

УДК 621.315.592

## Структура ближнего порядка и антиструктурные дефекты олова в пленках аморфного и кристаллического $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

© А.В. Марченко<sup>1</sup>, Е.И. Торуков<sup>2,3</sup>, Ф.С. Насрединов<sup>4</sup>, Ю.А. Петрушин<sup>1</sup>, П.П. Серегин<sup>1,¶</sup>

<sup>1</sup> Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена, 191186 Санкт-Петербург, Россия

<sup>2</sup> Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, 194021 Санкт-Петербург, Россия

<sup>3</sup> Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет „ЛЭТИ“ им. В.И. Ульянова (Ленина), 197376 Санкт-Петербург, Россия

<sup>4</sup> Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого, 195251 Санкт-Петербург, Россия

¶ E-mail: ppseregin@mail.ru

Поступила в Редакцию 21 сентября 2020 г.

В окончательной редакции 23 сентября 2020 г.

Принята к публикации 23 сентября 2020 г.

Методом абсорбционной мессбауэровской спектроскопии на примесных центрах  $^{119}\text{Sn}$  показано, что атомы германия в структуре аморфных и поликристаллических пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  имеют различную симметрию локального окружения (тетраэдрическую в аморфной фазе и октаэдрическую в кристаллической фазе). Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на примесных центрах  $^{119\text{m}}\text{Sn}$ , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119\text{m}}\text{Te}$ , идентифицированы антиструктурные дефекты олова в узлах сурьмы и теллура кристаллических пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

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

DOI: 10.21883/FTP.2021.01.50376.9524

### 1. Введение

Устройства фазовой памяти (ФП) на основе халькогенидных полупроводников в настоящее время используют главным образом обратимые переходы из аморфного в кристаллическое состояние тонких пленок состава  $\text{Ge-Sb-Te}$ , а среди них наибольший интерес вызывает состав  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Соединение  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  не удается получить в виде объемного стекла, но методом магнетронного распыления мишени возможно получение его аморфных пленок. Совершенствование устройств ФП и технологии их получения должно опираться на исследования процесса кристаллизации аморфных пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . В этих исследованиях принципиальным является получение информации о локальной структуре аморфной пленки и сравнение ее со структурой кристалла. Невозможно описать механизм ФП без знания структурных трансформаций при обратимых фазовых переходах между аморфным и кристаллическим состояниями. Например, на ранних этапах исследования пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  по результатам, полученным методом XANES (околопороговая тонкая структура рентгеновского спектра поглощения) [1], была предложена модель быстрого обратимого перехода из кристаллического состояния в аморфное для указанных пленок (модель „вывернутого зонтика“).

Переход из аморфного состояния в кубическую кристаллическую фазу и обратно используется в устройствах ФП на  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  чаще всего. Однако рабо-

чие температуры таких устройств ограничены  $120^\circ\text{C}$  из-за низкой термической устойчивости аморфной фазы. В недавней работе [2] было предложено заменить переход аморфная–кубическая фаза на переход из метастабильной кубической в стабильную гексагональную фазу в тех же пленках. Такая замена дает комбинацию высокого оптического контраста, термостабильности, малого изменения плотности и увеличивает максимальную рабочую температуру оптики до  $240^\circ\text{C}$ . Авторы [2] связывают высокий оптический контраст с увеличением разницы в структурном беспорядке при переходе от кубической фазы к гексагональной. В связи с этим возникает необходимость исследования структуры и степени разупорядочения обеих кристаллических фаз  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

Эффективным методом исследования структурных перестроений в твердых телах является мессбауэровская спектроскопия [3]. Ключевым требованием к мессбауэровским зондам, используемым для таких целей, является возможность их локализации в определенном узле кристаллической решетки или структурной сетки аморфного материала. При использовании абсорбционной спектроскопии для исследования локальной структуры кристаллических и аморфных пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  это требование выполняется на изотопах  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{119}\text{Sn}$ . Зондами для узлов теллура и сурьмы могут служить  $^{125}\text{Te}$  и  $^{121}\text{Sb}$ , а атомы олова  $^{119}\text{Sn}$ , как было ранее показано [4–6], изовалентно замещают атомы германия в структуре как стеклообразных, так и кристаллических теллуридов германия. Дополнительно может быть ис-

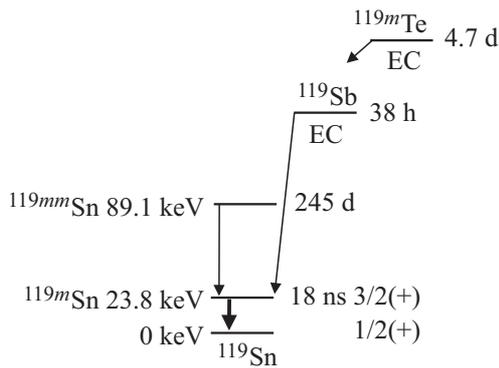


Рис. 1. Схема распада материнских изотопов  $^{119m}\text{Sn}$ ,  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$ .

