

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ КИСЛОРОДА НА ПАРАМЕТРЫ БЛИЖНЕГО ПОРЯДКА СТРУКТУР $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Сергей Вихров, Юрий Воробьев, Кирилл Митрофанов<sup>¶</sup>  
Рязанский государственный радиотехнический университет  
[ashlost@mail.ru](mailto:ashlost@mail.ru)

**Abstract.** *The principle of the transition between crystalline and amorphous phases of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  underlies the functioning of common use electronic devices such as CDs and DVDs. The most important feature of  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  chalcogenide alloy determined phase switching parameters is local structure. In the following paper the  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  local structure investigation based on the X-ray Absorption Near Edge Structure and Extended X-Ray Absorption Fine Structure measurements was performed.*

**Ключевые слова:** фазовая память, халькогениды, EXAFS.

### I. Введение

Современный этап развития науки и технологии тесно связан с производительностью вычислительных систем, которая во многом определяется характеристиками запоминающих устройств, которые должны обладать энергонезависимостью, высоким быстродействием, большой плотностью записи, долговременностью хранения информации, высокой надежностью, малым потреблением энергии, а также устойчивостью к температурным, электромагнитным, механическим и радиационным воздействиям. Поэтому в настоящее время разработчиками устройств памяти проводятся многочисленные поисково-исследовательские работы по созданию новых типов запоминающих устройств, удовлетворяющих перечисленным требованиям, а также по улучшению характеристик уже существующих элементов памяти.

Одним из наиболее перспективных типов запоминающих устройств является фазовая память. Суть ее работы заключается в том, что в результате приложения электрического или оптического воздействия в материале активной области образуются участки с измененным фазовым состоянием. Среди материалов, используемых в качестве активной области фазовой памяти, наиболее широкое применение нашло халькогенидное соединение  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Различие свойств данного материала в разных фазовых состояниях определяется параметрами его ближнего порядка и в первую очередь длинами химических связей между соседними атомами кристаллической ячейки (рис. 1).

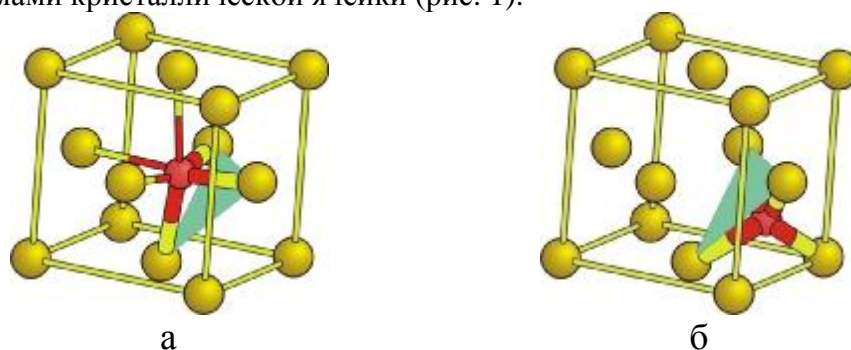


Рис. 1 Фрагмент ближнего окружения атомов Ge (выделен красным цветом) халькогенидного соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  в аморфном (а) и кристаллическом (б) состояниях, иллюстрирующий процесс фазового перехода [1]

Это различие также оказывает влияние на время фазового перехода, которое ограничивает скорость работы запоминающего устройства на основе  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Поэтому исследование ближнего порядка данного материала позволяет выявить способы увеличения быстродействия устройств фазовой памяти.

Наиболее информативными методами определения длин связей между атомами вещества являются метод спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения (Extended X-Ray Absorption Fine Structure – EXAFS) и околопороговая тонкая структура рентгеновского поглощения (X-ray Absorption Near Edge Structure – XANES). Результаты, полученные в ходе проведенных разными группами ученых EXAFS-исследований, показывают, что характеризующей метастабильное кубическое кристаллическое фазовое состояние соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  является длина связи Ge-Te, равная  $2,83 \pm 0,01 \text{ \AA}$  [1, 2]. Кроме кристаллического фазового состояния халькогенидное соединение  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  может находиться в аморфном (неупорядоченном) фазовом состоянии. Подобная структура материала означает отсутствие дальнего порядка, свойственного идеальному кристаллу, однако в аморфных структурах  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  присутствует ближний порядок в диапазоне  $2 \div 4 \text{ \AA}$ , связанный с окружением определенного атома [3].

