

Влияние висмута на оптические свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

© Х.Ф. Нгуен, С.А. Козюхин[†], А.Б. Певцов*

Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 Москва, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

(Получена 15 октября 2013 г. Принята к печати 18 октября 2013 г.)

Халькогенидные соединения системы Ge–Sb–Te являются перспективными материалами для применения в устройствах фазовой памяти. В данной работе исследовалось влияние висмута на оптические свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, и было установлено, что введение висмута позволяет увеличить оптический контраст тонких пленок примерно на 30% на длине волны 400 нм. Для объяснения экспериментальных результатов высказано предположение о примесном замещении сурьмы висмутом.

1. Введение

Тонкие пленки сложных халькогенидных полупроводниковых сплавов Ge–Sb–Te (GST) интенсивно исследуются в последнее десятилетие, что связано с их успешным применением в устройствах фазовой памяти (ФП, phase change memory — PCM в англ. аббревиатуре), в частности в оптических дисках различных форматов, например, DVD-RW, Blu-Ray, а также связано с перспективами создания на их основе нового поколения ячеек энергонезависимой памяти произвольного доступа типа PC-RAM (phase change random access memory) [1–4]. Работа подобного рода устройств основана на сверхбыстрых, обратимых фазовых переходах „аморфное ↔ кристаллическое состояние“, происходящих в нанобъеме халькогенидного соединения под действием внешних низкоэнергетических воздействий — света или электрического импульса — и сопровождающихся скачкообразным изменением оптических и электрических характеристик соответственно. Несмотря на относительно простую феноменологию, природа ФП при внешних воздействиях в тонких пленках GST в настоящее время является предметом дискуссий. В основе ФП под действием электрического импульса лежит эффект переключения с памятью, открытый в халькогенидных стеклообразных полупроводниках (ХСП) в 60-х годах прошлого столетия [5,6] и описанный, например, в обзоре [4], в котором подробно разбираются разные модели данного явления. Существуют различные модели, описывающие процессы записи и стирания информации в оптических дисках под действием лазерного излучения. Например, в работах Колобова с соавт. (см. [7–9] и соответствующую библиографию в них) для объяснения сильного изменения оптических констант GST предлагается структурная модель, в основе которой лежат обратимые „прыжки“ атома германия из тетраэдрического в октаэдрическое окружение при лазерном облучении.

Дальнейшее улучшение характеристик функциональных материалов ФП, обеспечивающее максимальную

скорость фазового перехода, большое количество циклов запись/стирание и наименьшие затраты энергии при операциях программирования, чтения и стирания информации, представляет собой важную научную и практическую задачу. Одним из распространенных способов целенаправленного изменения оптических и электрических свойств полупроводниковых материалов является легирование и модификация структурной матрицы. Однако для большинства ХСП наблюдается нечувствительность к легирующим добавкам из-за большой плотности собственных дефектов, закрепляющих уровень Ферми вблизи середины щели подвижности [10]. Поэтому управление характеристиками материалов GST, критичными для работы устройств ФП, методами введения легирующих добавок требует индивидуального подхода и детального учета особенностей химического состава и структуры конкретного халькогенидного материала.

В данной работе предметом исследования было халькогенидное соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225), лежащее на линии квазибинарного разреза $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ и являющееся одним из наиболее изученных материалов в системе Ge–Sb–Te. При выборе легирующей добавки для этого соединения мы исходили из предположения, что введение элемента, являющегося изовалентным и изоморфным с одним из основных компонентов, позволит осуществить легирование по механизму замещения. Кроме того, в соединении $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ имеются катионные вакансии в метастабильной кристаллической структуре, концентрация которых лежит в диапазоне от 10 до 20% по разным оценкам [11–13]; соответственно существует вероятность того, что элемент с атомными и ионными размерами, близкими к размерам одного из компонентов, сможет занимать имеющиеся вакансии, не внося значительных деформаций в матрицу материала. Одной из таких легирующих добавок является висмут. Для ХСП этот элемент примечателен также тем, что его введение выше определенной концентрации позволяет менять тип проводимости: с *p*- на *n*-тип [14]. Известно несколько работ, в которых было показано, что введение Bi в GST225 приводит к уменьшению времени кристаллизации на 30% по сравнению с нелегированным

[†] E-mail: sergkoz@igic.ras.ru

GST225 [15,16]. Мы ранее наблюдали заметное изменение спектра комбинационного рассеяния света в тонких пленках GST225 при введении висмута [17,18]. В то же время данные об изменении оптических свойств, критичных для работы устройств ФП, в литературе практически отсутствуют. В связи с этим целью данной работы являлось исследование влияния легирования Вi на оптические свойства тонких пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