пользована эмиссионная мессбауэровская спектроскопия на изотопе  $^{119m}\text{Sn}$  с материнскими ядрами  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$ . Материнские ядра определенно вводятся в узлы сурьмы и теллура соответственно. Образующийся согласно схеме распада  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$  на рис. 1 дочерний мессбауэровский зонд  $^{119m}\text{Sn}$  может наследовать либо узлы сурьмы (если используется изотоп  $^{119}\text{Sb}$ ), либо узлы теллура (если используется изотоп  $^{119m}\text{Te}$ ). Особенностью такого процесса является получение моделей антиструктурных дефектов — олово (как аналог германия) в узлах сурьмы или теллура.

В настоящей работе для исследования структурных перестроений в пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  используются описанные выше абсорбционные и эмиссионные методики. Целью таких исследований является информация как о структурных перестроениях в локальном окружении атомов германия, сурьмы и теллура в процесс кристаллизации аморфных пленок, так и о природе дефектов олова в структуре кристаллических пленок. Для интерпретации полученных данных были проведены также аналогичные исследования кристаллических соединений  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{GeTe}$  и стеклообразного сплава  $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ .

## 2. Методика эксперимента

Исследованные в работе соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{GeTe}$  и сплавы  $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ ,  $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ ,  $\text{Ge}_{1.5}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$ ,  $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{As}_{0.4}\text{Te}_{8.1}$  были синтезированы из элементарных веществ при  $1050^\circ\text{C}$  в откачанных до  $10^{-3}$  мм рт. ст. кварцевых ампулах.

Рентгеноаморфные пленки  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{GeTe}$ ,  $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$ ,  $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$  были получены методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере азота мишеней аналогичного состава. Для получения пленок  $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$  использовался препарат  $^{119}\text{Sn}$  с обогащением 92%. Кристаллизация аморфных пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{Ge}_{1.95}\text{Sn}_{0.05}\text{Sb}_2\text{Te}_5$  проводилась при температурах  $150^\circ\text{C}$  (с образованием кубической фазы *fcc*) или  $310^\circ\text{C}$  (с образованием гексагональной

фазы *hcp*) [7–10]. Кристаллизация аморфных пленок  $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$  и  $\text{Ge}_{1.45}\text{Sn}_{0.05}\text{Te}_{8.5}$  проводилась при  $250^\circ\text{C}$ .

Мессбауэровские источники  $^{119m}\text{Sn}$  на основе кристаллических пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (*hcp*-фаза) были приготовлены путем диффузии безносительных изотопов  $^{119}\text{Sb}$  или  $^{119m}\text{Te}$  в тонкие аморфные пленки при температуре  $310^\circ\text{C}$  в течение 10 ч. Мессбауэровские источники  $^{119m}\text{Sn}$  на основе  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{GeTe}$  готовили сплавлением соответствующего соединения с безносительными изотопами  $^{119}\text{Sb}$  или  $^{119m}\text{Te}$  в запаянных ампулах.

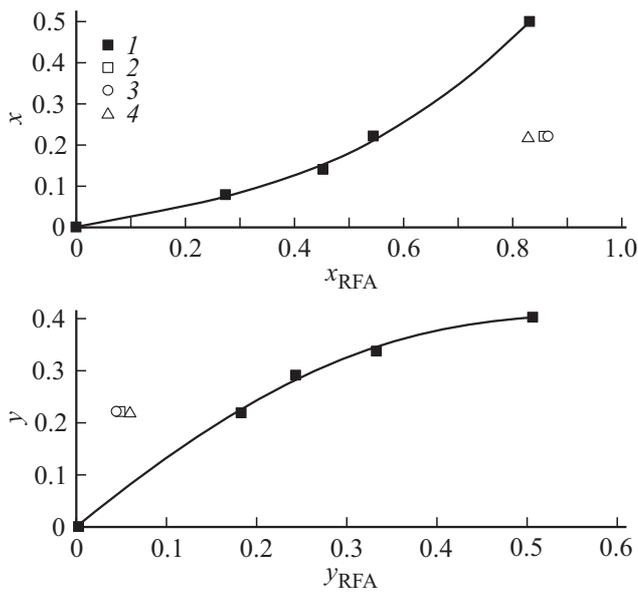
Изотопы  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$  были получены соответственно по реакциям  $^{119}\text{Sn}(p, n)^{119}\text{Sb}$  и  $^{117}\text{Sn}(\alpha, 2n)^{119m}\text{Te}$  с последующим хроматографическим выделением безносительных препаратов  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$ .

