

МАТЕРИАЛДАНУ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
MATERIALS SCIENCE

DOI 10.51885/1561-4212_2023_1_234

MPHTI 29.19.31

К.Н. Турманова¹, Г.А. Исмайлова¹, Ж.К. Толепов¹, С.Л. Пешая¹, М.Н. Уалханова²¹НИИЭТФ, ННЛОТ НАО Казахский Национальный университет им. аль-Фараби,
г. Алматы, Казахстан

E-mail: turmanova.kundyz@mail.ru

E-mail: guzal_a81@mail.ru

E-mail: mr.tolepov@mail.ru

E-mail: svetik.mikhailova@gmail.com

²Восточно-Казахстанский технический университет им. Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск, Казахстан

E-mail: Marjan_0309@mail.ru

**ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРНОГО ЭФФЕКТА НА СТРУКТУРУ И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ТОНКИХ ПЛЕНОК GST В АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ
АМОРФТЫ ЖӘНЕ КРИСТАЛДЫҚ КҮЙЛЕРДЕГІ ЖҰҚА GST ҚАБЫҚШАЛАРЫНЫҢ
ҚҰРЫЛЫМЫНА ЖӘНЕ ОПТИКАЛЫҚ ҚАСИЕТТЕРІНЕ ӨЛШЕМДІК ӨСЕРІНІҢ ЫҚПАЛЫ
INFLUENCE OF THE SIZE EFFECT ON THE STRUCTURE AND OPTICAL
PROPERTIES OF THIN GST FILMS IN AMORPHOUS AND CRYSTALLINE STATES**

Аннотация. В работе изучено влияние размерного эффекта на структуру и оптические свойства тонких аморфных и кристаллических плёнок на основе материала с фазовой памятью Ge₂Sb₂Te₅. Плёнки толщиной от 50 до 300 нм получали методом ионно-плазменного магнетронного ВЧ распыления. С помощью рамановской спектроскопии было установлено, что структура аморфных и кристаллических плёнок не зависит от их толщины. В отличие от этого, при изучении оптических свойств выявлено, что при увеличении толщины плёнок наблюдается смещение края фундаментального поглощения в длинноволновую область спектра. Было выявлено, что с увеличением толщины аморфных и кристаллических плёнок наблюдается уменьшение их оптической ширины запрещённой зоны (E_g), причём основное изменение величины E_g происходит в области толщин от 50 до 100 нм, и E_g аморфных плёнок заметно больше, чем кристаллических.

Ключевые слова: тонкие пленки халькогенидных стеклообразных полупроводников, фазовая память, ионно-плазменное распыление, оптические свойства, размерный эффект.

Аңдатпа. Ge₂Sb₂Te₅ фазалық жады бар материал негізінде аморфты және кристалды жұқа қабықшалардың құрылымы мен оптикалық қасиеттеріне өлшемдік әсерінің ықпалы зерттелген. Қалыңдығы 50-ден 300 нм-ге дейінгі қабықшалар ЖЖ ионды-плазмалық магнетронды тозаңдандыру әдісі көмегімен алынды. Раман спектроскопиясын қолдана отырып, аморфты және кристалды қабықшалардың құрылымы олардың қалыңдығына тәуелді емес екені анықталды. Керісінше, оптикалық қасиеттерді зерттеу кезінде қабықшалар қалыңдығы ұлғайған сайын іргелі жұтылу жиегі спектрдің ұзын толқын ұзындығы аймағына ауысатыны анықталды. Аморфты және кристалды қабықшалардың қалыңдығының ұлғаюымен олардың тыйым салынған аймағының оптикалық ені (E_g) азаятыны, оның ішінде E_g шамасының негізгі өзгерісі 50-ден 100 нм-ге дейінгі қалыңдық диапазонында екені және аморфты қабықшалардың E_g мөлшері кристалды қабықшаларға қарағанда айтарлықтай жоғары екені анықталды.

Түйін сөздер: халькогенидті шыны тәрізді жартылай өткізгіштердің жұқа қабықшалары, фазалық жады, ионды-плазмалық тозаңдандыру, оптикалық қасиеттер, өлшемдік әсері.