2. Методика эксперимента

2.1. Экспериментальная часть

Прямой синтез сплавов Ge–Sb–Te–Bi осуществлялся из элементов полупроводниковой степени чистоты по методике, описанной в [19]. Были синтезированы поликристаллические сплавы с содержанием 0,5, 1 и 3 масс% висмута, а также нелегированное соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Тонкие пленки были получены из синтезированных материалов термическим осаждением в вакууме на холодную подложку при температуре испарителя не более 600°C , что обеспечивало достаточно быструю сублимацию материала. Остаточное давление в камере в процессе получения тонких пленок составляло 10^{-4} Па. Данный режим обеспечивает получение аморфных пленок, что было подтверждено результатами рентгенофазового анализа (РФА) и измерения удельного сопротивления при комнатной температуре [18]. Тонкопленочные образцы были осаждены на прозрачные подложки размером 15×15 мм из стекла марки К8. Кристаллические пленки получены путем отжига аморфных пленок при температуре $(170 \pm 1)^\circ\text{C}$ в течение 5 ч в инертной атмосфере (Ar). Выбор температуры отжига обусловлен кристаллизацией аморфной фазы в кубическую структуру *fcc* типа NaCl для состава GST225 согласно литературным данным [20,21]. Результаты исследования химического состава тонких пленок методом обратного резерфордовского рассеяния (ОРР) (энергия ионов $R_d = 1.0$ и 2.7 МэВ при угле рассеяния 135°), рентгенофлуоресцентного анализа (X-ART M) и рентгеновского микроанализа (САМЕВАХ) подтвердили вхождение Вi и позволили определить его содержание в пленках с точностью не хуже $\pm 2\%$, разница в содержании висмута в тонких пленках и исходном массивном образце не превышала ± 0.2 масс% [17].

Оптические спектры пропускания измерялись при комнатной температуре на спектрофотометре „Cary 5000“ в диапазоне длин волн $\lambda = 400\text{--}2500$ нм, с разрешением 0,05 нм. Измерение оптических констант (коэффициента экстинкции k и показателя преломления n) проводилось на тонких пленках, осажденных на подложку из монокристаллического Si (100), методом спектральной эллипсометрии на приборе ЭЛЛИПС-1881А в диапазоне 380–1050 нм при фиксированном угле падения света 75° .

2.2. Методика расчетов

Расчет коэффициента поглощения α и толщины пленки d по измеренной спектральной зависимости пропускания $T(\lambda)$ проводился с использованием программного обеспечения PUMA [22]. Дисперсия для $T(\lambda)$ аппроксимировалась в соответствии с формулой [23]

$$T(\lambda) = \frac{A_1 e^{-\alpha d}}{B_1 - C_1 e^{-\alpha d} + D_1 e^{-2\alpha d}}, \quad \alpha = \frac{4\pi k}{\lambda}, \quad (1)$$

где A_1, B_1, C_1, D_1 — параметры аппроксимации, k — коэффициент экстинкции, α — коэффициент поглощения, d — толщина пленки.

Спектральные зависимости коэффициента преломления n и коэффициента экстинкции k были рассчитаны по измеренным эллипсометрическим параметрам Ψ и Δ методом численного моделирования. Дисперсия для n и k аппроксимировалась упрощенными формулами Форохи–Блумера [24]:

$$k(\hbar\omega) = \frac{A(E - E_g)^2}{E^2 - BE + C}, \quad (2)$$

$$n(\hbar\omega) = n(\infty) + \frac{B_0 E + C_0}{E^2 - BE + C}, \quad (3)$$

где $E = \hbar\omega$ — энергия фотона, E_g — оптическая ширина запрещенной зоны; A, B, C, B_0, C_0 — параметры аппроксимации; $n(\infty)$ — показатель преломления при высоких значениях энергии фотонов $\hbar\omega$; при величине ω , стремящейся к бесконечности, данный показатель незначительно отличается от единицы вследствие наличия поглощения в материале [24].

Точность сходимости результатов при моделировании определялась по формуле

$$q^2 = \frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{\Psi_i^{\text{mod}} - \Psi_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Psi_i}^{\text{exp}}} \right)^2 + \left(\frac{\Delta_i^{\text{mod}} - \Delta_i^{\text{exp}}}{\sigma_{\Delta_i}^{\text{exp}}} \right)^2 \right], \quad (4)$$

где N — число измеренных пар эллипсометрических углов Ψ и Δ , M — общее количество параметров аппроксимации; $\sigma_{\Psi}, \sigma_{\Delta}$ — стандартные отклонения экспериментальных данных, соответствующих Ψ и Δ . При расчетах использовался комплексный показатель преломления $\tilde{n} = n + ik$.