Все мессбауэровские спектры измерялись на спектрометре CM 4201 TerLab при 80 K.

При измерении эмиссионных спектров использовался поглотитель  $\text{CaSnO}_3$  (поверхностная плотность по олову  $5\text{ мг/см}^2$ ). Спектр этого поглотителя с источником того же состава представлял собой одиночную линию с шириной на полувысоте  $G = 0.79(1)\text{ мм/с}$ , которая принималась за аппаратную ширину спектральной линии. Для источников, приготовленных с использованием  $^{119m}\text{Te}$ , спектры снимались после установления динамического радиоактивного равновесия между изотопами  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$ . Изомерные сдвиги мессбауэровских спектров  $^{119m}\text{Sn}$  и  $^{119}\text{Sn}$  приводятся относительно поглотителя  $\text{CaSnO}_3$ .

При измерении абсорбционных спектров  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$  использовались источники  $\text{Ca}^{119m}\text{SnO}_3$ ,  $\text{Ca}^{121}\text{SnO}_3$  и  $\text{Zn}^{125m}\text{Te}$  соответственно. Аппаратурные ширины спектральных линий ( $G_{\text{app}}$ ) для спектров  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ ,  $^{125}\text{Te}$  составляли соответственно  $0.79(2)$ ,  $2.35(6)$ ,  $6.20(6)\text{ мм/с}$ . Изомерные сдвиги (IS) спектров  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$  и  $^{125}\text{Te}$  приводятся относительно поглотителей  $\text{CaSnO}_3$ ,  $\text{InSb}$  и  $\text{ZnTe}$  соответственно.

Состав аморфных и кристаллических пленок, а также состав мишени контролировались методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). Для этого из элементарных веществ были синтезированы поликристаллические сплавы  $\text{Ge}_x\text{Sb}_y\text{Te}_{1-x-y}$  ( $\text{Ge}_{0.22}\text{Sb}_{0.22}\text{Te}_{0.56}$ ,  $\text{Ge}_{0.14}\text{Sb}_{0.29}\text{Te}_{0.57}$ ,  $\text{Ge}_{0.8}\text{Sb}_{0.34}\text{Te}_{0.58}$ ,  $\text{Sb}_{0.40}\text{Te}_{0.60}$  и  $\text{Ge}_{0.50}\text{Te}_{0.50}$ ). Значения  $x$  и  $y$  указаны по составу исходной шихты с погрешностью  $\pm 0.005$ . Рентгенофлуоресцентные спектры измерялись на спектрометре X-Art M при значении анодного напряжения 35 кВ с палладиевым антикатодом. Определялись площади под флуоресцентными  $K_\alpha$ -линиями германия,  $S_{\text{Ge}}$ , сурьмы,  $S_{\text{Sb}}$  и теллура,  $S_{\text{Te}}$ , а далее с помощью соотношений типа  $x_{\text{RFA}} = S_{\text{Ge}} / (S_{\text{Ge}} + S_{\text{Sb}} + S_{\text{Te}})$  вычислялись относительные площади спектральных линий германия, сурьмы и теллура. Индекс „RFA“ указывает на получение значений  $x$  и  $y$  из данных рентгенофлуоресцентного анализа. Экспериментальные значения среднеквадратичных отклонений  $x_{\text{RFA}}$  и  $y_{\text{RFA}}$  при многократных измерениях не превышали  $\pm 0.02$ . На рис. 2 представлены зависимости  $x = f(x_{\text{RFA}})$  и



**Рис. 2.** Зависимости  $x = f(x_{\text{RFA}})$  и  $y = f(y_{\text{RFA}})$  для поликристаллических сплавов (1) и пленок толщиной 40 нм (спектры измерялись для аморфной (2) и поликристаллической (3) пленок), 60 нм (спектры измерялись для аморфной пленки (4)).