## II. Экспериментальная часть

В настоящей работе проводились исследования длин связей Ge-Te и Ge-Ge соединения  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  с целью выявления искажения его кристаллической решетки при различных конструктивно-технологических параметрах образцов – варьировалось время пребывания их на воздухе перед нанесением защитного слоя: первая группа образцов – защитный слой формировался в течение 5 минут после получения халькогенидной пленки, вторая группа образцов – защитный слой формировался спустя 24 часа после получения халькогенидной пленки, третья группа образцов – халькогенидные пленки не имели защитного слоя. Толщина халькогенидных пленок в составе экспериментальных структур составляла 50 нм. Исследуемые образцы  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  изначально находились в аморфном фазовом состоянии. Образцы из первой группы (наиболее защищенные от окисления), были подвергнуты следующим внешним воздействиям: а) температурный отжиг в атмосфере азота при температуре  $170 \text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов; б) воздействие импульсного лазерного излучения с длиной волны 532 нм, длиной импульса 500 нс и мощностью до 50 мВт. Выбранное значение температуры соответствует температуре перехода из аморфного фазового состояния в кристаллическое [4, 5], параметры лазерного излучения также соответствуют используемым для осуществления фазовых переходов в халькогенидных соединениях [6].

В результате экспериментальных исследований при помощи EXAFS-метода определялось фазовое состояние материала. Использование XANES-метода позволяет определить наличие химических связей, включающих кислород, то есть окисление исследуемых халькогенидных пленок. Было сделано предположение о том, что наличие связей атомов кислорода с компонентами материала  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  приведет к искажению его кристаллической ячейки, так как часть атомов (компонентов материала) будут связаны с кислородом. То есть либо в кристаллической ячейке часть атомов исходного материала замещается на атомы кислорода, либо кристаллические структуры в составе материала чередуются с разупорядоченными областями, содержащими кислород.

Исследования с применением указанных методов проведены в научно-исследовательском центре «AIST» (г. Тсукуба, Япония) и на синхротроне «Spring-8» (Япония). Для выявления окисления исследуемых структур получены XANES-спектры экспериментальных образцов вблизи К-края поглощения Ge (рис. 2). На графике, соответствующем спектру образца из третьей группы, в отличие от остальных, присутствует пик, максимум которого приходится на значение энергии, равное  $11140,5 \text{ эВ}$ . Присутствие на

спектре этого пика означает наличие в соединении связей типа Ge-O, Te-O (вероятнее всего) или Sb-O, что характеризует исследуемый образец, как подвергнувшийся окислению при приложении к нему внешнего воздействия. Это связано с отсутствием защитного слоя на используемом образце халькогенидной пленки.

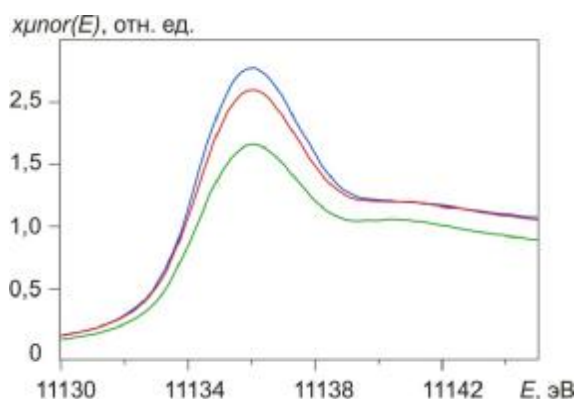


Рис. 2 Серия XANES-спектров вблизи К-края поглощения Ge образцов из первой (синяя линия), второй (красная линия) и третьей группы (зеленая линия)

Спектр, соответствующий образцу из второй группы также имеет пик при значении энергии 11140,5 эВ, однако менее интенсивный, что говорит в пользу меньшего числа химических связей с участием атомов кислорода. На спектре, соответствующем образцу из первой группы, подобный пик не наблюдается, что означает отсутствие кислородных связей. Различия в уровне интенсивности на краю поглощения также свидетельствуют о различной степени окисления структур. Полученные результаты объясняются пребыванием исследуемых пленок в воздушной среде в течение определенного времени, которое определяет количество кислородных связей в приповерхностном слое пленки.