Abstract. The influence of the size effect on the structure and optical properties of thin amorphous and crystalline films based on the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ phase memory material is studied. Films with a thickness of 50 to 300 nm were obtained by ion-plasma magnetron RF sputtering. Using Raman spectroscopy, it was found that the structure of amorphous and crystalline films does not depend on their thickness. In contrast, the study of the optical properties revealed that, as the film thickness increases, the fundamental absorption edge shifts to the long wavelength region of the spectrum. It was found that with an increase in the thickness of amorphous and crystalline films, a decrease in their optical band gap (E_g) is observed, and the main change in the value of E_g occurs in the thickness range from 50 to 100 nm and E_g of amorphous films is noticeably larger than that of crystalline films.

Keywords: thin films of chalcogenide glassy semiconductors, phase memory, ion-plasma sputtering, optical properties, size effect.

Введение. Материалы с фазовым переходом на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников широко используется для записи и хранения информации в оптических информационных устройствах, таких как компакт-диски, цифровые универсальные диски и Blu-Ray диски, а также в ячейках энергонезависимой памяти [1-3]. Работа подобного рода устройств основана на сверхбыстром обратимом фазовом переходе «аморфное ↔ кристаллическое состояние», происходящем в объеме материала под действием внешних низкоэнергетических воздействий света или электрических импульсов, и сопровождается скачкообразным изменением оптических и электрических характеристик [4-10].

В качестве материала с фазовой памятью чаще всего используется халькогенидный полупроводниковый сплав состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST), находящийся на линии квазибинарного разреза $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$, объединяющий в себе преимущество хорошей термической стабильности за счет соединения GeTe и способности к быстрому фазовому переходу за счет соединения Sb_2Te_3 [7].

В настоящее время для записи информации конструируются устройства, в которых рабочий слой пленки GST имеет толщину меньше 100 нм [11, 12]. Известно, что с уменьшением толщины пленок в этих пределах могут изменяться их полупроводниковые параметры, в частности оптическая ширина запрещенной зоны E_g , которая является одним из фундаментальных параметров полупроводникового материала, определяющим условия записи информации. Влияние толщины пленок системы Ge-Sb-Te на их оптические свойства исследовано в работе [13]. Однако толщина пленок в этой работе изменялась в очень узком интервале от 15 до 22 нм. Исследования влияния толщины пленок состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при ее изменении в более широком интервале и влияния толщины аморфных и кристаллических пленок на их структуру не проводились.

Цель работы заключалась в изучении влияния толщины на структуру и оптические свойства наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфном и кристаллическом состояниях.

Технология получения пленок и методы исследования. Пленки состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ получались методом ионно-плазменного высокочастотного (13,56 МГц) магнетронного распыления в атмосфере аргона при давлении ~ 1 Па. При этом использовались монокристаллическая мишень состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с химической чистотой 99,999 % фирмы AciAlloys (USA), магнетрон AngstromScience-50 (USA) и ВЧ генератор RFMN-300 (13,56 МГц, USA). Пленки осаждались на подложки при комнатной температуре. В качестве подложек использовались стеклянные пластины и монокристаллический кремний (с-Si). Основные технологические параметры процесса приготовления пленок (состав рабочего газа, давление, расстояние от мишени до подложки, мощность ВЧ

разряда, напряженность магнитного поля, температура осаждения) обрабатывались таким образом, чтобы получались пленки с аморфной структурой и составом, соответствующим составу мишени.

Толщина пленок составляла от 50 до 271 нм и определялась с помощью SEM Quanta 3D 200i при сканировании электронным пучком скола сэндвич-структуры из кристаллического кремния и исследуемых пленок (c-Si/Ge₂Sb₂Te₅).

Состав пленок и их морфология контролировались методом энерго-дисперсионного анализа (EDX) на СЭМ Quanta 3D 200i. На рис. 1 в качестве примера приведены энерго-дисперсионный спектр, состав и морфология пленок Ge₂Sb₂Te₅.