Важным оптическим параметром материала ФП, критичным для работы оптических дисков, является его оптический контраст, который определялся как разность комплексных показателей преломления кристаллической и аморфной фаз [25]:

$$\tilde{n}(fcc) - \tilde{n}(\text{amorphous}) \approx \Delta n + i\Delta k. \quad (5)$$

Для оценки влияния легирования висмутом на оптический контраст пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ рассчитывался модуль комплексного показателя преломления по формуле

$$\Delta R = \sqrt{(\Delta \tilde{n})^2} = \sqrt{(\Delta n)^2 + (\Delta k)^2}, \quad (6)$$

который затем нормировался относительно значений для нелегированного GST225 в соответствии с формулой

$$R(\%) = \frac{\Delta R(GST225+Bi) - \Delta R(GST225)}{\Delta R(GST225)} \cdot 100\%. \quad (7)$$

3. Экспериментальные результаты

3.1. Край оптического поглощения

На рис. 1 приведены экспериментальные и рассчитанные по формуле (1) спектры пропускания аморфной (1) и кристаллической (2) тонких пленок GST225, содержащих 1 масс% Bi. Видно, что степень сходимости расчетных и измеренных спектров является высокой. Аналогичные спектры были получены для остальных составов, включая тонкие пленки чистого GST225.

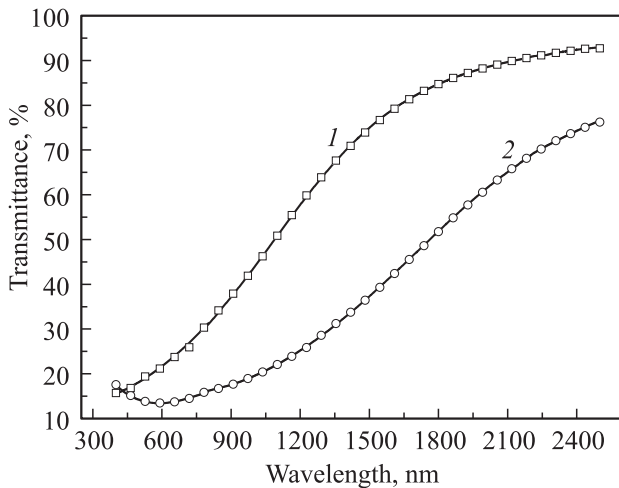


Рис. 1. Измеренные (точки) и рассчитанные (сплошные линии) спектры пропускания аморфной (1) и кристаллической (2) тонких пленок GST225, содержащих 1 масс% Bi.

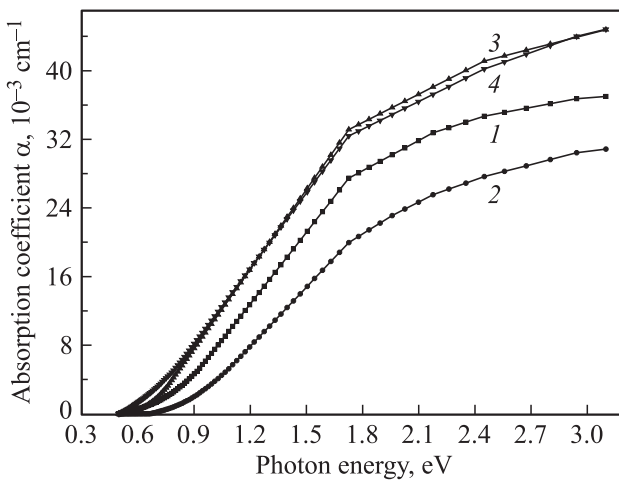


Рис. 2. Расчетные спектры коэффициента поглощения аморфных тонких пленок GST225 без висмута (1) и GST225 с массовым содержанием висмута: 0.5 (2), 1 (3), 3% (4).

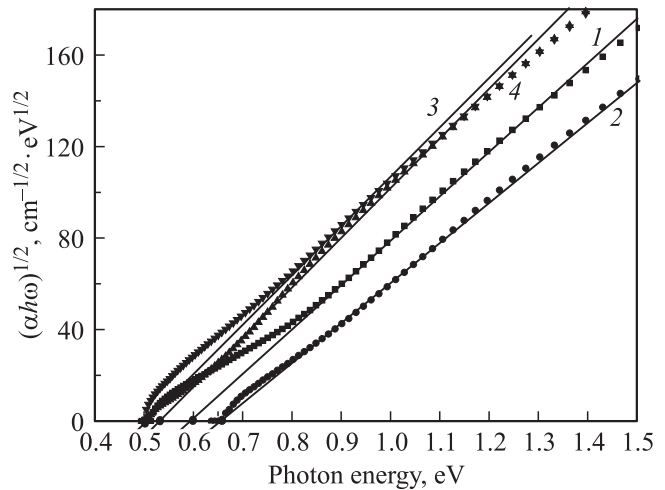


Рис. 3. Расчет по спектрам оптического поглощения E_g для аморфных тонких пленок GST225 (1) и GST225 с массовым содержанием висмута: 0.5 (2), 1 (3), 3% (4).

