

Наноструктурированные халькогенидные пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученные методом лазерного электродиспергирования

© Д.А. Явсин[¶], В.М. Кожевин, С.А. Гуревич, С.А. Яковлев, Б.Т. Мелех, М.А. Яговкина, А.Б. Певцов

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

(Получена 13 мая 2014 г. Принята к печати 20 мая 2014 г.)

Методом лазерного электродиспергирования получены аморфные наноструктурированные пленки сложного халькогенида ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) и исследованы их структурные и электрические свойства. Установлено, что характерный размер аморфных наночастиц $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в структуре пленок составляет 1.5–5 нм.

Введение

Халькогенидное соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ относится к классу материалов с фазовой памятью и уже успешно применяется в перезаписываемых оптических дисках формата DVD и Blu-Ray, а также в энергонезависимых ячейках фазовой памяти (Phase-Change Memory-PCM cells), управляемых электрическими импульсами [1,2]. Один из путей улучшения рабочих характеристик (понижение порога переключения, уменьшение поддерживающего напряжения, увеличение оптического контраста) устройств фазовой памяти связан с использованием пленочных наноструктурированных халькогенидных материалов [3,4]. В таких пленках напряжение и ток концентрируются в отдельных высокопроводящих наноканалах, сформированных из нанозерен, выстроенных поперек пленки, что приводит к существенной модификации механизма токопереноса [4]. Влияние наноканалов на переключающие свойства различных материалов теоретически исследуется с 1973 г. (см., например, [5–7]). Однако экспериментальному изучению особенностей транспорта носителей в наноструктурированных халькогенидах системы Ge-Sb-Te посвящено лишь несколько работ, в которых объектами исследования служили нанопроволоки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [8,9]. Возможной причиной этого факта являются технологические трудности, возникающие при синтезе наноструктурированных аморфных халькогенидных пленок.

Известно [10], что для синтеза соединений системы Ge-Sb-Te в виде объемного стекла нужно охладить расплав за несколько десятков наносекунд, т. е. скорость охлаждения должна быть порядка 10^{10} К/с. Такие скорости недостижимы в методах ампульного синтеза. В то же время аморфные слои соединений системы Ge-Sb-Te можно получать, используя различные методы получения тонких пленок, такие как магнетронное распыление, термическое осаждение в вакууме, газофазное осаждение металлоорганических соединений (MOCVD) [11]. В настоящей работе для получения наноструктурированных аморфных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ мы применили оригинальный метод лазерного электродиспергирования (ЛЭД) [12], в основе которого лежит процесс лазерной

абляции. Ранее метод ЛЭД был успешно опробован для получения наноструктурированных пленок аморфных металлов (Pt, Pd, Ni, Cu, Co, Au, Ag) [13–15].

Схема процесса формирования пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом ЛЭД представлена на рис. 1. В экспериментах в качестве мишени использовались диски (диаметр 12 мм, толщина 5 мм) из поликристаллического $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, синтезированного из особо чистых элементов Ge, Sb, Te методом закалки расплава в конических ампулах. Рентгеноструктурный анализ показал, что после закалки расплав $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ кристаллизуется в основном в тригональной сингонии. Мощность используемого технологического лазера YAG:Nd³⁺ была достаточно большой (плотность мощности на мишени $\sim 10^9$ Вт/см²) для эффективного плавления, испарения материала мишени и оптического пробоя паров с образованием лазерного факела. Во время лазерного импульса расплавленный слой на поверхности мишени находится в поле давления лазерного факела, что приводит к развитию в нем капиллярной неустойчивости, в результате чего с поверхности мишени выбрасываются капли субмикронного размера. Попадая в плазму лазерного факела, эти капли заряжаются до плавающего потенциала, величина которого пропорциональна электронной температуре плазмы. При достаточно высокой температуре плазмы величина заряда капель становится настолько большой, что сила