$y = f(y_{\text{RFA}})$  для поликристаллических сплавов и пленок (аморфных и кристаллических) различной толщины. Эти зависимости для поликристаллических сплавов удовлетворительно аппроксимируются полиномами  $x = 0.6187x_{\text{RFA}}^3 - 0.0922x_{\text{RFA}}^2 + 0.2531x_{\text{RFA}}$  ( $R = 0.998$ ) и  $y = -0.3227y_{\text{RFA}}^3 - 1.1385y_{\text{RFA}}^2 + 1.4487y_{\text{RFA}}$  ( $R = 0.999$ ), где  $R$  — коэффициент достоверности аппроксимации.

Для пленок экспериментальные данные рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) существенно отклоняются от зависимостей  $x = f(x_{\text{RFA}})$  и  $y = f(y_{\text{RFA}})$ , полученных для поликристаллических сплавов. Кроме того, данные РФА для пленок зависят от их толщины (см., например, экспериментальные точки 3 и 4 на рис. 2). Поэтому для контроля состава пленок были приготовлены пленки-стандарты  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  толщиной 40, 80 и 120 нм, для которых методом оже-спектроскопии определялся состав. Далее, в процессе напыления исследуемых пленок выдерживалась их толщина и проводилось сравнение параметров  $x$ ,  $y$  и  $z$  с соответствующими параметрами спектров стандартов.

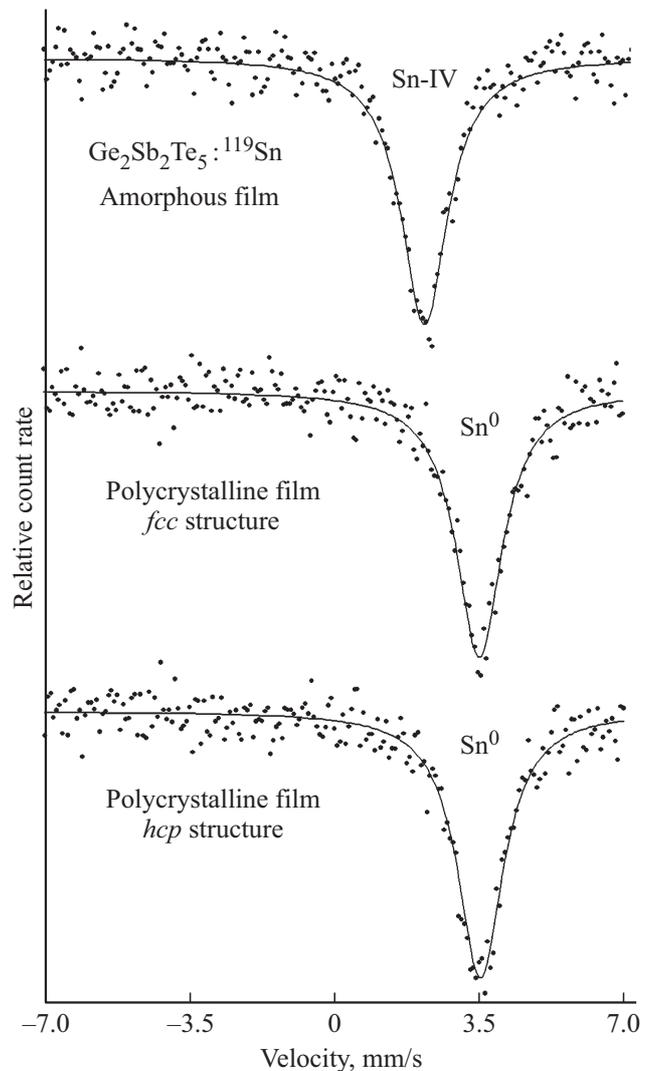
### 3. Экспериментальные результаты и их обсуждение

