

Фазовые переходы в тонких пленках халькогенидов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ по данным комбинационного рассеяния света

© А.П. Авачев, С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, С.А. Козюхин*, К.В. Митрофанов[†], Е.И. Теруков⁺

Рязанский государственный радиотехнический университет,
390005 Рязань, Россия

* Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук,
119991 ГСП-1 Москва, Россия

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

(Получена 18 октября 2011 г. Принята к печати 31 октября 2011 г.)

Представлено исследование спектров комбинационного рассеяния света в тонких пленках халькогенидных полупроводников состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с целью определения температур фазовых переходов, происходящих при воздействии лазерного излучения.

1. Введение

В настоящее время большое внимание уделяется исследованию свойств материалов с переменным фазовым состоянием, которые уже нашли свое применение в качестве основы современных CD и DVD [1]. Одним из таких материалов, нашедшим наиболее широкое применение, является халькогенидное соединение состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. При приложении к пленкам данного состава внешнего воздействия с энергией выше определенного порогового значения в них могут происходить процессы, приводящие к изменениям их фазового состояния (аморфного, кристаллического с кубической структурой или кристаллического с гексагональной структурой [2–5]). Важными параметрами таких процессов являются мощность, необходимая для осуществления фазового перехода, и температура пленки в этот момент.

Целью работы являлось определение температуры фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое в структурах на основе тонких пленок халькогенидов состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с применением метода спектроскопии комбинационного рассеяния света для использования при разработке элементов памяти на основе материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с учетом энергопотребления и теплоотвода.

Используемый в работе метод анализа данных спектроскопии комбинационного рассеяния позволяет определить температуру, при которой происходят переходы из одного метастабильного состояния в другое. Подобные результаты получают также и на основе дифференциально-термического анализа, однако в случае его использования применительно к тонким пленкам материала для получения результата необходимо иметь достаточное количество материала (единицы миллиграммов), что достигается путем соскабливания большого количества пленок. При этом предполагается, что этот процесс не влияет на параметры материала. Такое допущение исключается в случае применения неразрушающего метода, используемого в данной работе.

2. Экспериментальная часть

Аморфные слои $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ были получены методом термического напыления в вакуумной камере на подложки из ситалла с различным металлическим покрытием (Al и TiN), вид которого влияет на образование пленки в процессе роста, что приводит к различиям в свойствах пленки и параметрах исследуемых в работе процессов. Алюминий выбирался в качестве нижнего контактного слоя ввиду простоты его термического напыления и широкого применения в качестве омических контактов, TiN выбирался ввиду его высокой температуры плавления (что необходимо в случае использования его в качестве нагревательного элемента для осуществления фазовых переходов, исследуемых в дальнейшей работе). В качестве исходного материала для напыления использовался поликристаллический состав $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, синтезированный из элементов полупроводниковой степени чистоты по методике, описанной в [6]. Фазовый состав полученных пленок определялся по данным рентгенофазного анализа (Rigaku D/MAX, излучение $\text{Cu K}\alpha$, длина волны $\lambda = 0.15481$ нм). Химический состав полученных пленок анализировался с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6460LV (JEOL) с энергодисперсионным спектрометром Inka-Sight (Oxford). Было установлено, что состав аморфных пленок в пределах точности ± 1 ат% соответствует исходному соединению $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Спектры комбинационного рассеяния регистрировались при комнатной температуре с использованием спектрометрической установки Jobin-Yvon T64000, оснащенной конфокальным микроскопом (был использован объектив с 50-кратным увеличением). Калибровка проводилась по линии тестового образца Si(111). В качестве источника возбуждения использовался аргоновый лазер (при длине волны излучения $\lambda = 514$ нм коэффициент поглощения равен 2,3, что позволяет производить нагрев исследуемых пленок), луч которого фокусировался в пятно диаметром 3 мкм. Спектры регистрировались в геометрии рассеяния „назад“.