На рис. 2 представлены результаты расчета спектральных зависимостей коэффициента поглощения для аморфных тонких пленок GST225 без висмута и GST225 с разным содержанием висмута.

Поскольку в аморфных полупроводниках трансляционная симметрия нарушена, это приводит к модификации зависимости края собственного поглощения по сравнению с кристаллической фазой. В области энергий фотонов > 0.65 эВ для кривых 1, 2 и > 0.55 эВ для кривых 3, 4 край поглощения хорошо описывается моделью Тауца [26]:

$$\alpha \hbar\omega = B(\hbar\omega - E_g)^2, \quad (8)$$

где B — константа, E_g — оптическая ширина запрещенной зоны для аморфного полупроводника.

При энергиях фотонов < 0.65 эВ (кривые 1, 2) и < 0.55 эВ (кривые 3, 4) наблюдается характерный для аморфных полупроводников размытый спад („хвост“) коэффициента поглощения, который в большинстве случаев соответствует экспоненциальному закону или так называемому правилу Урбаха [10]:

$$\alpha = \alpha_0 \exp\left(\frac{\hbar\omega - E_g}{E_0}\right), \quad \hbar\omega < E_g, \quad (9)$$

где α_0 — коэффициент пропорциональности, E_0 — характеристическая энергия Урбаха, связанная со степенью неупорядоченности аморфной матрицы.

Для определения оптической ширины запрещенной зоны (E_g) по спектрам поглощения в соответствии с выражением (8) были построены зависимости $(\alpha \hbar\omega)^{1/2} = f(\hbar\omega)$, на которых выделялся линейный участок, и затем он экстраполировался до пересечения с осью абсцисс; точка пересечения прямой с осью соответствует значению E_g (см. рис. 3) [10]. Для нахождения характеристической энергии E_0 в соответствии с выражением (9) в спектре выделялся участок в области

хвоста Урбаха, который затем аппроксимировался экспоненциальной функцией.

Как видно из рис. 2 и 3, введение висмута в аморфную матрицу принципиально не меняет характер спектров поглощения, но приводит к изменению значений оптической ширины запрещенной зоны и параметра Урбаха, что будет подробно рассматриваться далее в разд. 4.

3.2. Эллипсометрия

Для всех исследованных составов экспериментальные спектры эллипсометрических параметров Ψ и Δ представляли собой монотонные кривые без осцилляций, на основании которых численным моделированием были рассчитаны спектральные зависимости показателя преломления n и коэффициента экстинкции k . При расчетах использовалась двухслойная модель пленки: первый слой — пленка GST толщиной d_1 , второй слой толщиной d_2 представлял собой смесь 95% GST и 5% воздуха. Введение второго слоя пленки позволяло учитывать шероховатость поверхности тонкой пленки. Результаты расчетов представлены на рис. 4. Точность расчетов варьировалась в диапазоне 0.02–0.01 для значений n и k .

Как видно из рис. 4, значения показателя преломления n изменяются от 2.6 до 4.3 в диапазоне длины волн $\lambda = 350–1000$ нм, что является типичным для аморфных пленок халькогенидов [27]. При переходе из аморфной в кристаллическую фазу наблюдается увеличение показателя преломления и коэффициента экстинкции. При этом максимальное значение n сдвигается в сторону большей энергии, а максимальное значение k сдвигается в сторону меньшей энергии (см. рис. 4). Аналогичное наблюдалось в работах [25,28,29]. Рассчитанные значения E_g с использованием формул (2) и (3) для аморфных и кристаллических пленок GST225 соответствуют значениям, приводимым в литературе [25] (0.63 и 0.4 эВ соответственно). Нужно отметить, что в [25] расчет энергии E_g проводился исходя из экспериментальных спектров для мнимой и действительной частей диэлектрической проницаемости, а не по оптическим измерениям, как в данной работе. Достаточно удовлетворительное совпадение результатов, полученных разными методами, причем на тонких пленках, полученных разными методами, является заслуживающим внимания фактом, указывающим на незначительную роль технологических факторов в приготовлении тонких пленок GST225.