#### 3.1. Данные абсорбционной мессбауэровской спектроскопии $^{119}\text{Sn}$

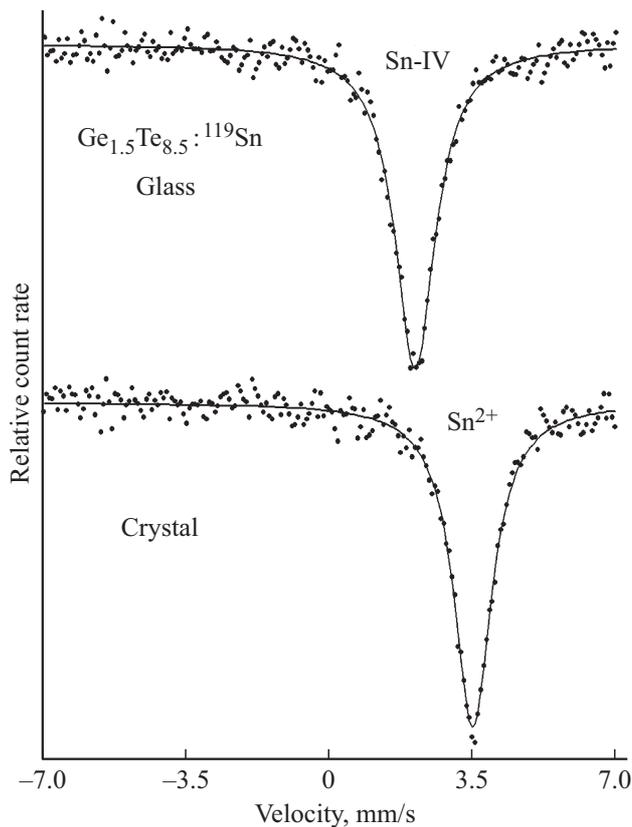
Типичные спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в аморфных (стеклообразных) и поликристаллических материалах, приведенные на рис. 3 и 4, представляют собой одиночные уширенные линии ( $G \approx 1.15\text{--}1.35$  мм/с). Спектры  $^{119}\text{Sn}$  в аморфном  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и стеклообразном

$\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$  имеют изомерные сдвиги  $IS \approx 2.06\text{--}2.09$  мм/с. Такие изомерные сдвиги типичны для спектров  $^{119}\text{Sn}$  соединений четырехвалентного олова с тетраэдрической системой химических связей Sn–IV [3,4]. Спектры  $^{119}\text{Sn}$  поликристаллических образцов  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  в обеих фазах, *fcc* и *hcp*, а также  $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$  имеют изомерные сдвиги  $IS \approx 3.49\text{--}3.52$  мм/с, близкие к изомерному сдвигу спектра  $^{119}\text{Sn}$  соединения двухвалентного олова с теллуром,  $IS = 3.55(2)$  мм/с, в котором реализуется октаэдрическая система химических связей.

Исходя из величин изомерных сдвигов спектров  $^{119}\text{Sn}$  можно сделать вывод, что атомы олова и замещаемые ими атомы германия в структурной сетке аморфного  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и стеклообразного  $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$  образуют тетраэдрическую  $sp^3$ -систему химических связей. Поскольку в структурной сетке стеклообразного сплава  $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$  атомы германия (олова) могут иметь в сво-



**Рис. 3.** Абсорбционные мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в аморфных и поликристаллических пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам Sn–IV и  $\text{Sn}^{2+}$ .



**Рис. 4.** Абсорбционные мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119}\text{Sn}$  в стеклообразном и поликристаллическом сплаве  $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ . Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам  $\text{Sn-IV}$  и  $\text{Sn}^{2+}$ .

ем локальном окружении только атомы теллура, близость изомерных сдвигов всех исследованных аморфных материалов свидетельствует о том, что и в структурной сетке аморфного  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  атомы германия (олова) связаны только с атомами теллура. Уширение спектров  $^{119}\text{Sn}$  всех исследованных аморфных материалов объясняется отсутствием в них дальнего порядка в расположении атомов и является характерным свойством мессбауэровских спектров неупорядоченных структур.

