

Отзыв

официального оппонента доктора физико-математических наук

Камзина Александра Сергеевича

на диссертацию Петрушина Юрия Александровича «Исследование локального окружения атомов в аморфных и кристаллических плёнках $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 и GeSb_4Te_7 методом мёссбауэровской спектроскопии», представленной на соискание учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Выбор темы диссертационного исследования обусловлен фундаментальной проблемой физики неупорядоченных систем — установлением связи между локальным атомным порядком и макроскопическими свойствами материалов с фазовым переходом (Phase Change Materials, *PCM*). Сплавы на основе псевдобинарной системы $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$, являющиеся основой современных технологий энергонезависимой памяти, демонстрируют уникальное сочетание высокой скорости переключения и длительной стабильности состояний, однако атомные механизмы этих переходов остаются предметом активных дискуссий. В этой связи применение метода мёссбауэровской спектроскопии, обладающего уникальной чувствительностью к электронному окружению ядер-зондов, является обоснованным и актуальным подходом к разрешению существующих противоречий.

Научная новизна диссертационной работы заключается в комплексном исследовании локальной структуры всех компонентов плёнок GeSbTe с использованием как собственных изотопов (^{73}Ge , ^{121}Sb , ^{125}Te), так и примесного зонда ^{119}Sn в абсорбционном и эмиссионном вариантах. Впервые показано, что при аморфизации сплавов GeSbTe координационное число атомов германия уменьшается с шести до четырёх, тогда как локальное окружение сурьмы и теллура остаётся практически неизменным и аналогичным таковому в бинарных соединениях Sb_2Te_3 и GeTe . Важным новым результатом является идентификация антиструктурных дефектов олова в кристаллических плёнках, что существенно дополняет существующие представления о дефектной структуре этих материалов.

Теоретическая значимость полученных результатов состоит в создании экспериментальной базы для построения адекватных моделей фазовых переходов. Установленный факт стабильности локального окружения сурьмы и теллура при фазовом переходе указывает на то, что структурная перестройка в системе GeSbTe затрагивает преимущественно подрешётку германия. Это вывод имеет принципиальное значение и может быть использован при теоретическом моделировании кинетики кристаллизации.

Практическая значимость работы подтверждается возможностью использования разработанных методик при контроле технологических процессов синтеза *PCM*-материалов.

Обоснованность научных положений и достоверность экспериментальных результатов обеспечены применением комплекса современных взаимодополняющих методов, использованием обогащённых изотопов и безносительных радиоактивных источников, а также корректной статистической обработкой спектральных данных. Воспроизводимость результатов подтверждена измерениями на серии независимо синтезированных образцов. Согласованность выводов, полученных для разных изотопных зондов, служит дополнительным аргументом в пользу достоверности сделанных заключений. Оценки погрешностей всех измеряемых параметров приведены в работе.

Диссертация построена логично, материал изложен последовательно.

Введение содержит убедительное обоснование актуальности, чётко сформулированные цель, задачи и защищаемые положения.

Первая глава представляет собой содержательный литературный обзор, в котором автор не ограничивается перечислением работ, а проводит систематический анализ существующих моделей локальной структуры GST. Особо ценным является сопоставление данных, полученных различными структурно-чувствительными методами – EXAFS, ЯМР, рентгеновской дифракцией – и выявление ключевых противоречий, послуживших отправной точкой для настоящего исследования. Обсуждение мёссбауэровских данных по родственным халькогенидным системам создаёт прочную основу для интерпретации собственных результатов автора.

Во второй главе детально описаны экспериментальные методики. Автором выполнена большая работа по калибровке рентгенофлуоресцентного анализа для количественного определения состава тонких плёнок с учётом особенностей возбуждения характеристического излучения в тонких слоях. Вывод аналитических выражений для отношения интенсивностей линий в приближении «плёнка» является важным методическим результатом. Подробно описаны процедуры синтеза мёссбауэровских источников, что свидетельствует о высоком уровне владения экспериментальной техникой.

В третьей главе представлены ключевые результаты исследования плёнок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Данные абсорбционной мёссбауэровской спектроскопии на изотопах ^{119}Sn , ^{121}Sb и ^{125}Te позволили установить различия в локальной структуре германия в аморфной и кристаллической фазах при сохранении окружения сурьмы и теллура. Метод эмиссионной спектроскопии на изотопах ^{119}Sb и $^{119\text{m}}\text{Te}$ выявил наличие антиструктурных дефектов, что является важным вкладом в физику дефектов в соединениях GeSbTe . Ключевым результатом главы является регистрация мёссбауэровского спектра ^{73}Ge для аморфной плёнки, изомерный сдвиг которого близок к сдвигу монокристаллического германия. Этот факт является прямым экспериментальным доказательством тетраэдрической координации германия в аморфной фазе.

