

Структурное и диэлектрическое исследование тонких аморфных слоев системы Ge–Sb–Te, полученных методом высокочастотного магнетронного распыления

© Р.А. Кастро Арата¹, В.М. Стожаров¹, Д.М. Долгинцев¹, А.А. Кононов¹, Ю. Сайто², П. Фонс², Дж. Томинага², Н.И. Анисимова¹, А.В. Колобов^{1,2}

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

² Национальный институт передовых промышленных наук и технологий, 305-8565 Хигаши, Цукуба, Япония

E-mail: recastro@herzen.spb.ru

Поступила в Редакцию 15 октября 2019 г.

В окончательной редакции 23 октября 2019 г.

Принята к публикации 23 октября 2019 г.

Представлены результаты исследования структуры и процессов диэлектрической релаксации в тонких слоях системы Ge–Sb–Te. Обнаруженные дисперсия диэлектрической проницаемости и существование максимумов диэлектрических потерь в области низких частот объясняются структурными особенностями аморфной фазы исследуемых соединений.

Ключевые слова: структурные и диэлектрические свойства, халькогенидная система Ge–Sb–Te.

DOI: 10.21883/FTP.2020.02.48895.9287

1. Введение

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) сложного состава привлекают внимание исследователей в связи с их использованием в многочисленных приспособлениях микро- и оптоэлектроники. Например, в настоящее время ХСП используются при изготовлении тепловых систем отображения [1], волокон и плоских волноводов прозрачных в ИК диапазоне [2], в оптических сенсорах [3] и нелинейной оптике [4].

В последнее время интенсивно исследуются электрофизические и структурные свойства халькогенидных полупроводников [5–9], что связано с их успешным применением в устройствах энергонезависимой памяти (ФП, РСМ). Принцип работы таких устройств основан на резком изменении электрофизических свойств материала при обратимом фазовом переходе между кристаллическим и аморфным состояниями.

Одними из наиболее востребованных материалов ФП являются сложные халькогениды системы Ge–Sb–Te. На линии квазибинарного разреза GeTe–Sb₂Te₃ лежат три соединения: GeSb₄Te₇ (GST147), GeSb₂Te₄ (GST124), Ge₂Sb₂Te₅ (GST225), которые выражаются общей формулой (Sb₂Te₃)_n(GeTe)_m, где $m:n = 2:1$ (GST147); $1:1$ (GST124); $1:2$ (GST225). Все эти соединения могут применяться как материалы ФП, наиболее оптимальным набором характеристик обладает состав Ge₂Sb₂Te₅ [10]. Цель данной работы заключалась в установлении особенностей процессов диэлектрической релаксации в тонких слоях аморфной халькогенидной системы Ge–Sb–Te, полученных методом ВЧ-магнетронного распыления.

Исследование особенностей процессов диэлектрической релаксации и переноса заряда позволяет определить, на каком энергетическом уровне осуществляется транспорт носителей заряда, различая зонный и прыжковый механизмы, и какова природа носителей заряда, а также оценить целый ряд микроскопических параметров изучаемых соединений [11,12]. Процессы переноса и накопления заряда в халькогенидных системах разных составов, могут быть связаны с обменом электронами между заряженными состояниями, обусловленными особенностями структуры исследуемых систем.

2. Методика эксперимента

Тонкие пленки системы Ge–Sb–Te толщиной ~ 50 нм были получены методом ВЧ-магнетронного распыления при комнатной температуре на кремниевые подложки. Структурные особенности образцов исследовались на рентгеновском дифрактометре ДРОН-7. Полученные дифрактограммы (рис. 1), измеренные при больших углах 2θ рассеяния рентгеновских лучей в диапазоне от 10 до 80°, указывают на аморфный характер исследуемых пленок. На дифрактограммах образцов трех составов Ge–Sb–Te наблюдается слабое вырождение гало при $2\theta \approx 27-29^\circ$, порожденное интерференцией между парами атомов, наиболее часто встречающихся в исследованном соединении. Кроме того, наблюдается и дифракционный пик при $2\theta = 69^\circ$ от подложки Si (400). В табл. 1 приведены экспериментальные значения углового положения $2\theta_{\text{halo}}$ и рассчитанные расстояния S между наиболее часто встречающимися парами атомов

по формуле Керзона–Смита [13]:

$$S = \frac{7.72\lambda}{4\pi \sin \theta}, \tag{1}$$

где $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ — длина волны рентгеновского излучения $\text{CuK}\alpha_1$, угол $\theta = 2\theta_{\text{halo}}/2$.