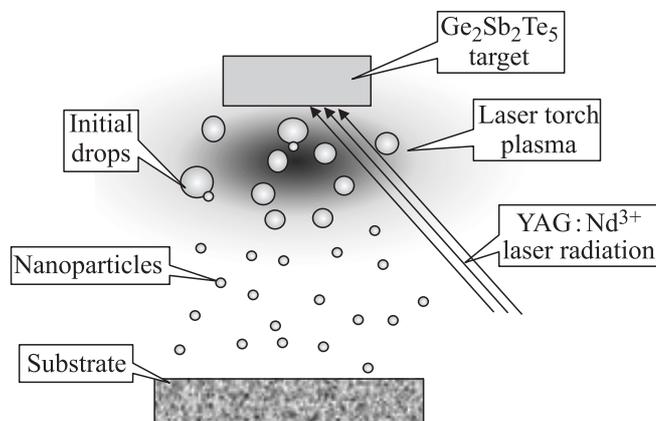


Рис. 1. Схема формирования аморфных наноструктурированных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

[¶] E-mail: yavsin@mail.ioffe.ru

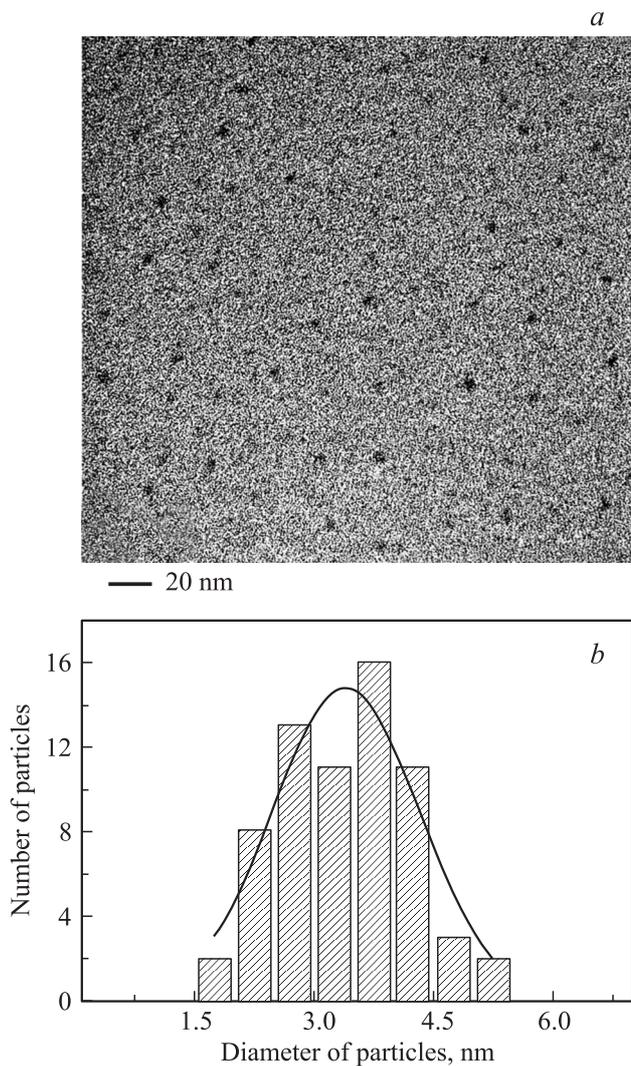


Рис. 2. *a* — микрофотография пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученная с помощью ПЭМ (наночастицы выделены черным цветом). *b* — дисперсия наночастиц $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ по размерам. Сплошной линией представлено распределение Гаусса.

кулоновского расталкивания превосходит силу поверхностного натяжения, при этом капля теряет сферическую форму и начинает делиться, порождая множество более мелких капель. Процесс деления носит каскадный характер и резко останавливается при размерах капель порядка нескольких нанометров, когда капли теряют заряд вследствие возрастания тока полевой эмиссии с их поверхности. Получающиеся „нанокапли“ чрезвычайно быстро остывают и превращаются в аморфные наночастицы, которые осаждаются на подложку. Характерная особенность метода заключается в том, что подложка не участвует в процессе формирования наночастиц, поэтому ни тип материала подложки, ни класс обработки ее поверхности практически не влияют на структурные параметры получаемых пленок.

