, H. Sun // *Acta Material.* – 2017. – vol. 136. – p. 242.
91. Sun Z. Structure of the Ge–Sb–Te phase-change materials studied by theory and experiment / Z. Sun, S. Kyrsta, D. Music, R. Ahuja, J. Schneider // *Solid State Communications.* – 2007. – vol. 143. – p. 240.
92. Urban P. Temperature dependent resonant X-ray diffraction of single-crystalline Ge₂Sb₂Te₅ / P. Urban // *Cryst. Eng. Comm.* – 2013. – vol. 15. – p. 4823.
93. Lotnyk A. Local atomic arrangements and lattice distortions in layered Ge–Sb–Te crystal structures / A. Lotnyk, U. Ross, S. Bernütz, R. Thelander, B. Rauschenbach // *Scientific Reports.* – 2016. – vol. 6. – p. 26724.
94. Zheng Y. Direct atomic identification of cation migration induced gradual cubic-to-hexagonal phase transition in Ge₂Sb₂Te₅ / Y. Zheng, Y. Wang, T. Xin, Y. Cheng, R.

- Huang, P. Liu, M. Luo, Z. Zhang, S. Lv, Z. Song, S. Feng // *Communications Chemistry*. – 2019. – vol. 2. – art 1.
95. Paesler M.A. 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 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_7$ / M. A. Paesler, D. A. Baker, G. Lucovsky, P. C. Taylor, J. S. Washington // *J. Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2007. – vol. 9. – p. 2996.
96. Jóvári P. Local order in amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_2Te_4 / P. Jóvári, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps, M. A. Webb // *Physical Review B*. – 2008. – vol. 77. – art. 035202.
97. Sun Z. Structure of Amorphous Ge–Sb–Te Solids / Z. Sun, J. Zhou, R. Ahuja // *Phys. Rev. Lett.* – 2006. – vol. 96. – art. 055507.
98. Jung M. High-resolution x-ray photoelectron spectroscopy on oxygen-free amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ / M. Jung, H. J. Shin, K. Kim, J. S. Noh, J. Chung // *Applied Physics Letters*. – 2006. – vol. 89. – art. 043503.
99. Ledda F. On the metal distribution in the system $\text{GeTe–Sb}_2\text{Te}_3$ / F. Ledda, C. Muntoni, A. Rucci, S. Serci, G. Alonzo, M. Consiglio, T. Bressani // *Hyperfine Interactions*. – 1988. – vol. 41. – p. 591.
100. Петров И.И. Электронографическое определение структур $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_4Te_7 / И. И. Петров, Р. М. Имамов, З. Г. Пинскер // *Кристаллография*. – 1968. – Т. 13. – С. 417.
101. Rigamonti A. Mössbauer Study of Properties and Phase Transitions of $\text{Ge}_x\text{Sn}_{1-x}\text{Te}$ / A. Rigamonti, G. Petrini // *Phys. Stat. Sol.* – 1970. – vol. 41. – p. 591.

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.
- 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.
- 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.
- 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. – P.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.
- 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.
- 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.

- 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.
- 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.
- 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.

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.
- 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.