Таблица 1. Значение структурных и релаксационных параметров ГН образцов стеклообразной системы Ge–Sb–Te

Состав	$2\theta_{\text{halo}}$, deg	S (Å)	τ_{max} (с)	$\Delta\varepsilon$	α_{HN}	β_{HN}
GeSb_4Te_7	27.00	4.05	$1.34 \cdot 10^{-5}$	$6.03 \cdot 10^{-1}$	0.91	0.67
GeSb_2Te_4	28.38	3.86	$1.76 \cdot 10^{-5}$	$6.18 \cdot 10^{-1}$	0.88	0.90
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	27.75	3.95	$1.62 \cdot 10^{-5}$	$4.20 \cdot 10^{-1}$	0.95	0.68

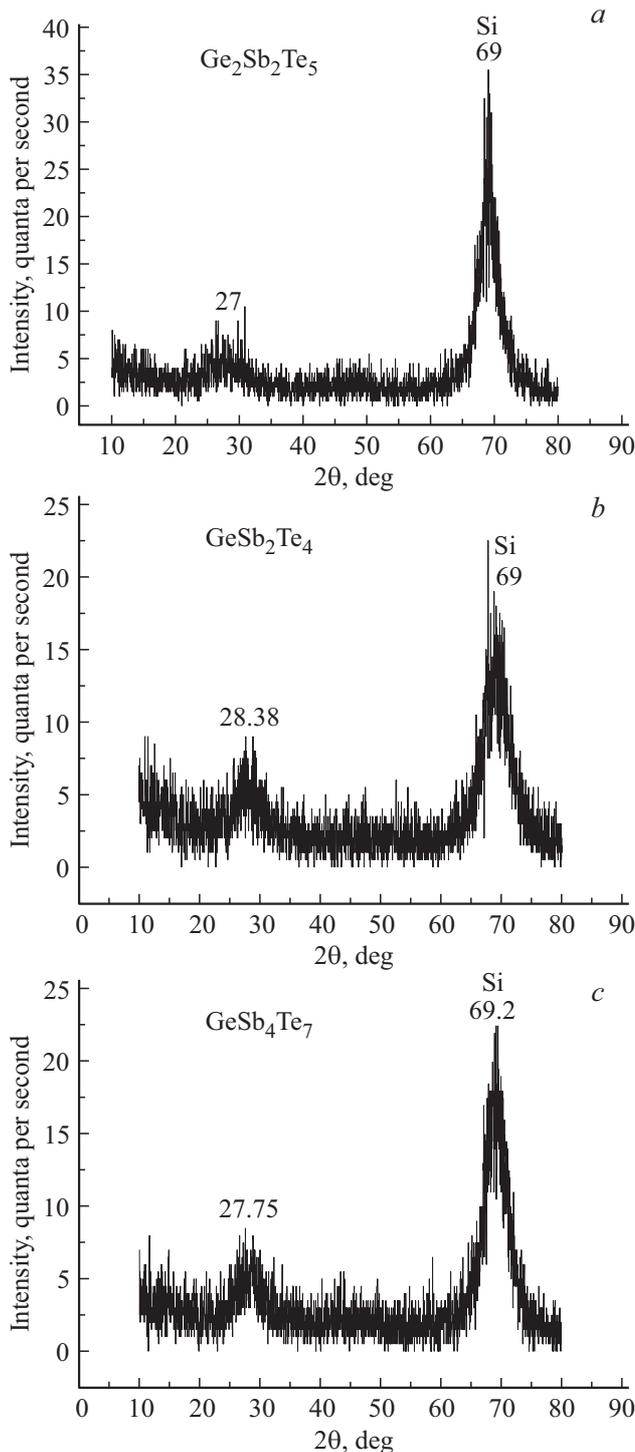


Рис. 1. Дифрактограмма образцов системы Ge–Sb–Te с указанием углов 2θ .

Исследование элементного состава образцов производилось с использованием сканирующего электронного микроскопа (SEM) Carl Zeiss EVO 40. Для определения атомарного состава пленок были выбраны точки на сканах, для которых получены спектры атомарного содержания образцов. В табл. 1 приводятся данные атомных % содержания химических элементов в исследуемых образцах состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Измерения диэлектрических спектров исследуемых слоев были выполнены на спектрометре „Concept-81“ (Novocontrol Technologies GmbH), предназначенном для исследования диэлектрических и электропроводящих свойств широкого класса материалов. Измерения проводились в диапазоне частот $f = 10^2 \dots 10^7$ Гц при комнатной температуре. Напряжение, подаваемое на образцы, составляло $U = 10^{-1}$ В. Относительная погрешность эксперимента не превышала $\pm 3\%$.