[†] E-mail: ashlost@mail.ru

3. Результаты и обсуждение

В ходе экспериментов проводилась регистрация спектров комбинационного рассеяния при различной мощности используемого лазерного излучения. В результате были получены спектры двух типов. В спектрах первого типа в диапазоне значений волновых чисел от 120 до 150 см^{-1} присутствуют два узких пика, амплитуда первого из которых меньше амплитуды второго, или один широкий пик [7,8]. В спектрах второго типа присутствуют два пика, положение первого из которых находится в диапазоне волновых чисел от 110 до 145 см^{-1} , положение второго — в диапазоне от 145 до 160 см^{-1} , при этом амплитуда первого пика больше амплитуды второго (рис. 1). Наличие первого пика связывают с колебаниями гетерополярной связи в тетраэдрическом образовании типа GeTe_4 и пирамидальном SbTe_3 , наличие второго пика — с колебаниями связей Sb-Sb в комплексе $(\text{Te}_2)\text{Sb}(\text{Te}_2)$, в котором атомы Sb соединены с четырьмя атомами Te [9]. Это объясняется также наличием соединений типа $(\text{TeSb})\text{Sb-Sb}(\text{Te}_2)$ и $(\text{Sb}_2)\text{Sb-Sb}(\text{SbTe}_2)$, в которых один из четырех атомов Te замещен атомом Sb [9].

Увеличение амплитуд пиков, соотношения интенсивностей первого и второго пиков, а также расстояния между ними при увеличении мощности лазерного излучения, т.е. при увеличении температуры образца, свидетельствуют о процессе фазового перехода [9–11]. В результате этого в кристаллической структуре также увеличивается значение длины связи Ge-Te [12]. Таким образом, первый тип полученных спектров соответствует наличию в исследуемых пленках аморфного фазового состояния, второй тип — наличию кристаллического фазового состояния с кубической структурой (интенсивности пиков примерно равны) и кристаллического фазового состояния с гексагональной структурой (амплитуда первого пика больше амплитуды второго в 1.5 раза и более).

Пики, относящиеся к пленке, в которой произошел фазовый переход из кристаллической фазы с кубической структурой в кристаллическую фазу с гексагональной структурой, четко выделяются на фоне остального спектра. Это связано с использованием длительного времени накопления сигнала, в то время как при использовании импульсного лазерного излучения пики в спектрах имеют нечеткие очертания и малую интенсивность [13].

При использовании в ходе экспериментов лазерного излучения, мощность которого составляла $< 0.17\text{ мВт}$, были получены спектры, характер которых свидетельствует о наличии в исследуемой области образца аморфной фазы. При использовании в ходе экспериментов лазерного излучения мощностью $> 0.17\text{ мВт}$ были получены спектры, характер которых свидетельствует о наличии в исследуемой области образца кристаллической фазы. При этом выделяют два вида фазовых переходов: аморфная фаза \rightarrow кристаллическая фаза с кубической структурой, кристаллическая фаза с кубической структурой \rightarrow кристаллическая фаза с гексагональной структурой. Первый переход наблюдался при использовании

лазерного излучения мощностью 0.17 мВт , второй переход при использовании лазерного излучения мощностью 0.35 мВт .

Использование мощности лазерного излучения $> 0.35\text{ мВт}$ привело к увеличению амплитуды спектральных пиков, но не соотношения между ними, что объясняется увеличением площади области с измененным фазовым состоянием при увеличении мощности