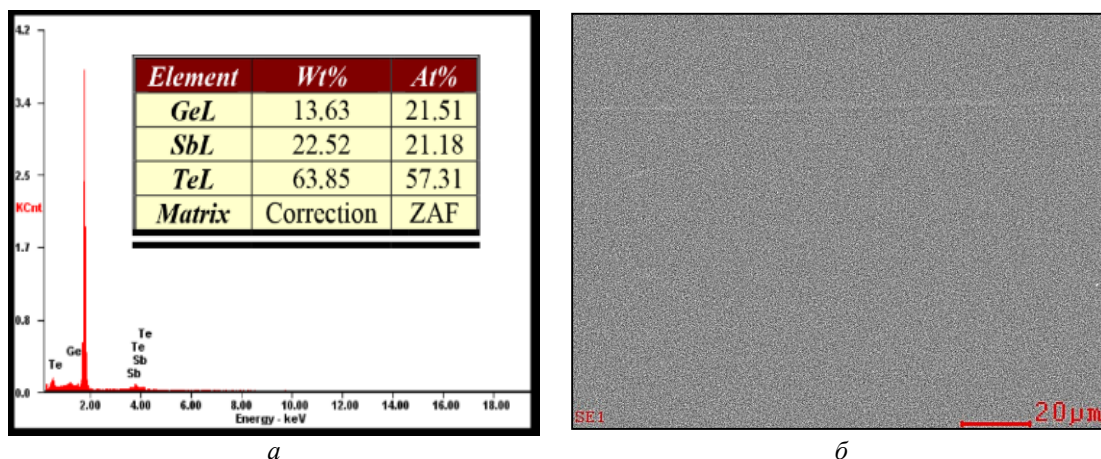


Рисунок 1. Типичный энерго-дисперсионный спектр характеристического излучения, химический состав (а) и морфология (б) пленки Ge₂Sb₂Te₅

Из рис. 1 следует, что пленки являются однородными, не содержат дефектов микронных размеров, их состав практически соответствует формульному соотношению компонент.

Структура пленок в аморфном и кристаллическом состояниях контролировалась методом рамановской спектроскопии. Спектры регистрировались на спектрометре Solver Spectrum 600/600 в диапазоне от 50 до 300 см⁻¹ в режиме отражения на 180°. В качестве источника возбуждения использовался He-Ne лазер с длиной волны $\lambda = 633$ нм. При изучении структуры свежеприготовленных пленок мощность лазерного излучения и время облучения были минимальными и составляли 0,81 мВт и 30 с, соответственно. Кристаллизация структуры пленок осуществлялась лазерным облучением мощностью 1,6 мВт при времени облучения 10 с. Диаметр облучаемого участка на пленке составлял ~2 мкм. Величина погрешности регистрации частоты составляла ± 1 см⁻¹. Анализ спектров проводился с помощью программы OriginPRO 9.1.

Оптические свойства плёнок Ge₂Sb₂Te₅, осажденных на стеклянные подложки, исследовали с помощью спектрофотометра Shimadzu UV3600. Спектры оптического пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ регистрировались при комнатной температуре в интервале длин волн от 300 до 2000 нм.

Результаты и их обсуждения. На рис. 2 приведены нормированные рамановские спектры пленок Ge₂Sb₂Te₅ разной толщины в аморфном (а) и кристаллическом (б) состояниях.

Типичные рамановские спектры свежеприготовленных пленок разной толщины (рис. 2, а) характеризуются основным широким бесструктурным пиком, расположенным при ~152 см⁻¹, небольшим пиком при 70 см⁻¹ и незначительным плечом в области 123 см⁻¹. Такой вид

спектра хорошо согласуется с литературными данными [1, 2] и соответствует аморфной структуре. Основной пик с максимумом в области $\sim 152 \text{ cm}^{-1}$, согласно [14, 15], обусловлен колебаниями связей Sb–Sb в комплексе $(\text{Te}_2)\text{Sb}(\text{Te}_2)$, в котором атомы Sb соединены с четырьмя атомами Te. Вклад в этот пик предположительно могут вносить состояния, связанные с дефектной октаэдрической координацией атомов Sb [2]. Пик около 70 cm^{-1} связывают с модой изгиба GeTe_4 [1], а плечо при 123 cm^{-1} обусловлено колебаниями гетерополярной связи в тетраэдрическом образовании типа GeTe_4 и пирамидальном образовании SbTe_3 [16].