В качестве экспериментальных данных выступали значения мнимой и действительной частей импеданса ячейки с измеряемым образцом:

$$Z^*(\omega) = R + \frac{1}{i\omega C} = Z' + iZ'' = \frac{U_0}{I^*(\omega)}. \tag{2}$$

Спектры комплексной диэлектрической проницаемости и проводимости рассчитывались из спектров импеданса по следующим формулам:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0}, \tag{3}$$

где $C_0 = \frac{\varepsilon_0 S}{d}$ — емкость пустой ячейки.

3. Результаты и обсуждение

Частотная зависимость диэлектрической проницаемости ε' при комнатной температуре слоев системы Ge–Sb–Te представлена на рис. 2. Из рисунка видно, что ε' уменьшается с увеличением частоты. Как известно, уменьшение ε' с частотой происходит вследствие уменьшения вклада дипольно-ориентационной поляризации. Так как ориентация диполей занимает больше времени, чем другие типы поляризации (электронная, ионная, поляризация пространственного заряда), диполи не успевают поворачиваться достаточно быстро, и их вращение отстает от изменения электрического поля. При высоких частотах переменного электрического поля диполь будет совершенно не способен следовать

за полем, и ориентационная поляризация прекратится. Таким образом, ϵ' уменьшается, приближаясь к постоянному значению при высоких частотах, вследствие вклада только электронной поляризации и поляризации пространственного заряда [14].

Измерение величины диэлектрических потерь $\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$ в исследуемых слоях (рис. 3) выявило существование максимума потерь в области средних частот. Наличие максимума на кривых $\text{tg } \delta = f(\omega)$ при комнатной температуре свидетельствует о существовании релаксационных процессов, обуславливающих релаксационные потери в исследуемых образцах.

Во многих неупорядоченных системах дисперсию диэлектрической проницаемости и существование максимума потерь связывают с наличием в структуре сложного спектра релаксаторов. Для выявления характера распределения релаксаторов по временам релаксации в системе Ge–Sb–Te была использована двухпараметрическая функция Гавриляк–Негами (ГН) [15]:

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{[1 + (i\omega\tau)^{\alpha_{\text{HN}}}\beta_{\text{HN}}]}, \quad (4)$$

где ϵ_∞ — высокочастотный предел действительной части диэлектрической проницаемости, $\Delta\epsilon$ — диэлек-

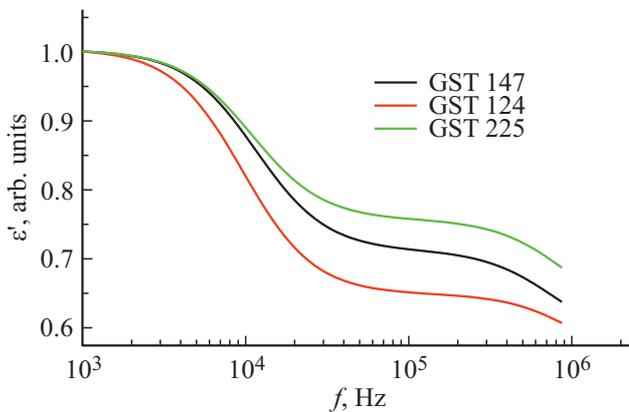


Рис. 2. Частотная зависимость диэлектрической проницаемости слоев системы Ge–Sb–Te.

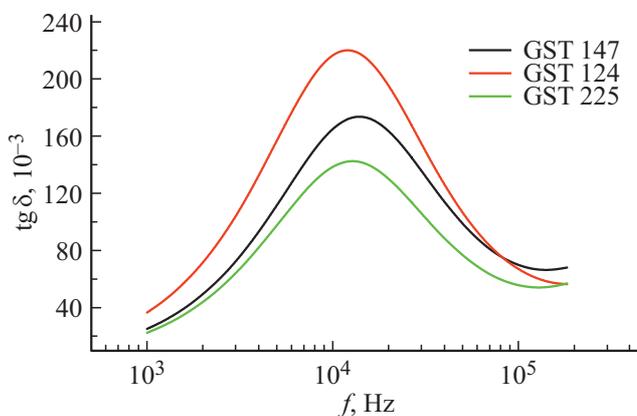


Рис. 3. Частотная зависимость диэлектрического фактора потерь слоев системы Ge–Sb–Te.