Исследования структуры полученных пленок проводились методами электронной микроскопии, рентгенов-

ской дифракции и рамановского рассеяния. На рис. 2, *a* приведена полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) микрофотография наноструктуры $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, сформированной на начальной стадии нанесения (время нанесения 10 с). Анализ этого изображения показывает, что структура состоит из наночастиц $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ размером от 1.5 до 5 нм (рис. 2, *b*). На дифрактограммах пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, нанесенных на подложки из плавленого кварца (рис. 3, *a*), присутствует широкая полоса в области углов $2\theta = 15\text{--}40^\circ$, обусловленная совместным вкладом аморфной фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и кварцевой подложки. Вместе с тем на фоне „аморфной полосы“ имеется ряд узких линий, положение которых свидетельствует о наличии в пленке определенной доли кристаллической ГЦК фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Появление этих линий связано с присутствием на поверхности пленки отдельных кристаллических частиц микронного размера, которые вырываются при лазерном облучении мишени и в процессе последующего деления не успевают достичь нанометрового размера и аморфизироваться. Поскольку представленные дифрактограммы получены с использованием достаточно широкого пучка (диа-

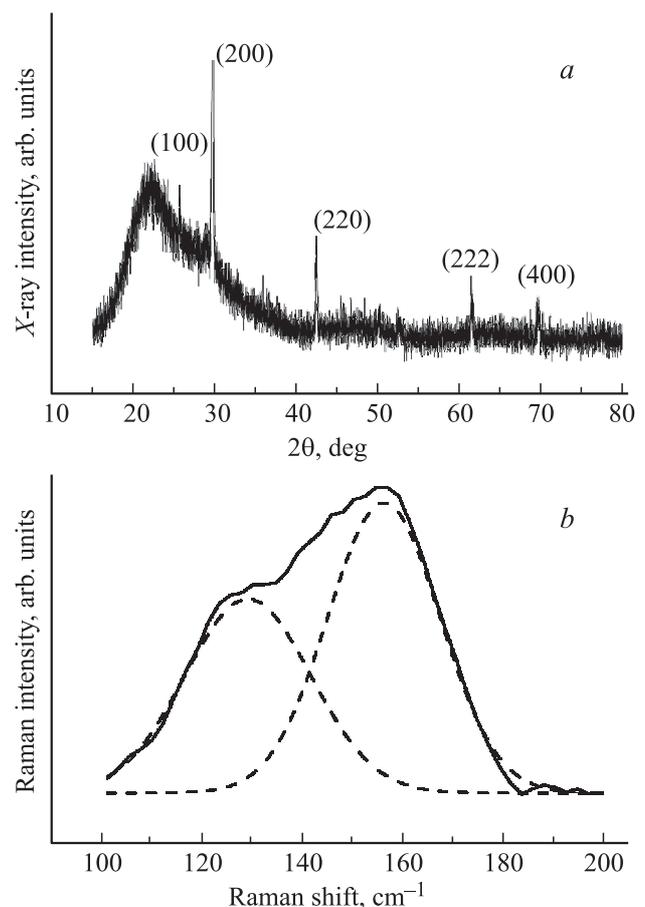


Рис. 3. *a* — дифрактограмма пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. *b* — экспериментальный рамановский спектр пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (сплошная линия), представление экспериментального спектра в виде двух гауссиан (штриховые линии).

метр ~ 200 нм), эти кристаллические частицы вносят вклад в картину дифракции, несмотря на то что их число невелико и они занимают небольшую долю поверхности пленки. При исследовании спектров рамановского рассеяния (рис. 3, *b*) диаметр зондирующего лазерного луча был порядка 3 мкм, что позволяло измерять сигнал в области пленки, свободной от кристаллических фрагментов. В этом случае в области $100\text{--}170\text{ см}^{-1}$ наблюдалась характерная для аморфной фазы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ двугорбая структура спектра [16]. В высокочастотную полосу с максимумом в районе $150\text{--}160\text{ см}^{-1}$ основной вклад вносят колебания компоненты Sb_2Te_3 . Низкочастотное плечо в спектральной области $\sim 130\text{ см}^{-1}$ определяется главным образом колебаниями тетраэдра GeTe_4 .