Рамановские спектры пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в кристаллическом состоянии (рис. 2, б) характеризуются двумя пиками при $\sim 125 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 142 \text{ cm}^{-1}$, причем интенсивность первого пика при $\sim 125 \text{ cm}^{-1}$ существенно больше, чем второго пика. Такой вид спектров соответствует термодинамически устойчивому кристаллическому состоянию с гексагональной структурой (*hcp*) [16]. Появление ярко выраженного пика в области 125 cm^{-1} для пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ объясняют колебаниями тетраэдров $\text{GeTe}_4\text{-nGe}_n$ ($n=1, 2$), связанных между собой вершинами [16]. Колебания таких тетраэдров приводят к образованию связей Te–Te из насыщенных связей подсистемы GeTe [14, 15]. Пик с максимумом при $\sim 142 \text{ cm}^{-1}$, по-видимому, связан с колебаниями таких же структурных единиц, как и в случае пика с максимумом при 152 cm^{-1} у аморфных пленок. Из детального анализа рамановских спектров следует, что увеличение толщины не влияет на структуру пленок в аморфном и в кристаллическом состояниях.

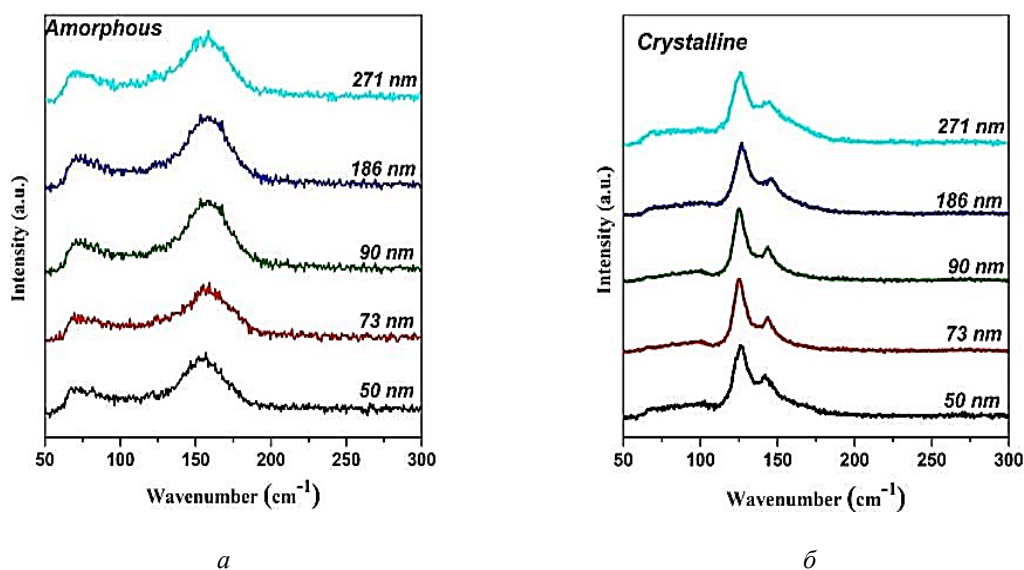


Рисунок 2. Рамановские спектры пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ разной толщины в аморфном (а) и в кристаллическом (б) состояниях

На рис. 3 показаны спектры оптического пропускания аморфных (а) и кристаллических (б) наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в спектральном диапазоне от 300 до 850 нм. Из рисунка следует, что спектры пропускания для аморфных и кристаллических пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ характеризуются пологим краем пропускания (краем фундаментального поглощения) в области от 350 до 800 нм. Область прозрачности пленок находится в ближней ИК-области, в которой пропускание кристаллических пленок заметно меньше аморфных.