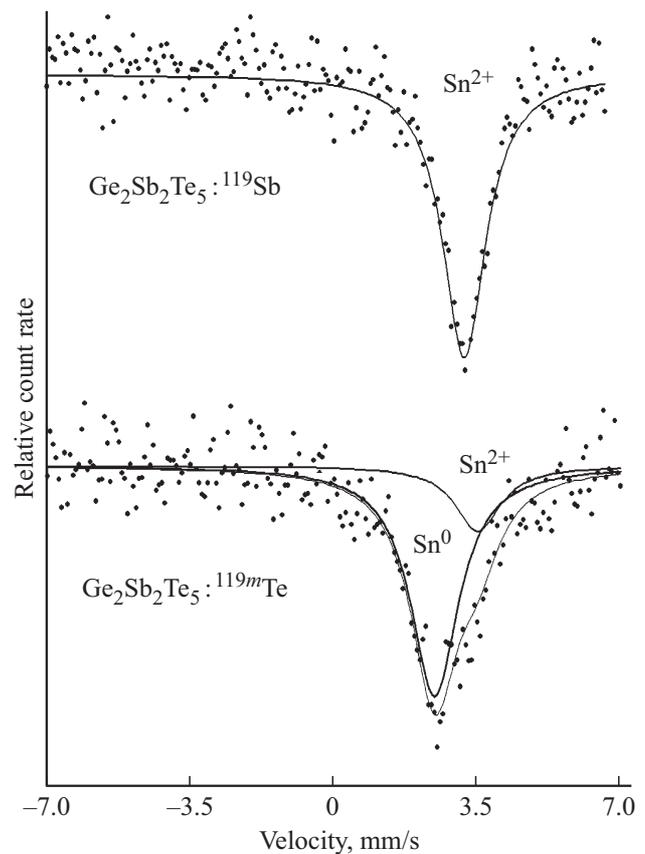
Близость изомерных сдвигов спектров  $^{119}\text{Sn}$  в поликристаллических  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$  к изомерному сдвигу соединения  $\text{SnTe}$  указывает на то, что при кристаллизации в локальном окружении атомов германия (олова) остаются только атомы теллура. Ширина спектров поликристаллических образцов существенно больше аппаратной ширины. Это свидетельствует о том, что в их составе олово не образует соединения  $\text{SnTe}$  (кристаллическая решетка типа  $\text{NaCl}$ ), а входит в состав твердых растворов  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  (в сплаве  $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$ ) или в состав фаз  $\text{fcc}$  и  $\text{hcp}$  (в пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ). Согласно данным рентгеноструктурного анализа, твердые растворы  $\text{Ge}_{1-x}\text{Sn}_x\text{Te}$  и  $\text{fcc}$ -фаза  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  имеют ромбоэдрически искаженные решетки типа  $\text{NaCl}$ , а  $\text{hcp}$ -фаза  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  имеет

решетку с 9-слойной тригональной упаковкой атомов  $-\text{Te}-\text{Sb}-\text{Te}-\text{Ge}-\text{Te}-\text{Te}-\text{Ge}-\text{Te}-\text{Sb}-$  [7–10]. Некубическое искажение решеток должно приводить к квадрупольному расщеплению мессбауэровских спектров  $^{119}\text{Sn}$  на величину, меньшую в данном случае ширины спектральной линии.

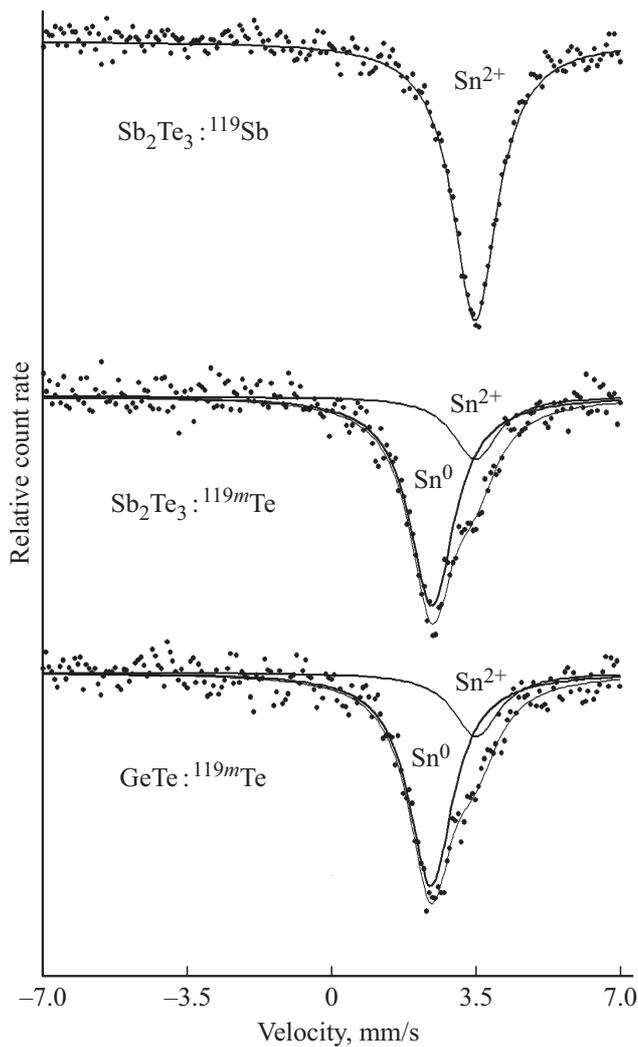
### 3.2. Данные эмиссионной мессбауэровской спектроскопии $^{119m}\text{Sn}$

