

05

Симметрия локального окружения атомов германия в аморфных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

© А.В. Марченко¹, Е.И. Теруков^{2,3}, Ф.С. Насрединов⁴, Ю.А. Петрушин¹, П.П. Серегин¹¹ Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, Санкт-Петербург, Россия² ФТИ им. А.Ф. Иоффе, Санкт-Петербург, Россия³ Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“, Санкт-Петербург, Россия⁴ Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, Санкт-Петербург, Россия

E-mail: ppseregin@mail.ru

Поступило в Редакцию 2 декабря 2024 г.

В окончательной редакции 2 декабря 2024 г.

Принято к публикации 30 декабря 2024 г.

Методом мессбауэровской спектроскопии на изотопе ^{73}Ge продемонстрирована тетраэдрическая симметрия локального окружения атомов германия в аморфных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Ключевые слова: фазовая память, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, мессбауэровская спектроскопия.

DOI: 10.61011/PJTF.2025.09.60224.20206

Материалы с фазовым переходом на основе халькогенидных сплавов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST) широко используются для хранения и кодирования данных. Для разработки новых материалов, соответствующих требованиям высокой плотности и миниатюризации запоминающих устройств, необходимо понимание деталей их микроструктуры и связанных с ними искажений как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии.

Колобов и др. [1] на основе исследования методом спектроскопии тонкой структуры поглощения рентгеновских лучей (EXAFS) считали, что аморфизация сплава GST под действием лазерного излучения сопровождается скачком атома германия из октаэдрических позиций, занятых в кристалле, в тетраэдрические позиции, причем в обеих фазах атомы Ge и Sb связаны только с атомами Te. Baker и др. [2], исследуя тем же методом аморфный GST, полученный напылением, обнаружили значительную долю связей Ge–Ge в дополнение к обычным связям Ge–Te. Caravati и Bernasconi [3], основываясь на результатах моделирования из первых принципов аморфного GST, полученного закалкой из жидкой фазы, выяснили, что в его структуре одна треть атомов Ge находится в тетраэдрическом окружении, в то время как оставшиеся атомы Ge, Sb и Te имеют дефектное октаэдрическое окружение, напоминающее окружение этих атомов в кристаллическом GST. Liu и др. [4] с помощью просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения и дифракции рентгеновских лучей продемонстрировали сосуществование в структуре кристаллического GST октаэдрических и тетраэдрических координированных катионов германия, причем доля тетраэдрического Ge от общего количества Ge составляет для разных образцов от 0.32 до 0.37. Авторы [5], используя принципы молекулярной динамики в рамках теории функционала плотности, получили, что в структуре стеклообразного GST атомы Ge находятся в тетраэ-

дрической сетке, хотя немалая часть атомов Ge также обнаруживается в дефектных октаэдрах, причем тетраэдры явно преобладают. Наконец, в работе Hosokawa и др. [6] по аномальному рассеянию рентгеновских лучей было обнаружено, что примерно половина атомов Ge имеет в аморфной фазе GST октаэдрическое окружение, аналогичное таковому в кристалле, а оставшаяся часть атомов Ge с тетраэдрической симметрией действует как энергетический барьер между фазами, обеспечивая длительное время жизни аморфной фазы GST.

Имеющиеся противоречия в интерпретации экспериментальных результатов указывают на необходимость использования экспериментальных методов более чувствительных к незначительным изменениям электронной структуры атомов во время фазового перехода из аморфного в кристаллическое состояние. Эффективным инструментом обнаружения изменений в локальном окружении атомов и их электронной структуры при аморфизации соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ оказалась мессбауэровская спектроскопия (МС) на изотопах ^{125}Te , ^{121}Sb и ^{119}Sn [7]. В частности, мессбауэровское исследование на примесном зонде ^{119}Sn позволило сделать вывод об изменении симметрии локального окружения атомов германия в процессе перехода кристалл–аморфное состояние в сплаве $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Однако этот вывод базировался на предположениях об изовалентном замещении атомов германия атомами олова в кристаллических и аморфных пленках.