С увеличением толщины аморфных и кристаллических пленок спектры пропускания существенно смещаются в длинноволновую область. Такое смещение спектров может быть связано как с увеличением толщины пленок, так и с уменьшением оптической ширины запрещенной зоны пленок.

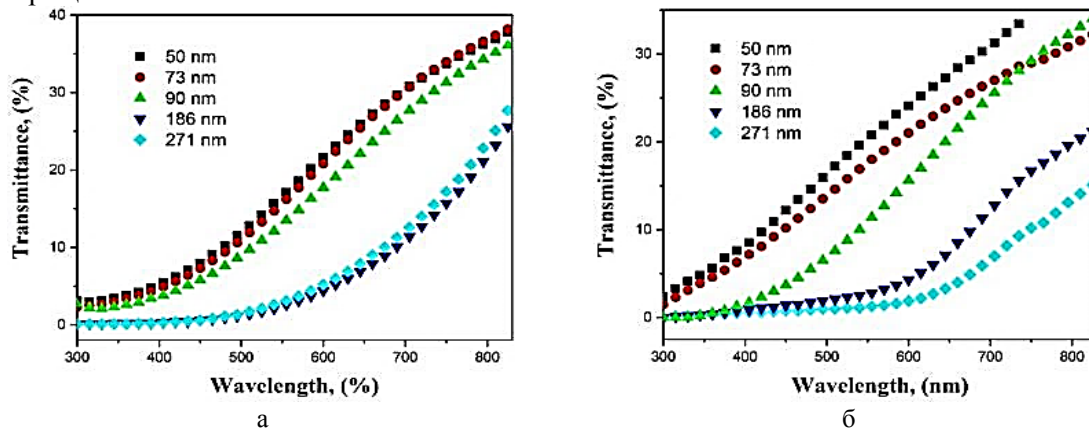


Рисунок 3. Спектры оптического пропускания пленок Ge₂Sb₂Te₅ в аморфном (а) и в кристаллическом (б) состояниях для разных толщин пленок

При известных значениях толщины пленок d , спектральных характеристик пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ света определялся коэффициент поглощения α :

$$\alpha(\lambda) = -1/d \cdot \ln[T(\lambda)/(1 - R(\lambda))] .$$

Величина оптической ширины запрещенной зоны E_g определялась по методу Тауца [17] из спектральных зависимостей коэффициента поглощения α в области, соответствующей краю полосы фундаментального поглощения, путем экстраполяции экспериментальных зависимостей $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ на ось энергий.

На рис. 4 показаны прямолинейные участки спектральных зависимостей края фундаментального поглощения аморфных (а) и кристаллических (б) наноразмерных пленок Ge₂Sb₂Te₅.

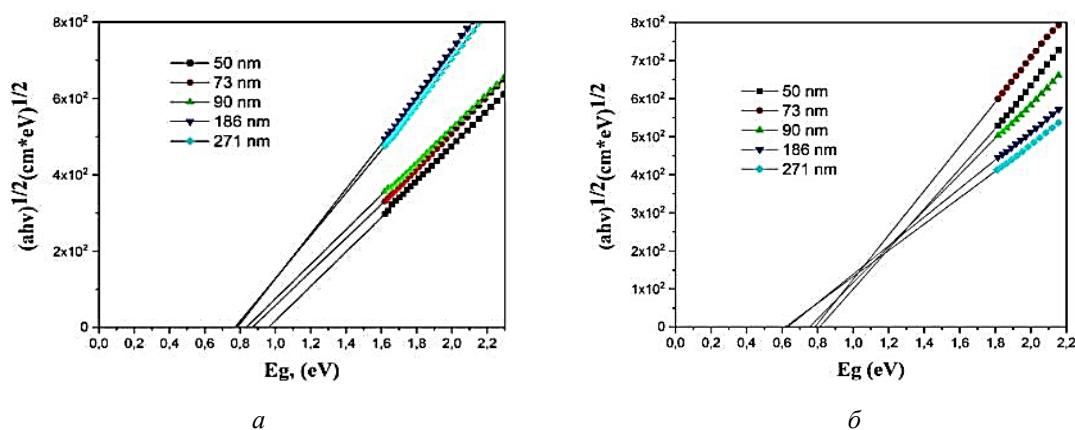


Рисунок 4. Край фундаментального поглощения наноразмерных аморфных (а) и кристаллических (б) пленок Ge₂Sb₂Te₅ для разных толщин

Из рисунка следует, что при варьировании толщины аморфных и кристаллических пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ наблюдается заметное изменение в положении края фундаментального поглощения, что может быть связано с изменением величины оптической ширины запрещенной зоны.