Установлено, что введение висмута не вносит принципиальных изменений в характер спектральных зависимостей, показанных на рис. 4. Особенность, однако, проявляется в нелинейном поведении концентрационных зависимостей Δn и Δk (оптический контраст в соответствии с формулой (5)), представленных на рис. 5 для двух длин волн 400 и 650 нм. Как видно из данного рисунка, имеется локальный минимум при концентрации 0.5 масс% Bi, при дальнейшем увеличении содержания висмута наблюдается рост и показателя

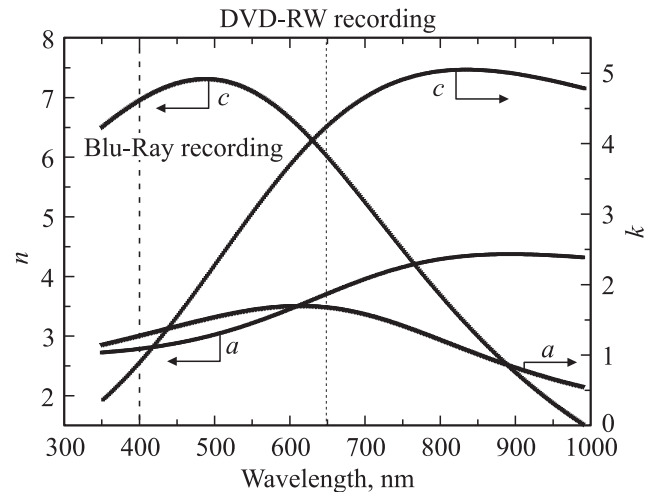


Рис. 4. Спектральные зависимости n и k для аморфной (а) и кристаллической (с) пленок GST225. Вертикальными штриховыми линиями отмечены рабочие длины волн для оптических дисков формата Blu-Ray (400 нм) и формата DVD-DW (650 нм).

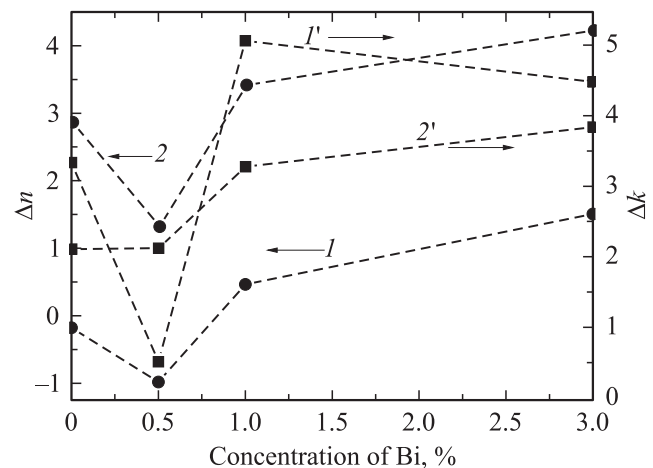


Рис. 5. Концентрационные зависимости Δn ($I, 2$) и Δk ($I', 2'$) для длин волн 400 (I, I') и 650 нм ($2, 2'$).

преломления, и коэффициента экстинкции, что свидетельствует об увеличении оптического контраста тонкой пленки.

Нужно отметить, что нелинейное поведение концентрационных зависимостей ранее наблюдалось при исследовании термоэлектрических и электрических свойств тонких пленок GST225, легированных висмутом [30].

4. Обсуждение результатов

Обсуждение экспериментальных результатов целесообразно начать с анализа таблицы, в которую сведены полученные данные, что позволяет наглядным образом оценить эффект от введения висмута в материал фазовой памяти GST225.

Значения оптической ширины запрещенной зоны, характеристической энергии Урбаха и толщины для аморфных (*a*) и кристаллических (*c*) тонких пленок GST225, легированных висмутом

Материалы	Метод оптического пропускания		Метод эллипсометрии		
	E_0 , эВ	E_g , эВ	E_g , эВ	d_1 , нм	d_2 , нм
<i>a</i> -GST225	0.13 ± 0.01	0.61 ± 0.01	0.64 ± 0.01	71	2.5
<i>a</i> -GST225+0.5% Bi	0.08 ± 0.03	0.65 ± 0.01	0.65 ± 0.06	58	3.2
<i>a</i> -GST225+1% Bi	0.09 ± 0.01	0.53 ± 0.01	0.53 ± 0.06	44	2.9
<i>a</i> -GST225+3% Bi	0.15 ± 0.01	0.51 ± 0.01	0.50 ± 0.06	56	3.3
<i>c</i> -GST225	—	—	0.40 ± 0.01	83	15
<i>c</i> -GST225+0.5% Bi	—	—	0.41 ± 0.01	93	20
<i>c</i> -GST225+1% Bi	—	—	0.40 ± 0.01	89	18
<i>c</i> -GST225+3% Bi	—	—	0.38 ± 0.01	70	14.5

Анализ показывает, что, во-первых, наблюдается закономерное уменьшение E_g для аморфных легированных пленок с 0.65 до 0.51 эВ с увеличением концентрации Bi, а характеристическая энергия Урбаха E_0 увеличивается от 0.08 до 0.15 эВ, т.е. имеем типичные значения для аморфных полупроводников [27]; во-вторых, выявлено аномальное поведение оптических характеристик при введении 0.5 масс % Bi: увеличение E_g и одновременное уменьшение E_0 относительно значений для нелегированной пленки GST225. В-третьих, при кристаллизации аморфных пленок наблюдается уменьшение E_g , обусловленное упорядочением структуры, эффект от легирования висмутом практически не наблюдается, и в кристаллической фазе по результатам расчета также отсутствует край Урбаха.