В ходе EXAFS-экспериментов получены спектры образцов в диапазоне энергий от ~10780 эВ до ~12070 эВ с разрешением до 0,21 эВ вблизи К-края поглощения атомов Ge.

На рис. 3 представлены модуль и действительная составляющая Фурье-образа спектра поглощения исследуемого образца из третьей группы и результаты фиттинга («fitting», то есть процесс моделирования EXAFS-спектра структуры с заданным ближним порядком) с использованием программ «CrystalMaker», «Athena» и «Artemis» для определения длин связей Ge-Te и Ge-Ge [7].

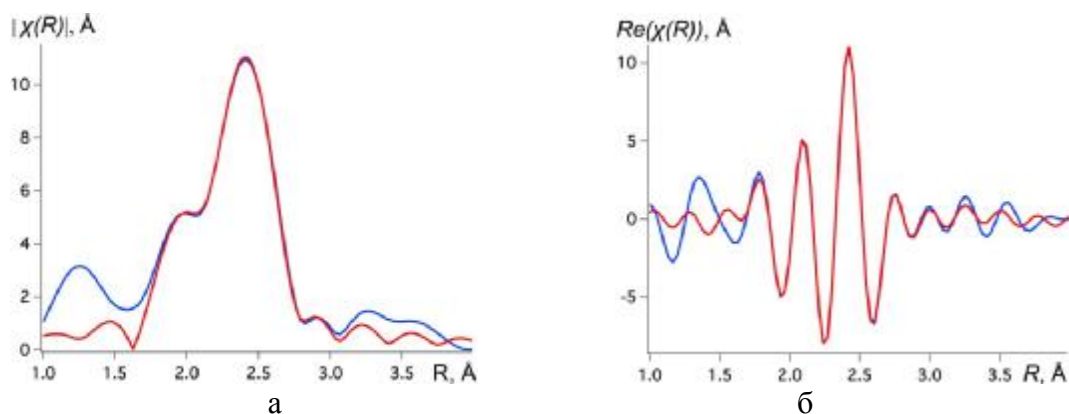


Рис. 3 Модуль (а) и действительная составляющая (б) Фурье-образа EXAFS-спектра образца вблизи К-края поглощения Ge из третьей группы (синяя линия) и результат фиттинга (красная линия)

Анализ полученных данных позволил определить параметры связей Ge в составе

исследуемого материала. Модуль Фурье-образа экспериментального спектра поглощения характеризует ближний порядок атома.

Наличие того или иного пика на спектре соответствует химическая связь (определенной длины) рассматриваемого атома с соседними атомами одного типа. Чаще всего на характер спектра в определенном диапазоне значений одновременно влияет наличие нескольких химических связей, что делает анализ результатов спектроскопии трудновыполнимым. Однако эта задача решается при помощи сравнения результатов эксперимента с идеальным спектром для рассматриваемого ближнего порядка. График, соответствующий фиттингу, отображает теоретически смоделированный Фурье-спектр поглощения, соответствующий заданному ближнему порядку.

При изменении теоретической модели ближнего порядка, а значит, и результата фиттинга осуществляется сопоставление экспериментального и рассчитанного ближнего порядка. В случае, когда известны некоторые параметры структуры, они используются для ограничения числа возможных моделей ближнего порядка, а из оставшихся выбираются те, которые наиболее точно соответствуют экспериментальным результатам.

Одним из основных критериев достоверности получаемых результатов при анализе СТПСРП-данных является значение R-фактора, которое будет тем меньше, чем точнее теоретическая модель ближнего порядка. Она считается верной, если значение R-фактора меньше 0,02 [8].

В таблице 1 приведены найденные в результате анализа значения длин связей, диапазоны  $k$  (значение волнового вектора фотоэлектрона, для которого производится теоретическое моделирование) и  $R$  (расстояние от центрального атома, на котором производится выявление положений соседних атомов), а также значение R-фактора, которое во всех случаях много меньше 0,02, что свидетельствует в пользу достоверности проведенного анализа.