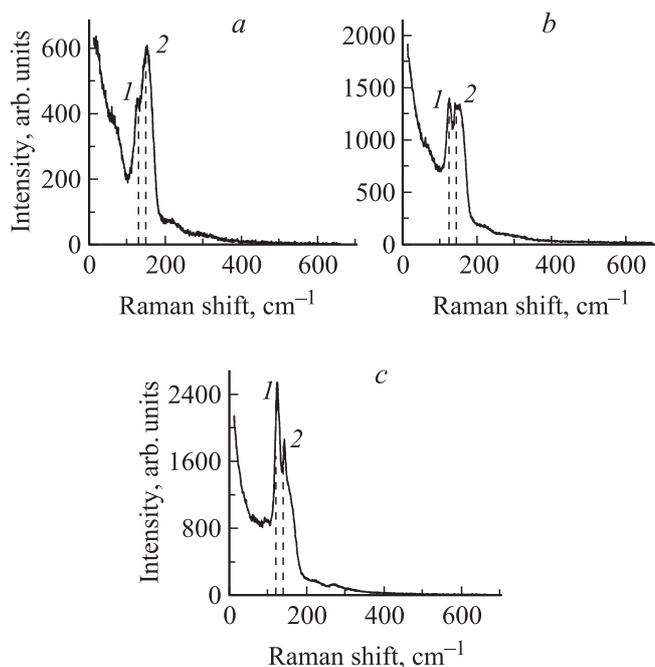


Рис. 1. Характерные спектры комбинационного рассеяния образца с нижним контактом из TiN . Фазовое состояние пленки: *a* — аморфное, *b* — кристаллическое с кубической структурой, *c* — кристаллическое с гексагональной структурой. 1, 2 — пики, характеризующие фазовое состояние пленки.

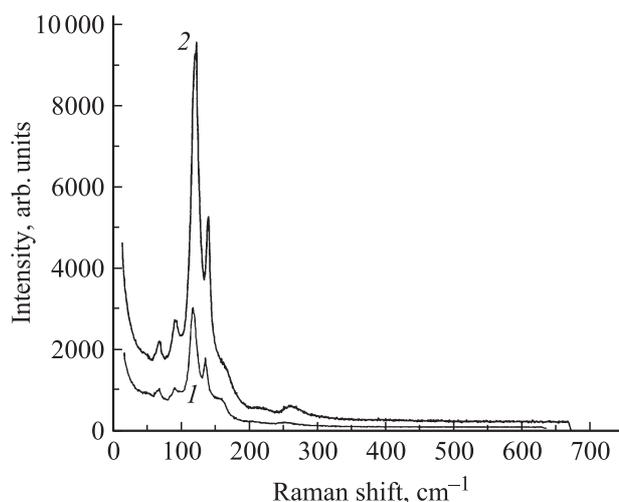


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния образца с нижним контактом из TiN , иллюстрирующие увеличение амплитуды спектральных пиков с увеличением мощности лазерного излучения. Мощность излучения, мВт: 1 — 1.1, 2 — 1.7.

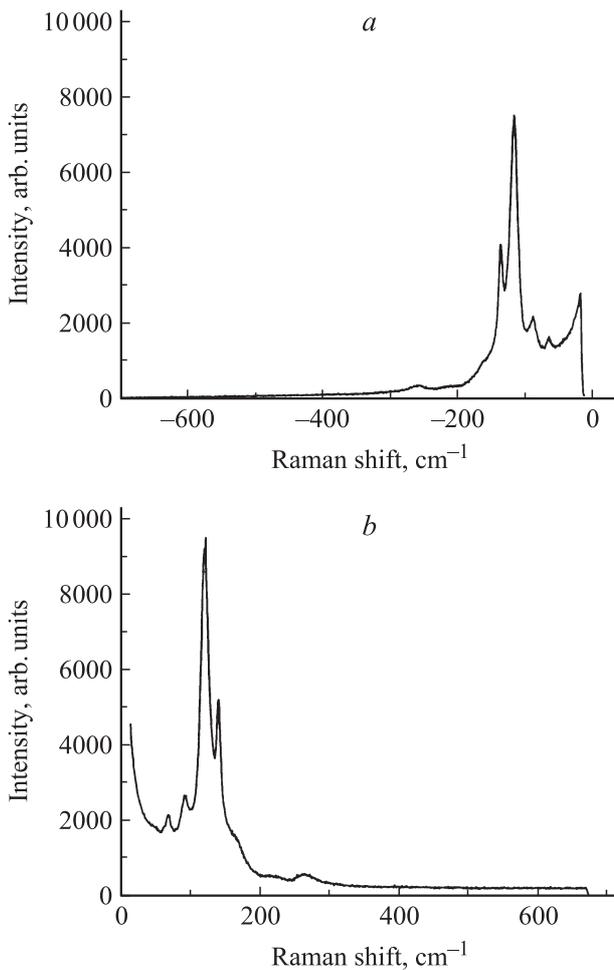


Рис. 3. Спектры комбинационного рассеяния образца с нижним контактом из TiN, соответствующие стоксову рассеянию (а), антистоксову рассеянию (b).