Следует также отметить, что при использованном нами способе кристаллизации аморфной пленки (изотермическая выдержка) увеличивается шероховатость ее поверхности, что находит отражение в увеличении примерно на порядок параметра d_2 . Это коррелирует с результатами исследований аналогичных пленок в атомно-силовом микроскопе и растровом электронном микроскопе [31], в которых было показано, что в диапазоне температур от 100 до 200°C при кристаллизации происходит резкое изменение морфологии поверхности. Эффект связан с уменьшением объема материала при переходе из аморфного в кристаллическое состояние.

Поскольку, как отмечалось выше, наиболее интересными областями с точки зрения фазовой памяти являются длины волн 400 и 650 нм (см. рис. 4), то для этих двух длин волн были построены зависимости оптического контраста (R) для легированных тонких пленок, представленные на рис. 6, которые позволяют наиболее наглядно оценить эффект от легирования. Как видно из данного рисунка, при $\lambda = 400$ нм увеличение оптического контраста составляет $\sim 30\%$ и варьируется в диапазоне 15–40% при длине волны $\lambda = 650$ нм в зависимости от концентрации висмута. Таким образом, можно констатировать, что содержание висмута в концентрациях > 1 масс% является положительным фактором для материала фазовой памяти типа GST225.

Обсуждение возможного влияния висмута на оптические свойства целесообразно начать с рассмотрения структурных особенностей тонких пленок, используемых в устройствах фазовой памяти. Для большинства ХСП считается, что при ФП из аморфного в кристаллическое состояние ближний порядок практически не меняется, а основные изменения происходят на уровне среднего и дальнего порядка [32]. Однако специфика материалов ФП состоит в том, что для них фазовый переход связан не только с трансформациями на уровне дальнего порядка, но и с локальными изменениями на уровне ближнего порядка. Данный вывод был сделан на основе структурных исследований методом протяженной тонкой структуры края рентгеновского поглощения (EXAFS), который позволяет получать сведения о локальном окружении выбранных атомов, в частности о координационном числе, длине химической связи, химической природе окружения, а также сведения о параметре разупорядочения химических связей. Исследования данным методом [33] выявили, что локальная структура метастабильной кристаллической пленки

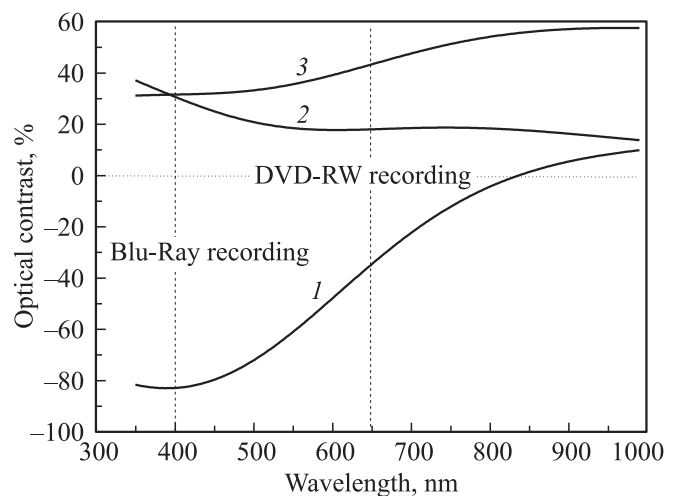


Рис. 6. Оптический контраст для пленок GST225 с массовым содержанием висмута 0.5 (1), 1 (2), 3% Bi (3).

GST225 представляет собой стабильную подрешетку из атомов Te типа fcc с атомами германия или сурьмы, расположенными близко — но недостаточно точно — в смещенном центре решетки NaCl. Такая структура подобна структуре соединения GeTe, которое изучено достаточно хорошо. Ближний порядок аморфной фазы GST225 представляет собой ту же самую решетку NaCl, в которой атом Ge переключился из октаэдрической симметрии в положение, соответствующее тетраэдрической симметрии. С учетом этих структурных результатов в работах [9,34] для состава GST225 был сделан принципиальный вывод о том, что локальное окружение вокруг атомов германия при аморфизации меняется, оно становится более упорядоченным по сравнению с кристаллической фазой. Кроме того, было предложено возможное объяснение сверхбыстрого обратимого перехода из кристаллического состояния в аморфное, которое состоит в следующем. При внешнем возбуждении (свет) одна из ослабленных химических связей Ge—Te, соответствующая удлинённому расстоянию, рвется и атом германия становится трехкоординированным. В силу того, что на такой атом германия будет действовать сила, обусловленная наличием деформированных связей, возможна ситуация, при которой атом „перекидывается“ через плоскость атомов теллура и его координация становится тетраэдрической. Подобный механизм локальной структурной трансформации характерен не только для состава $Ge_2Sb_2Te_5$, но и для других составов в системе Ge—Sb—Te, в частности для составов GeTe и GST124 [35].