Именно поэтому представлялось целесообразным провести исследование локальной структуры ближнего окружения атомов германия в аморфных пленках сплава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, используя МС на атомах ^{73}Ge . Однако следует отметить, что, несмотря на принципиально большие возможности МС на изотопе ^{73}Ge для исследований подобного рода, общее число публикаций об этом изотопе невелико из-за проблем, связанных с трудностями

регистрации различных валентных состояний германия в одном экспериментальном спектре.

Pfeiffer и Kovacs провели первую калибровку изомерного сдвига спектров ^{73}Ge , используя источник Ge^{73}As и монокристаллический поглотитель ^{73}Ge [8]. Позже Pfeiffer и др. [9] наблюдали эффект Мессбауэра для ядер ^{73}Ge , введенных в узлы решеток монокристаллов Si и Ge в процессе лазерного облучения, и пришли к выводу, что изомерный сдвиг спектра Si^{73}As относительно спектра Ge^{73}As настолько велик, что ставит под сомнение их собственную калибровку изомерного сдвига ^{73}Ge , проведенную в [8]. В связи с этим Svane [10] рассчитал электронные плотности на ядрах Ge в узлах кристаллов Ge и Si и, используя экспериментальные изомерные сдвиги из [9], получил для изомерного перехода 13.3 keV в ^{73}Ge калибровочный коэффициент $\alpha = 0.74 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1} \cdot a_0^3$, где a_0 — боровский радиус. Этот результат позволяет надеяться на рекордную чувствительность положения спектральной линии ^{73}Ge к малым изменениям электронной структуры.

Однако при вычислении коэффициента α в [10] значение изомерного сдвига Si^{73}As относительно Ge^{73}As принято равным $\text{IS} = -685 \mu\text{m/s}$, хотя в работе [9] приводится значение противоположного знака. Это создало дополнительный мотив для нашего исследования локальной структуры ближнего окружения атомов германия в аморфных пленках сплава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, и при обсуждении наших результатов мы будем использовать оба знака IS.

Соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ синтезировалось из элементарных веществ в вакуумированных до 10^{-3} mm Hg кварцевых ампулах при 1050°C . При синтезе использовался изотоп ^{73}Ge с обогащением $\sim 70\%$. Рентгеноаморфные пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной $20 \mu\text{m}$ были получены методом магнетронного распыления синтезированных поликристаллических образцов на постоянном токе в атмосфере азота на подложки из алюминиевой фольги. Затем пленки отжигали в интервале температур $150\text{--}200^\circ\text{C}$ для получения поликристаллических образцов. Состав пленок контролировался методом рентгенофлуоресцентного анализа.

Радиоактивный изотоп ^{73}As для приготовления мессбауэровского источника получали по реакции $^{74}\text{Ge}(p, 2n)^{73}\text{As}$. Мессбауэровские источники Ge^{73}As готовили на основе монокристаллической пленки Ge (диффузия ^{73}As в потоке водорода при 800°C в течение 20 h). Мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре CM 4201 TerLab при 295 K.

Мессбауэровские спектры аморфной и поликристаллической пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ представлены на рис. 1. Видно, что в эксперименте оказалось возможным в выбранном диапазоне доплеровских скоростей зарегистрировать только спектр аморфного поглотителя с изомерным сдвигом $-95(15) \mu\text{m/s}$ относительно источника Ge^{73}As .

Таким образом, ожидаемое преимущество высокой чувствительности МС на изотопе ^{73}Ge к изменениям

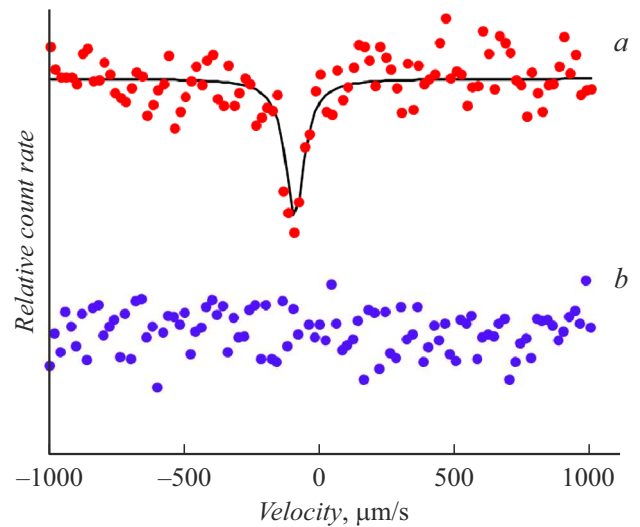


Рис. 1. Мессбауэровские спектры ^{73}Ge аморфной (а) и поликристаллической (b) пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при 295 K с источником Ge^{73}As .