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

В случае материнских атомов  $^{119}\text{Sb}$  спектр представляет собой одиночную уширенную линию ( $G = 1.32(2)$  мм/с). Изомерный сдвиг этого спектра,  $IS = 3.47(2)$  мм/с, отвечает двухвалентному олову  $\text{Sn}^{2+}$ . Близкие параметры имеет спектр примесных атомов



**Рис. 5.** Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119m}\text{Sn}$ , образовавшихся после радиоактивного распада атомов  $^{119}\text{Sb}$  в узлах сурьмы, и атомов  $^{119m}\text{Te}$  в узлах теллура кристаллической ( $\text{hcp}$ -фаза) пленки  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^0$ .



**Рис. 6.** Эмиссионные мессбауэровские спектры примесных атомов  $^{119m}\text{Sn}$ , образовавшихся после радиоактивного распада атомов  $^{119}\text{Sb}$  в узлах сурьмы, и атомов  $^{119m}\text{Te}$  в узлах теллура соединений  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{GeTe}$ . Показано положение спектральных линий, отвечающих центрам  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Sn}^0$ .

$^{119m}\text{Sn}$ , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов  $^{119}\text{Sb}$  в узлах сурьмы кристаллической решетки  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (см. рис. 6, см. также [11]). Исходя из этого можно сделать вывод, что в обоих случаях в локальном окружении атомов  $^{119m}\text{Sn}^{2+}$  находятся атомы теллура. Это согласуется с данными *hcp*-структуры кристаллических пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [7], согласно которым в локальном окружении атомов сурьмы находятся атомы теллура. Аналогичные параметры имеет спектр примесных атомов  $^{119m}\text{Sn}$ , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов  $^{119}\text{Sb}$  в узлах сурьмы кристаллической решетки  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  (см. рис. 6, см. также [11]), и можно сделать вывод, что в обоих случаях в локальном окружении атомов  $^{119m}\text{Sn}^{2+}$  находятся только атомы теллура.

В случае материнских атомов  $^{119m}\text{Te}$  спектр представляет собой наложение двух уширенных линий

( $G = 1.41\text{--}1.46$  мм/с). Более интенсивная линия с изомерным сдвигом  $IS = 2.42(2)$  мм/с, лежащим в области изомерных сдвигов спектров интерметаллических соединений олова, отвечает центрам  $^{119m}\text{Sn}^0$ , образовавшимся после распада материнских атомов  $^{119m}\text{Te}$  в узлах теллура. В слоистой решетке *hcp*-фазы  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  имеются три типа слоев теллура [5], что приводит к появлению неоднородного изомерного сдвига в дополнение к квадрупольному расщеплению и значительному уширению спектральной линии.

Менее интенсивная линия с  $IS = 3.51(2)$  мм/с отвечает центрам  $^{119m}\text{Sn}^{2+}$ , образовавшимся после распада материнских атомов  $^{119m}\text{Te}$ , сместившихся из узлов теллура в узлы  $\text{Sb}$  или  $\text{Ge}$ , за счет энергии отдачи, сопровождающей радиоактивный распад изотопа  $^{119m}\text{Te}$ . Набор узлов, в которые смещается дочерний атом  $^{119}\text{Sb}$ , также приводит к неоднородному изомерному сдвигу и к значительному уширению спектральной линии.

Аналогичную структуру имеют спектры примесных атомов  $^{119m}\text{Sn}$ , образующиеся после радиоактивного распада материнских атомов  $^{119m}\text{Te}$  в узлах теллура кристаллических решеток  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  и  $\text{GeTe}$  (см. рис. 6), и можно сделать вывод, что во всех случаях в локальном окружении атомов  $^{119m}\text{Sn}^{2+}$  находятся только атомы теллура.