Таблица 1 Результаты EXAFS-исследований вблизи К-края поглощения Ge

Вид связи № группы образцов	Ge-Te, Å;	Ge-Ge, Å;	$k$ -диапазон, Å <sup>-1</sup>	$R$ -диапазон, Å	R-фактор
1	2,6±0,04	2,47±0,12	2÷14	2÷3,1	4,32·10 <sup>-3</sup>
1a	2,57±0,04	2,45±0,09	2÷9	1,8÷3,2	2,42·10 <sup>-3</sup>
1б	2,59±0,08	2,41±0,02	2÷14	2÷3	7,9·10 <sup>-4</sup>
3	2,59±0,05	2,47±0,02	2÷11	1,8÷3,2	8,7·10 <sup>-4</sup>

Найденные значения длин связей практически не отличаются для разных типов исследуемых образцов и, учитывая погрешность, можно сделать вывод о том, что значения длин связей для всех используемых структур характерны для аморфной фазы соединения Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> [1, 2, 9]. Однако, принимая во внимание то, что для образцов одной и той же группы статистически разница в полученных значениях длин связей меньше, чем в случае разных групп, а также ввиду того, что имеется различие в результатах для образцов, подвергнутых внешним воздействиям, следует сделать вывод о влиянии на параметры ближнего порядка наличия кислородных связей в составе исследуемого материала.

### III. Заключение

В результате проведенных экспериментальных исследований было выявлено, что халькогенидные пленки находились в аморфном фазовом состоянии. Однако полученные результаты свидетельствуют об изменении параметров ближнего порядка пленок после приложения внешнего воздействия, что связано с наличием связей компонентов материала с атомами кислорода.

Таким образом, наличие окисления халькогенидных пленок состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  приводит к искажению ближнего порядка данного материала. Подбор технологических режимов – уменьшение диапазона времени между получением непосредственно халькогенидной пленки и защитного слоя – позволит управлять указанными параметрами, что следует учитывать при создании устройств фазовой памяти на основе  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .

Работа проведена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ.

### IV. Библиография

1. Kolobov A.V. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov et al. // *Nature materials*. 2004. Vol. 3. P. 703 – 708.
2. Da Silva J.L.F., Walsh A., Wei S., Lee H. Atomistic origins of the phase transition mechanism in  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *Journal of applied physics*. 2009. № 106. P. 113509.
3. Akola J. Experimentally constrained density-functional calculations of the amorphous structure of the prototypical phase-change material  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  / J. Akola, R.O. Jones, S. Kohara et al. // *Physical review*. 2009. Vol. B 80. P. 020201-1 – 020201-4.
4. Jang M.H. Phase change behavior in oxygen-incorporated  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  films / M.H. Jang, S.J. Park, D.H. Lim et al. // *Applied physics letters*. 2009. Vol. 95. P. 012102-1 – 012102-3.
5. Pirovano A. Scaling analysis of phase-change memory technology / A. Pirovano, A.L. Lacaita, A. Benvenuti et al. // *IEEE International electron devices meeting*. 2003. Vol. 32. № 10. P. 29.6.1 – 29.6.4.
6. Andrikopoulos K.S. Raman scattering study of the a-GeTe structure and possible mechanism for the amorphous-to-crystal transition / K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, G.A. Voyiatzis et al. // *Journal of physics: condensed matter*. 2006. Vol. 18. P. 965–979.
7. Митрофанов К.В. Исследование локальной структуры тонких пленок халькогенидных структур на основе  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  // *Труды Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур»*, Рязань. 2011. Т. III. С. 102 – 105.
8. Calvin S. EXAFS is not a black box // *X-Ray absorption spectroscopy summer school*. SSRL, SLAC national accelerator laboratory. USA, 2008. P. 41.
9. Akola J., Jones R.O. Structural phase transitions on the nanoscale: the crucial pattern in the phase-change materials  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  and GeTe // *Physical review*. 2007. Vol. B 76. № 23. P. 235201-1 – 235201-10.