электронной структуры обернулось экспериментальными затруднениями. Однако тот факт, что с источником Ge^{73}As регистрируется только спектр аморфного поглотителя, свидетельствует о близости электронных структур атомов ^{73}Ge в монокристаллическом германии (атомы имеют тетраэдрическую систему химических связей) и в аморфном сплаве $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Это подтверждает сделанный на основе данных МС на примесных атомах ^{119}Sn вывод о стабилизации атомов германия в аморфном сплаве $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в тетраэдрической координации [7]. Он же косвенно подтверждает вывод [7] о существенном отличии ближайшего окружения и, следовательно, электронных структур атомов Ge в кристаллических и аморфных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Для оценки возможного положения спектра ^{73}Ge в кристаллической пленке и для совместной интерпретации результатов МС на изотопах ^{73}Ge и ^{119}Sn была предпринята попытка установить корреляционные соотношения между изомерными сдвигами обоих мессбауэровских изотопов. Предпосылкой к их поиску являются расчеты электронных плотностей на ядрах примесей Ge и Sn в одних и тех же матрицах, которые показывают линейную корреляцию между этими величинами [10].

На рис. 2 эти данные нанесены на график в координатах изомерный сдвиг ^{73}Ge (относительно кристаллического Ge) IS_{Ge} —изомерный сдвиг ^{119}Sn (относительно $\alpha\text{-Sn}$) IS_{Sn} в матрицах кремния, германия и меди. Экспериментальные данные для ^{73}Ge взяты из [8,9] а для ^{119}Sn — из [11]. При этом значения изомерного сдвига ^{73}Ge в Si помещены на график с обоими знаками (как обсуждалось выше). Они могут быть аппроксимированы двумя линейными функциями

$$\text{IS}_{\text{Ge}} [\mu\text{m/s}] = 2309 \text{ IS}_{\text{Sn}} [\text{mm/s}] + 43.3, \quad (1)$$

$$\text{IS}_{\text{Ge}} [\mu\text{m/s}] = -2583 \text{ IS}_{\text{Sn}} [\text{mm/s}] - 152.4. \quad (2)$$

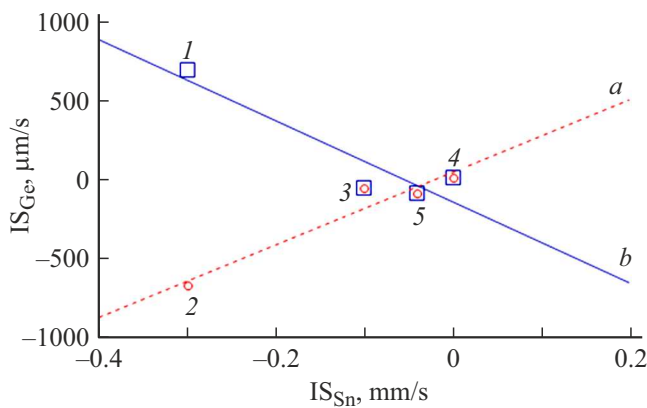


Рис. 2. Соотношения между изомерными сдвигами мессбауэровских спектров атомов ^{119}Sn (IS_{Sn}) и ^{73}Ge (IS_{Ge}) в монокристаллических кремнии (1, 2), меди (3), германии (5) и в аморфной пленке $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (4) для IS_{Ge} в Si, равного $-685 \mu\text{m/s}$ (прямая *a*) и $+685 \mu\text{m/s}$ (прямая *b*). Экспериментальные данные для ^{73}Ge взяты из [8,9], для ^{119}Sn — из [11].