лазерного излучения ввиду ее неравномерного распределения (рис. 2).

Значения интегральных интенсивностей в полученных спектрах для стоксова и антистоксова рассеяния различаются (рис. 3).

Значения температур в области исследуемого образца, подвергнутого воздействию лазерного излучения, были рассчитаны на основании определения интегральных интенсивностей и соответствующих частот пиков выбранных спектров для стоксова и антистоксова рассеяния. Выражение для соотношения интенсивностей комбинационного рассеяния [14–17] в данном случае в силу равных значений сдвигов для пиков, соответствующих стоксову и антистоксову рассеянию, имеет вид

$$\frac{I_{AS}}{I_S} = \exp\left(-\frac{\hbar\Omega}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где I_S — интегральная интенсивность стоксова рассеяния, I_{AS} — интегральная интенсивность антистоксова рассеяния, \hbar — постоянная Планка, Ω — частота фонона, k_B — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура.

Выражая абсолютную температуру, получим

$$T = \frac{\hbar\Omega}{k_B \ln(I_S/I_{AS})}. \quad (2)$$

В результате были получены следующие минимальные значения температур фазовых переходов: 152°C для перехода аморфная фаза → кристаллическая фаза с кубической структурой, 255°C для перехода кристаллическая фаза с кубической структурой → кристаллическая фаза с гексагональной структурой. Полученные данные хорошо соотносятся с данными, полученными другими авторами с применением разных методов анализа [9,18,19]. В частности, в работе [20] с использованием рентгенодифракционного анализа были получены значения температур 130 и 200°C для первого и второго переходов соответственно. В работе [21] посредством измерения сопротивления пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ были получены значения 140 и 300°C для первого и второго переходов соответственно. Одними из наиболее близких к полученным в данной работе значениям температур являются результаты дифференциально-сканирующей калориметрии, представленные в работе [22]: 145 – 190 и 205 – 230°C для первого и второго переходов соответственно. Кроме того, эти результаты сравниваются с данными других работ, в которых диапазоны температур подобных фазовых превращений соответствуют 140 – 172 и 200 – 256°C (365°C) для первого и второго переходов соответственно. Расхождения этих данных друг с другом и с результатами данной работы могут быть связаны с особенностями конкретных объектов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ или методов исследования.

4. Заключение

В результате работы были получены серии спектров комбинационного рассеяния света в тонких пленках халькогенидных соединений состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и проведен их анализ, подтвердивший начальное аморфное фазовое состояние исследуемых пленок и переходы под действием лазерного излучения мощностью 0.17 мВт в кристаллическое фазовое состояние с кубической структурой и мощностью 0.35 мВт в кристаллическое фазовое состояние с гексагональной структурой. По соотношению интенсивностей спектральных пиков были определены значения температур данных фазовых переходов в исследуемых пленках: 152 и 255°C . Найденные значения находятся в соответствии с результатами, полученными с помощью других методов, что подтверждает применимость метода определения температур фазовых переходов в тонких пленках халькогенидных соединений $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при воздействии лазерного излучения с помощью анализа спектров комбинационного рассеяния. Полученные результаты также представляют интерес при разработке элементов фазовой памяти.

Работа проведена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации и гранта РФФИ № 11-03-00269.