Четвёртая глава распространяет установленные закономерности на всю псевдобинарную систему $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$. Показано, что независимо от состава ($x = 0,5, 1, 2, 3$) кристаллизация аморфных плёнок сопровождается

перестройкой локального окружения германия с тетраэдрического на октаэдрическое, тогда как сурьма и теллур сохраняют свою координацию. Этот вывод позволяет рассматривать установленный механизм как универсальный для всех исследованных соединений. Анализ причин уширения мёссбауэровских спектров в аморфной фазе, включающий как вклад квадрупольного расщепления, так и неоднородного изомерного сдвига, представляет самостоятельный интерес.

В заключении сформулированы основные выводы, вытекающие из проведённых исследований.

Личный вклад диссертанта в полученные результаты является определяющим. Автор принимал участие на всех этапах работы – от синтеза образцов до интерпретации экспериментальных данных. Публикационная активность и представление результатов на международных конференциях подтверждают высокий уровень выполненного исследования. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

К работе имеются следующие **замечания**:

1. В разделе 4.3.1 (стр. 104-105) при обсуждении уширения спектров ^{119}Sn в аморфных плёнках автор предлагает два механизма – квадрупольное расщепление из-за искажения валентных углов и неоднородный изомерный сдвиг из-за флуктуаций межатомных расстояний. Однако количественные оценки вклада каждого из механизмов для различных составов не приведены. Это делает обсуждение качественным и не позволяет определить доминирующий фактор уширения.
2. В эмиссионных экспериментах на ядрах $^{119\text{m}}\text{Sn}$ (раздел 3.4.2) автор идентифицирует центры Sn^0 и Sn^{2+} . Однако из текста не ясно, каким образом учитывалось влияние эффекта отдачи при ядерных превращениях на вероятность замещения узлов и как оценивалась доля атомов, смещённых в междоузлия.
3. В таблицах параметров мёссбауэровских спектров не всегда указаны все компоненты разложения, особенно для спектров ^{125}Te в кристаллических плёнках GeSbTe , которые представляют собой суперпозицию линий, соответствующих структурным единицам GeTe и Sb_2Te_3 . Следовало бы привести параметры (интенсивности, изомерные сдвиги) обеих компонент.
4. В четвёртой главе при анализе мёссбауэровских спектров ^{125}Te (рис. 4.5, 4.6) автор использует разложение на два синглета, соответствующих структурным единицам GeTe и Sb_2Te_3 . Однако из литературных данных известно, что в кристаллических соединениях GeSbTe могут присутствовать различные типы узлов теллура с разными локальными окружениями (например, Sb-Te-Sb , Sb-Te-Ge , Ge-Te-Te). Разложение на две компоненты является упрощением, хотя и достаточным для интерпретации данных в рамках поставленной задачи.

Указанные замечания не являются принципиальными и не ставят под сомнение основные научные результаты и выводы диссертации.

Диссертационная работа Ю.А. Петрушина представляет собой завершённое самостоятельное исследование, выполненное на высоком научно-методическом уровне. Полученные результаты имеют существенное значение для физики конденсированного состояния и материаловедения халькогенидных полупроводников. Автор продемонстрировал глубокое понимание физических основ использованных методов и способность к самостоятельной интерпретации сложных экспериментальных данных.

Диссертация Петрушина Юрия Александровича «Исследование локального окружения атомов в аморфных и кристаллических плёнках $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 и GeSb_4Te_7 методом мёссбауэровской спектроскопии» соответствует критериям, установленным пп. 9–14 «Положения о присуждении учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор заслуживает присуждения учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Доктор физико-математических наук,
главный научный сотрудник лаборатории
магнетизма и сегнетоэлектричества
Федерального государственного
бюджетного учреждения науки «Физико-
технический институт им. А.Ф. Иоффе»
Российской академии наук

 Камзин Александр Сергеевич

Дата: « 15 » июля 2026 г.

Контактные данные:

Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Физико-технический
институт им. А.Ф. Иоффе» Российской
академии наук»,

Адрес: 194021, Санкт-Петербург, ул.

Политехническая, 26

Тел.: +7 921 966-66-16

E-mail: ASKam@mail.ioffe.ru

Web-сайт: <https://www.ioffe.ru/ru/>



Подпись Камзина А.С. удостоверяю
зав.отделом кадров ФТИ им.А.Ф.Иоффе

 Н.С. Бузеньков