На рис. 5 приведены зависимости оптической ширины запрещенной зоны E_g наноразмерных аморфных и кристаллических пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ от их толщины. Погрешность в определении E_g пленок определялась разбросом значений от образца к образцу и не превышала $\pm 0,01$ эВ.

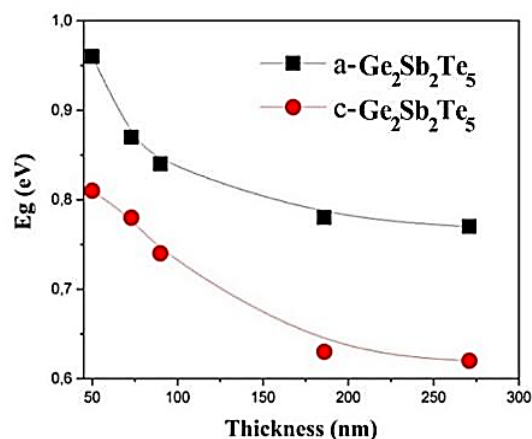


Рисунок 5. Зависимость оптической ширины запрещенной зоны наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфной и кристаллической фазе от их толщины

Из рисунка следует, что оптическая ширина запрещенной зоны наноразмерных аморфных и кристаллических пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ существенно уменьшается с увеличением их толщины. Основное уменьшение E_g происходит при уменьшении толщины пленок от 50 до 100 нм. При этом оптическая ширина запрещенной зоны наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфном состоянии заметно больше, чем в кристаллическом. Наблюдаемое увеличение оптической ширины запрещенной зоны пленок при уменьшении их толщины от 100 до 50 нм может быть связано с проявлением размерного эффекта, обусловленного уменьшением плотности электронных состояний на границах валентной зоны и зоны проводимости.

Заключение. Изучено влияние размерного эффекта на структуру и оптические свойства наноразмерных аморфных и кристаллических пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученных методом ионно-плазменного распыления.

Методом рамановской спектроскопии установлено, что изменение толщины пленок от 50 до 271 нм не влияет на их структуру ни в аморфном, ни в кристаллическом состояниях.

Изучены оптические свойства пленок. Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны наноразмерных аморфных и кристаллических пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ зависит от их толщины. При этом E_g аморфных пленок заметно больше, чем кристаллических. Установлено, что основное уменьшение E_g происходит при уменьшении толщины аморфных и кристаллических пленок в диапазоне от 50 до 100 нм, что, вероятно, связано с проявлением раз-

мерного эффекта, обусловленного уменьшением плотности электронных состояний на границах разрешенных энергетически зон.

Благодарности

Данное исследование финансируется Комитетом науки Министерства науки и высшего образования Республики Казахстан (грант № AP14871061 «Структура и электронные процессы в пленках полупроводников с фазовой памятью, модифицированных одновременным введением примесей разной химической природы»).