Вопрос о том, какова роль сурьмы в локальных структурных трансформациях, является важным для данного подхода. В результате структурных исследований было установлено, что локальное окружение сурьмы не меняется при трансформациях, поэтому предполагается, что сурьма необходима, чтобы обеспечивать общий электронный баланс и стабилизировать деформированную кристаллическую структуру fcc . Из вышеприведенных рассуждений следует, что для материалов ФП данного класса критична роль германия, однако не менее критично и его локальное окружение, поскольку известно, что в качестве материалов ФП также используются сплавы, не содержащие германий, в частности сплавы системы Ag—In—Sb—Te (AIST), например, состав $Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5}$ [20]. Между сплавами GST и AIST существует некоторое структурное подобие, например, кубическое „окружение“ атомов в кристаллической и аморфной фазах, а также наличие „кратчайших“ и „удлинённых“ межатомных расстояний. Можно предполагать, что соответствующий ближний порядок есть достаточное условие для сверхбыстрых „перескоков“ атомов металлов (In, Ag) или полупроводника (Ge) при внешнем воздействии. При изоморфном замещении позиций сурьмы висмутом будут происходить изменения параметров ближнего порядка, поскольку объем элементарной ячейки будет увеличиваться вследствие роста ковалентного радиуса с 1.40 Å для Sb до 1.51 Å

для Vi, при этом будет уменьшаться энергия химической связи Vi—Te по сравнению со связью Sb—Te с 277.4 до 232.3 кДж/моль [36]. Таким образом, замещая атомы сурьмы атомами висмута и меняя локальное окружение вокруг атома германия, можно менять скорость фазового перехода за счет разной скорости „перескока“ атома германия. *A priori* сложно предсказать, как будет меняться скорость ФП при легировании. Однако, по всей видимости, введение висмута является положительным фактором, поскольку, как уже отмечалось, при этом растет скорость кристаллизации [15,16], уменьшается склонность к фазовому разделению при термоциклировании [30] и увеличивается оптический контраст, как установлено в данном исследовании. Как было показано в [7], основная причина изменения оптического контраста тонкой пленки — это изменения химических связей в ближнем порядке в структуре GST225 в начале процесса ФП.

5. Заключение

Исследованы оптические характеристики тонких пленок состава $Ge_2Sb_2Te_5$, легированных висмутом. Установлено, что введение висмута позволяет увеличить оптический контраст тонкой пленки: при $\lambda = 400$ нм увеличение оптического контраста составляет $\sim 30\%$ и 15–40% при длине волны $\lambda = 650$ нм в зависимости от концентрации висмута. Для объяснения экспериментальных результатов использована модель структурных трансформаций при фазовых переходах в материалах типа GST. Предполагается, что увеличение оптического контраста тонких пленок связано с замещением висмутом позиций сурьмы и изменением параметров ближнего порядка.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 11-03-00269), программы президиума РАН № 24 „Фундаментальные основы технологий наноструктур и наноматериалов“ и Министерства образования и науки РФ.

Список литературы

- [1] N. Yamada, E. Ohno, K. Nishiuchi, N. Akahira, M. Takao. *J. Appl. Phys.*, **69**, 2849 (1991).
- [2] G.W. Burr, M.J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurki, C. Lam, L.A. Lastaras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux. *J. Vac. Sci. Technol. B*, **28**, 223 (2010).
- [3] M. Nardone, M. Simon, I.V. Karpov, V.G. Karpov. *J. Appl. Phys.*, **112**, 071 101 (2012).
- [4] Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин. *ФТП*, **46** (5), 577 (2012).
- [5] Б.Т. Коломиец, Э.А. Лебедев. *РЭ*, **8**, 2097 (1963).
- [6] S.R. Ovshinsky. *Phys. Rev. Lett.*, **21** (20), 1450 (1968).
- [7] A.V. Kolobov, M. Krbal, P. Fons, J. Tominaga, T. Uruga. *Nature Chemistry*, **3**, 311 (2011).