Список литературы

- [1] A. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga. Proc. Mater. Res. Soc., **918E**, H04-05 (2006).
- [2] E.R. Meinders, A.V. Mijiritskii, L. van Pieteron, M. Wuttig. *Optical Data Storage Phase-Change Media and Recording* (Springer, Berlin, 2006) v. 4.
- [3] A. Redaelli, A. Pirovano, A. Benvenuti, A.L. Lacaita. J. Appl. Phys., **103** (11), 111 101 (2008).
- [4] S. Raoux, W. Wojciech, D. Ielmini. Chem. Rev., **110** (1), 240 (2010).
- [5] G.C. Sosso, S. Caravati, C. Gatti, S. Assoni, M. Bernasconi. J. Phys.: Condens. Matter, **21**, 245 401 (2009).
- [6] Н.Х. Абриковсов, Г.Т. Данилова-Добрякова. Неорг. матер., **1** (2), 204 (1965).
- [7] M.H. Jang, S.J. Park, D.H. Lim, M.-H. Cho, K.H. Do, D.-H. Ko, H.C. Sohn. Appl. Phys. Lett., **95**, 012 102 (2009).
- [8] H. Satoh, K. Sugawara, K. Tanaka. J. Appl. Phys., **99**, 024 306 (2006).
- [9] L. Bo, S. Zhi-Tang, Z. Ting, F. Song-Lin, C. Bomy. Chin. Phys., **13** (11), 1947 (2004).
- [10] P. Nemeč, A. Moreac, V. Nazabal, M. Pavlista, J. Prikryl, M. Frumar. J. Appl. Phys., **106**, 103 509 (2009).
- [11] A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga. Nature Mater., **3**, 703 (2004).
- [12] J. Akola, R.O. Jones. Phys. Rev. B, **76** (23), 235 201 (2007).
- [13] W. Braun, R. Shayduk, T. Flissikowski, M. Ramsteiner, H.T. Grahn, H. Riechert, P. Fons, A. Kolobov. Appl. Phys. Lett., **94**, 041 902 (2009).
- [14] J.M. Hayes. *Raman scattering in GaN, AlN and AlGaN: Basic Material Properties, Processing and Devices* (Bristol, University of Bristol, 2002).
- [15] А.С. Качко, В.Н. Ваховский, В.А. Володин. Вестн. НГУ. Сер. Физика, **5** (1), 48 (2010).
- [16] V.A. Volodin, T.T. Korchagina, J. Koch, B.N. Chichkov. Physica E, **42**, 1820 (2010).
- [17] K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, G.A. Voyiatzis, A.V. Kolobov, M. Ribes, J. Tominaga. J. Phys.: Condens. Matter, **18**, 965 (2006).
- [18] L. Bo, R. Hao, G. Fu-Xi, C. Bomy. Chin. Phys., **11** (3), 293 (2002).
- [19] M. Krbal, A.V. Kolobov, J. Haines, A. Pradel, M. Ribes, P. Fons, J. Tominaga, C. Levelut, R. Le Parc, M. Hanfland. Appl. Phys. Lett., **93**, 031 918 (2008).
- [20] J.P. Reifenberg, M.A. Panzer, S. Kim, A.M. Gibby, Y. Zhang, S. Wong, H.-S.P. Wong, E. Pop, K.E. Goodson. Appl. Phys. Lett., **91**, 111 904 (2007).
- [21] M.H.R. Lankhorst, B.W.S.M.M. Ketelaars, R.A.M. Wolters. Nature Mater., **4**, 347 (2005).
- [22] A.A. Sherchenkov, S.A. Kozyukhin, E.V. Gorshkova. J. Optoelectron. Adv. Mater., **11** (1), 26 (2009).

Редактор Л.В. Шаронова

Phase transformations in Ge₂Sb₂Te₅ thin films according to Raman scattering data

A. Avachev, S. Vikhrov, N. Vishnyakov, S. Kozyukhin*, K. Mitrofanov, E. Terukov⁺

Ryazan State Radioengineering University,
390005 Ryazan, Russia

* 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 The research of the Ge₂Sb₂Te₅ chalcogenide semiconductor thin films Raman spectra to detect the temperatures of phase transitions occurring when exposed to laser radiation is presented.