References

1. Gupta P., Pooja L., Dwivedi D.K. Phase change memory: Operation, current challenges and future prospects // *International Journal of Engineering, Science and Technology*. – 2021. – Vol. 13. – No.1. – P. 93-97.
2. Gallo M.L., Sebastian A. An overview of phase-change memory device physics // *Journal of Physics D: Applied Physics*. – 2020. – Vol. 53. – P. 1-27.
3. Guo P., Sarangan A.M. and Agha I. A Review of Germanium-Antimony-Telluride Phase Change Materials for Non-Volatile Memories and Optical Modulators // *Appl. Sci*. – 2019. – Vol. 9. – P. 1-26. – doi:10.3390/app9030530.
4. Amirjalayer S. On the Molecular Mechanism of a Photo-Responsive Phase Change Memory // *Advanced Theory and Simulations*. – 2021. – Vol. 4. – P. 1-6. – doi: 10.1002/adts.202100017.
5. Agati M., Gay C., Benoit D., Claverie A. Effects of surface oxidation on the crystallization characteristics of Ge-rich GeSb-Te alloys thin films // *Applied Surface Science*. – 2020. – Vol. 518. – doi:10.1016/j.apsusc.2020.
6. Meng J., Miscuglio M., and Sorger V.J. Multi-level Nonvolatile Photonic Memories Using Broadband Transparent Phase change materials // *Frontiers in Optics / Laser Science*. – 2020. – doi: 10.1364/FIO.2020.FW7D.6.
7. Yamamoto T., Hatayama S., Sutou Y. Design strategy of phase change material properties for low-energy memory application // *Materials & Design*. – 2022. – Vol. 216. – doi: 10.1016/j.matdes.2022.110560.
8. Dragoni D., Behler J. and Bernasconi M. Mechanism of amorphous phase stabilization in ultrathin films of monoatomic phase change material // *Nanoscale*. – 2021. – Vol.13. – P. 16146-16155. – doi:10.1039/D1NR03432D.
9. Taylor P.C., Kolobov A.V., Shimakawa K. *The World Scientific Reference of Amorphous Materials Structure, Properties, Modeling and Main Applications (Materials and Energy)*. – World Scientific Publishing Co. ISBN 9811215553. 2021. –1548 p. – doi:10.1142/11697-vol1.
10. Priyadarshini P., Das S., and Naik R. A review on metal-doped chalcogenide films and their effect on various optoelectronic properties for different applications // *RSC Adv*. – 2022. – Vol. 12. – No. 16. – P. 9599–9620. – doi:10.1039/d2ra00771a.
11. Cecchi S., Lopez GMio M.A., et. all Crystallization and Electrical Properties of Ge-Rich GeSbTe Alloys // *Nanomaterials*. – 2022. – Vol. 12. – N.4. – doi:10.3390/nano12040631.
12. Sans J.A., Vilaplana R., Silva E., Popescu C., et all. Characterization and decomposition of the natural van der Waals SnSb₂Te₄ under compression // *Inorganic Chemistry*. – 2020. – Vol. 59. – No. 14. – P. 9900-9918. – doi:10.1021/acs.inorgchem.0c01086.
13. Yao H.B., Shi L.P., Chong T.C., Tan P.K. and Miao X.S. Optical Transition of Chalcogenide Phase-Change Thin Films // *Jpn. J. Appl. Phys*. – 2003. – Vol. 42. – P. 828-831. – doi:10.1143/JJAP.42.828.
14. Musa I., Qamhieh N., Said K. Germanium antimony Quantum Dots Morphology and Raman spectroscopy fabricated by inert gas condensation // *Results in Physics*. – 2019. – Vol.13. – P. 102311. – doi: 10.1016/j.rinp.2019.102311.
15. Huang F., Wagner T., Frumarova B., Fraenkl M., Kostal P. and Havel J. Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry of Silver-Doped (GeS₂)₅₀(Sb₂S₃)₅₀ Chalcogenide Glasses // *ACS Omega*. – 2020. – Vol. 5. – No. 44. – P. 28965-28971. doi: 10.1021/acsomega.0c02561.
16. Han J., Jeong H., Park H., Kwon H. Enhanced reliability of phase-change memory via modulation of local structure and chemical bonding by incorporating carbon in Ge₂Sb₂Te₅ // *RSC Advances*. – 2021. – Vol. 11. – No. 36. – P. 22479-22488. – doi:10.1039/D1RA02210E.
17. Tauc J., Grigorovici R., Vancu A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium // *Phys. St. Sol.* – 1966. – Vol. 15. – P. 627-637. – doi:10.1002/pssb.19660150224.