- [8] A. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. Ankudinov, S. Yannopoulos, K. Andrikopoulos. *J. Phys.: Condens. Matter*, **16**, 5103 (2004).
- [9] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.I. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga. *Nature Mater.*, **3**, 703 (2004).
- [10] N.F. Mott, E.A. Davis. *Electron Processes in Non-Crystalline Materials* (Oxford, Clarendon Press, 1979).
- [11] T. Matsunaga, R. Kojima, N. Yamada, K. Kifune, Yo. Kubota, Yo. Tabata, M. Takata. *Inorg. Chem.*, **45** (5), 2235 (2006).
- [12] M. Wuttig, D. Lusebrink, D. Wamwangi, W. Welnic, M. Gilleßen, R. Dronskowski. *Nature Mater.*, **6**, 122 (2007).
- [13] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, S.R. Ovshinsky. *Phys. Rev. B*, **87**, 165 206 (2013).
- [14] T. Noboru Tohge, Y. Yoshitaka, M. Tsutomu, T. Masami. *Appl. Phys. Lett.*, **34**, 640 (1979).
- [15] T.-J. Park, S.-Y. Choi, M.-J. Kang. *Thin Sol. Films*, **515**, 5049 (2007).
- [16] K. Wang, D. Wamwangi, S. Ziegler, C. Steimer, M. Wuttig. *J. Appl. Phys.*, **96**, 5557 (2004).
- [17] S.A. Kozyukhin, M. Veres, H.P. Nguyen, A. Ingram, V. Kudoyarova. *Phys. Procedia*, **44**, 82 (2013).
- [18] S. Kozyukhin, V. Kudoyarova, H.P. Nguyen, A. Smirnov, V. Lebedev. *Physica Status Solidi C*, **8** (9), 2688 (2011).
- [19] Н.Х. Абрикосов, Г.Т. Данилова-Добрякова. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **1**(2), 204 (1965).
- [20] E.R. Meinders, A.V. Mijiritskii, L. van Pieterse, M. Wuttig. *Optical Data Storage Phase-Change Media and Recording* (Berlin, Springer-Verlag, 2006).
- [21] С.А. Козюхин, А.А. Шерченков, В.М. Новоторцев, С.П. Тимошенко. *Росс. нанотехн.*, **6** (3–4), 194 (2011).
- [22] E.G. Birgin, I. Chambouleyron, J.M. Martinez. *J. Comput. Phys.*, **151**, 862 (1999).
- [23] R. Swanepoel. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **16**, 1214 (1983).
- [24] A.R. Forouhi, I. Bloomer. *Phys. Rev. B*, **38**, 1865 (1988).
- [25] P. Namec, J. Prikryl, V. Nazabal, M. Frumar. *J. Appl. Phys.*, **109**, 73 520 (2011).
- [26] J. Tauc. *The optical properties of solids*, ed. by F. Abeles (North Holland, Amsterdam, 1970).
- [27] A. Zakery, S.R. Elliott. *Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications*, ed. by W.T. Rhodes (Springer, Germany, 2007).
- [28] D. Strand. *European Phase Change and Ovonic Science Symposium* (Grenoble, France, 2006).
- [29] M. Wuttig, N. Yamada. *Nature Mater.*, **6**, 824 (2007).
- [30] A. Sherchenkov, S. Kozyukhin, A. Babich, P. Lazarenko. *J. Non-Cryst. Sol.*, **377**, 26 (2013).
- [31] P. Lazarenko, H.P. Nguyen, S.A. Kozyukhin, A.A. Sherchenkov. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **13**, 1400 (2011).
- [32] A.I. Popov. *Semicond. and Semimet.*, **78**, 51 (2004).
- [33] M.A. Paesler, D.A. Baker, G. Lucovsky, P.C. Taylor, J.S. Washington. *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, **9** (10), 2996 (2007).
- [34] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, T. Uruga, J. Haines. *European Phase Change and Ovonic Science Symposium*, (Cambridge, England, 2005). www.epcos.org.
- [35] W. Welnic, A. Pamungkas, R. Detemple, C. Steimer, S. Blugel, M. Wuttig. *Nature Mater.*, **5**, 56 (2006).
- [36] *CRC Handbook Chemistry and Physics*, 90th edn (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Influence of bismuth on the optical properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films

H.P. Nguyen, S.A. Kozyukhin, A.B. Pevtsov*

Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry,
Russian Academy of Sciences,
119991 Moscow, Russia
* Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract Chalcogenide alloys Ge–Sb–Te are considered to be the most promising candidates for the new type of memory — phase-change memory (PCM) devices. In this work we used substitutional doping and investigated the influence of Bi introduction on the optical properties of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ thin films. Doping with Bi increases the optical contrast of thin films $\sim 30\%$ at the wavelength of 400 nm. The experimental results can be explained with the assumption that antimony was replaced by bismuth.