Атомы  $^{119m}\text{Sn}$ , которые в результате электронного захвата из  $^{119}\text{Sb}$  или цепочки электронных захватов из  $^{119m}\text{Te}$  оказываются зафиксированными в узлах  $\text{Sb}$  или  $\text{Te}$  решетки *hcp*  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , можно рассматривать как модели антиструктурных дефектов, так как электронный аналог атома одной подрешетки (германиевой) оказывается в узле другой подрешетки.

#### 4. Заключение

Показано, что атомы олова и замещаемые ими атомы германия в структуре аморфных и поликристаллических  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{Ge}_{1.5}\text{Te}_{8.5}$  имеют различную симметрию локального окружения (тетраэдрическую в аморфной фазе и октаэдрическую в кристаллической фазе). Этот вывод находится в согласии с результатами исследований пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  методом XANES [1]. Методом эмиссионной мессбауэровской спектроскопии на примесных центрах  $^{119m}\text{Sn}$ , образующихся после радиоактивного распада материнских атомов  $^{119}\text{Sb}$  и  $^{119m}\text{Te}$ , идентифицированы антиструктурные дефекты олова в узлах сурьмы и теллура кристаллических пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Уширение спектров антиструктурных дефектов объясняется либо набором возможных атомов (сурьмы, германия, теллура) в локальном окружении узлов теллура, либо аналогичным набором узлов, в которые смещается дочерний атом  $^{119}\text{Sb}$ .

#### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## Список литературы

- [1] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga. *Nature Materials*, **3**, 703 (2004).
- [2] C. Hu, Z. Yang, C. Bi, H. Peng, L. Ma, C. Zhang, Z. Gu, J. Zhu. *Acta Materialia*, **188**, 121 (2020).
- [3] K. Bobokhuzhaev, A. Marchenko, P. Seregin. *Structural and antistructural defects in chalcogenide semiconductors. Mössbauer spectroscopy* (Academic Publishing, 2020).
- [4] Л.Н. Серегина, Ф.С. Насрединов, Б.Т. Мелех, З.В. Маслова, Э.Ю. Тураев, П.П. Серегин. *Физика и химия стекла*, **3**, 328 (1977).
- [5] M. Micoulaut, K. Gunasekera, S. Ravindren, P. Boolchand. *Phys. Rev. B*, **90**, 094207 (2014).
- [6] А.В. Марченко, П.П. Серегин, Е.И. Теруков, К.Б. Шахович. *ФТП*, **53**, 718 (2019).
- [7] T. Kato, K. Tanaka. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 7340 (2005).
- [8] R.M. Shelby, S. Raoux. *J. Appl. Phys.*, **105**, 104902 (2009).
- [9] T. Siegrist, P. Jost, H. Volker. *Nature Materials*, **10**, 202 (2011).
- [10] V. Sousa. *Microelectronic Engin.*, **88**, 807 (2011).
- [11] F. Ambe, S. Ambe. *J. Chem. Phys.*, **73**, 2029 (1980).

Редактор Л.В. Шаронова

## LOCAL STRUCTURE OF GERMANIUM ATOMS AND ANTI-STRUCTURE DEFECTS OF TIN IN AMORPHOUS AND CRYSTALLINE $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ FILMS

A.V. Marchenko<sup>1</sup>, E.I. Terukov<sup>2,3</sup>, F.S. Nasredinov<sup>4</sup>, Yu.A. Petrushin<sup>1</sup>, P.P. Seregin<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Herzen State Pedagogical University of Russia, 191186 St. Petersburg, Russia

<sup>2</sup> Ioffe Institute, 194021 St. Petersburg, Russia

<sup>3</sup> St. Petersburg Electrotechnical University „LETI“, 197376 St. Petersburg, Russia

<sup>4</sup> Peter the Great St. Petersburg Polytechnic University, 195251 St. Petersburg, Russia

**Abstract** The absorption Mössbauer spectroscopy on  $^{119}\text{Sn}$  impurity centers has shown that germanium atoms in the structure of amorphous and polycrystalline  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films have different local symmetries (tetrahedral in the amorphous phase and octahedral in the crystalline phase). The emission Mössbauer spectroscopy at  $^{119m}\text{Sn}$  impurity centers formed after radioactive decay of the  $^{119}\text{Sb}$  or  $^{119m}\text{Te}$  parent atoms has allowed to identify tin anti-site defects at antimony and tellurium sites of crystalline  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films.