Таблица 2. Элементный состав образцов Ge₂Sb₂Te₅ (вес. % и ат. % содержания химических элементов)

Элемент	Массовая доля, %	Атомная доля, %
Ge	14.99 (1.74)	23.41
Sb	25.23 (1.31)	23.49
Te	59.78 (1.64)	53.10

Примечание. В скобках указана погрешность определения массовой доли.

трический инкремент (разность между низкочастотным и высокочастотным пределами), $\omega = 2\pi f$, α_{HN} и β_{HN} — параметры формы, описывающие соответственно симметричное ($\beta = 1.00$ — распределение Коула–Коула) и асимметричное ($\alpha = 1.00$ — распределение Коула–Дэвидсона) расширения функции релаксации.

Значения релаксационных параметров, для образцов с различным процентным содержанием элементов Ge, Sb и Te представлены в табл. 1. По результатам аппроксимации экспериментальных кривых $\text{tg } \delta = f(\omega)$ функцией ГН можно заключить, что в исследуемых системах наблюдается недебаевский колебательный процесс с распределением времен релаксации согласно модели Коула–Дэвидсона для случая несимметричного распределения релаксаторов по временам релаксации ($\beta \neq 1.00$).

Обнаруженную дисперсию диэлектрической проницаемости и существование максимумов диэлектрических потерь в области средних частот можно объяснить структурными особенностями аморфной фазы системы Ge–Sb–Te. Как и в случае кристаллической фазы системы, можно предположить проявление дипольно-релаксационной и межфазной поляризации.

Известно, что искаженная октаэдрическая координация атомов, характеризующая кристаллическую фазу, частично сохраняется в аморфной фазе Ge–Sb–Te [16–18]. Позиции атомов Ge и Sb отклоняются от идеальных положений в каменной соли не случайным способом, а определенным коррелированным способом относительно соседних атомов Te [19,20]. Данное расположение атомов создает структурные единицы, обладающие дипольным моментом, межфазная поляризация может быть обусловлена разделением зарядов на границе между кристаллитами.

Свой вклад в релаксацию может вносить и реорганизация структурных единиц типа АВВВ (или 4-членных колец [21]), также представляющих собой структурные единицы кристаллической фазы. В качестве одной из причин существования двух релаксационных процессов в области средних температур и частот авторами [10,22] рассматривается локальная и кооперативная перестановки структурных групп GeTe и/или Sb₂Te₃ в аморфной фазе, но мы полагаем, что существование таких структурных групп весьма спекулятивно.

Нелинейное поведение релаксационных характеристик аморфных тонких пленок в ряду составов 147 → 124 → 225 может быть обусловлено структурными изменениями, которые претерпевает аморфная система, при увеличении концентрационной доли германия и уменьшении концентрационной доли сурьмы. Согласно представленным данным рентгеноспектрального анализа (табл. 1), наблюдается изменение расстояния S между наиболее часто встречающимися парами атомов. Уменьшение или увеличение S обуславливает изменение поляризованности, за счет изменения результирующего дипольного момента системы. Изменение поляризованности системы, в свою очередь, выражается в изменении величины диэлектрической проницаемости. Из исследуемых пленок, полученных методом магнетронного распыления, наиболее оптимальным составом с точки зрения диэлектрических характеристик является система $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: данная система обладает наибольшей диэлектрической проницаемостью при наименьшем значении диэлектрических потерь.

4. Заключение

Экспериментально исследованы структурные особенности и процессы диэлектрической релаксации в тонких слоях аморфной халькогенидной системы Ge-Sb-Te , полученных методом магнетронного распыления. Обнаруженные дисперсия диэлектрической проницаемости и существование максимумов диэлектрических потерь в области средних частот объясняются структурными особенностями исследуемых образцов. Система $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ обладает наибольшим значением диэлектрической проницаемости при наименьшем значении диэлектрических потерь.