Прямая *a* соответствует соотношению (2) и изомерному сдвигу ^{73}Ge в Si $\text{IS}_{\text{Ge}} = -685 \mu\text{m/s}$, а прямая *b* — соотношению (1) и изомерному сдвигу ^{73}Ge в Si $\text{IS}_{\text{Ge}} = +685 \mu\text{m/s}$.

Оба соотношения — (1) и (2) — при подстановке в них значения изомерного сдвига мессбауэровского спектра ^{119}Sn для поликристаллической пленки $\text{IS}_{\text{Sn}} = 1.5 \text{ mm/s}$ [7] дают одинаковое по абсолютной величине значение изомерного сдвига мессбауэровского спектра ^{73}Ge для этой пленки: $\text{IS}_{\text{Ge}} \sim 3.6 \text{ mm/s}$. При этом (1) приводит к его положительному знаку, а (2) — к отрицательному.

Таким образом, выбор одного из соотношений (1) или (2) не имеет принципиального значения для оценки диапазона предполагаемых положений спектра ^{73}Ge в кристаллической пленке $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Однако он может быть важен при определении ядерных характеристик ^{73}Ge . Svane [10] принял изомерный сдвиг ^{73}Ge в Si равным $-685 \mu\text{m/s}$, что соответствует соотношению (2), и получил относительное изменение зарядового радиуса при переходе на уровень 13.3 keV $\Delta R/R = 1.7 \cdot 10^{-3}$. Если же воспользоваться указанным в [9] значением изомерного сдвига $+685 \mu\text{m/s}$, то оно приводит к соотношению (1). Отрицательный наклон прямой *b* на рис. 2 определенно указывает на противоположные знаки $\Delta R/R$ для ^{119}Sn и ^{73}Ge . В этом случае значение $\Delta R/R$ для ^{73}Ge следует признать равным $-1.9 \cdot 10^{-3}$.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, T. Uruga, *Nat. Mater.*, **3** (10), 703 (2004). DOI: 10.1038/nmat1215
- [2] D.A. Baker, M.A. Paesler, G. Lucovsky, S.C. Agarwal, P.C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.*, **96**, 255501 (2006). DOI: 10.1103/PhysRevLett.96.255501
- [3] S. Caravati, M. Bernasconi, *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 171906 (2007). DOI: 10.1063/1.2801626
- [4] 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, *Phys. Rev. Lett.*, **106**, 025501 (2011). DOI: 10.1103/PhysRevLett.106.025501
- [5] A. Bouzid, G. Ori, M. Boero, E. Lampin, C. Massobrio, *Phys. Rev. B*, **96**, 224204 (2017). DOI: 10.1103/PhysRevB.96.224204
- [6] J.R. Stellhorn, S. Hosokawa, S. Kohara, *Anal. Sci.*, **36**, 5 (2020). DOI: 10.2116/analsci.19SAR02
- [7] А.В. Марченко, Е.И. Теруков, Ф.С. Насрединов, Ю.А. Петрушин, П.П. Серегин, *ЖТФ*, **92** (11), 1678 (2022). DOI: 10.21883/JTF.2022.11.53441.186-2 [A.V. Marchenko, E.I. Terukov, F.S. Nasredinov, Yu.A. Petrushin, P.P. Seregin, *Tech. Phys.*, **68** (Suppl. I), 88 (2023). DOI: 10.1134/S1063784223090104].
- [8] L. Pfeiffer, T. Kovacs, *Phys. Rev. B*, **23**, 5725 (1981). DOI: 10.1103/PhysRevB.23.5725
- [9] L. Pfeiffer, T. Kovacs, G.K. Celler, J.M. Gibson, M.E. Lines, *Phys. Rev. B*, **27**, 4018 (1983). DOI: 10.1103/PhysRevB.27.4018
- [10] A. Svane, *J. Phys. C*, **21**, 5369 (1988). DOI: 10.1088/0022-3719/21/31/008
- [11] А.Р. Регель, П.П. Серегин, *ФТП*, **18** (7), 1153 (1984). [A.R. Regel, P.P. Seregin, *Sov. Phys. Semicond.*, **18**, 723 (1984).].