Конфликт интересов

Авторы статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D. Cha, H. Kim, Y. Hwang, J. Jeong, J. Kim. *Appl. Optics*, **51** (23), 5649 (2012).
- [2] G.E. Snopatin, V.S. Shiryayev, V.G. Plotnichenko, E.M. Dianov, M.F. Churbanov. *Inorganic Mater.*, **45** (13), 1439 (2009).
- [3] J. Charrier, M.L. Brandily, H. Lhermite, K. Michel, B. Bureau, F. Verger, V. Nazabal. *Sensors Actuators B: Chem.*, **173**, 468 (2012).
- [4] B. Zhang, W. Guo, Y. Yu, C. Zhai, S. Qi, A. Yang, L. Li, Z. Yang, R. Wang, D. Tang, G. Tao, B. Luther-Davies. *J. Am. Ceramic Soc.*, **98** (5), 1389 (2015).
- [5] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga. *Nature Materials*, **3**, 703 (2004).
- [6] K. Shportko, S. Kremers, M. Woda, D. Lencer, J. Robertson, M. Wuttig. *Nature Materials*, **7**, 653 (2008).
- [7] T. Siegrist, P. Jost, H. Volker, M. Woda, P. Merkelbach, C. Schlockermann, M. Wuttig. *Nature Materials*, **10**, 202 (2011).
- [8] W. Zhang, A. Thiess, P. Zalden, R. Zeller, P.H. Dederichs, J.Y. Raty, M. Wuttig, S. Blugel, R. Mazzarello. *Nature Materials*, **11**, 952 (2012).
- [9] S. Gabardi, S. Caravati, G.C. Sosso, J. Behler, M. Bernasconi. *Phys. Rev. B*, **92** 054201 (2015).
- [10] S.A. Kozyukhin, K.D. Tsendin, H.P. Nguyen, V.V. Kozik. *Изв. вузов. Физика*, **57** (7/2), 67 (2014).
- [11] E. Prokhorov, J.J. Gervacio-Arciniega, G. Luna-Barcenas, Y. Kovalenko, F.J. Espinoza-Beltran, G. Trapaga. *J. Appl. Phys.*, **113**, 113705 (2013).
- [12] R.A. Castro, V.A. Bordovsky, N.I. Anisimova, G.I. Grabko. *Semiconductors*, **49** (3), 365 (2009).
- [13] М.И. Корсунский. *Физика рентгеновых лучей* (М.-Л., ОНТИ, 1936).
- [14] N.I. Anisimova, V.A. Bordovsky, G.I. Grabko, R.A. Castro. *Semiconductors*, **44** (8), 1004 (2010).
- [15] K. Kremer, A. Schonhals. *Broadband dielectric spectroscopy* (Springer, Berlin-Heidelberg, 2003).
- [16] J. Akola, R.O. Jones. *Phys. Rev. B*, **76**, 235201 (2007).
- [17] S. Caravati, M. Bernasconi, T.D. Kühne, M. Krack, M. Parrinello. *Appl. Phys. Lett.*, **91**, 171906 (2007).
- [18] M. Krbal, A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, S.R. Elliott, J. Hegedus, T. Uruga. *Phys. Rev. B*, **83**, 054203 (2011).
- [19] J. Tominaga, T. Shima, M. Kuwahara, T. Fukaya, A. Kolobov, T. Nakano. *Nanotechnology*, **15**, 411 (2004).
- [20] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, S.N. Yannopoulos, K.S. Andrikopoulos, T. Uruga. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **44**, 3345 (2005).
- [21] J. Hegedüs, S.R. Elliott. *Nature Materials*, **7**, 399 (2008).
- [22] R. Ruiz Santos, E. Prokhorov, J. González-Hernández, G. Luna-Bárcenas, Yu. Kovalenko. *J. Non-Cryst. Sol.*, **356**, 2541 (2010).

Редактор А.Н. Смирнов

Structural and dielectric study of thin amorphous layers of Ge–Sb–Te system prepared by RF magnetron sputtering

R.A. Castro-Arata¹, V.M. Stozharov¹, D.M. Dolginsev¹, A.A. Kononov¹, Y. Saito², P. Fons², J. Tominaga², N.I. Anisimova¹, A.V. Kolobov^{1,2}

¹ Herzen State Pedagogical University of Russia, 191186 St. Petersburg, Russia

² National Institute of Advanced Industrial Science & Technology, 305-8565 Tsukuba Central 5, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Japan

Abstract Results of a research of structure and processes of a dielectric relaxation in thin layers of the Ge–Sb–Te system are presented. The observed dispersion of dielectric permittivity and the existence of dielectric loss maxima in the low-frequency region are explained by structural features of the amorphous phase of studied compositions.