Измерения проводимости пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ осуществлялись на специальных тестовых образцах, для изготовления которых на поверхности подложек из окисленного кремния (толщина окисла ~ 0.5 мкм) вначале методом взрывной литографии по слою Cr (толщиной 60 нм) формировались пары контактных площадок размером 400×400 мкм. Зазор между парой площадок варьировался в пределах одного образца от 5 до 200 мкм. Затем на поверхность подложки (в зазоры между площадками) методом ЛЭД наносилась пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Время нанесения варьировалось в пределах 1–3 мин, что соответствует толщинам пленки от 15 до 45 нм. Измерения вольт-амперных характеристик (ВАХ) пленок проводились при комнатной температуре при изменении величины напряжения, прикладываемого между контактами, в пределах от 0 до 20 В. Минимальная величина регистрируемого тока (10^{-11} А) определялась чувствительностью используемого измерительного прибора.

Для анализа полученных ВАХ удобно перейти к нормированным параметрам $i = I/I_{\text{max}}$ и $u = U/U_{\text{max}}$, где I и U есть текущие (измеряемые) значения тока и напряжения, а I_{max} есть максимальный ток при максимальном напряжении U_{max} . Как было показано в [17], ВАХ наноструктурированной пленки описывается выражением

$$i = u \exp[\beta(u - 1)], \quad (1)$$

где $\beta = e d U_{\text{max}} / L k T$, e — заряд электрона, d — средний диаметр наночастиц в пленке, $k T$ — тепловая энергия, L — величина зазора между контактами. Из (1) следует, что кривизна ВАХ в координатах (i, u) зависит от единственного параметра β , который есть отношение максимальной работы, совершаемой внешним полем при переходе электрона на соседнюю частицу, к тепловой энергии электронов. На рис. 4 представлены построенные в координатах (i, u) экспериментальные ВАХ пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ различной толщины, а также теоретические зависимости (1), построенные для нескольких значений параметра β . Как видно из этого рисунка, экспериментальные кривые хорошо описываются теоретической зависимостью при значениях параметра β в диапазоне 0.15–0.20. Исходя из этих значений параметра β , можно оценить размер наночастиц в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

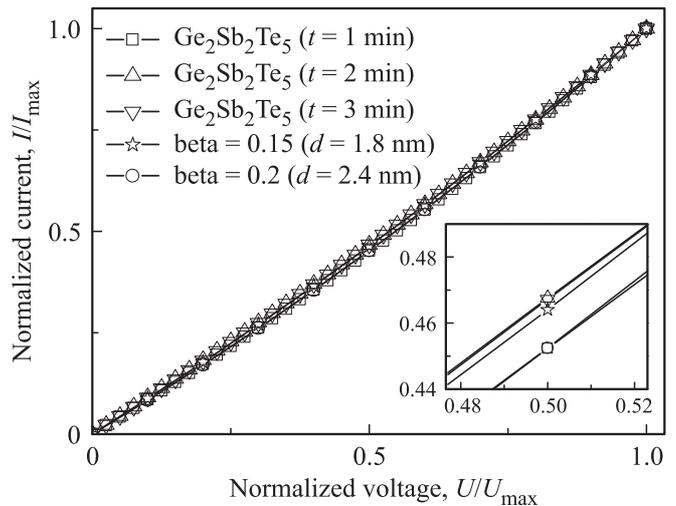


Рис. 4. Нормированные значения проводимости пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ для разных времен нанесения: $t = 1$ мин (светлые квадраты), 2 мин (светлые треугольники вершиной вверх) и 3 мин (светлые треугольники вершиной вниз); теоретическая зависимость, построенная согласно уравнению (1) (светлые кружки и звезды).

$d = (2.1 \pm 0.3)$ нм, что находится в разумном согласии с результатами структурных исследований, представленных на рис. 2. Отметим, что кривизна приведенных на рис. 4 экспериментальных ВАХ практически не зависит от времени нанесения пленки, что свидетельствует о постоянстве размеров наночастиц в пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ различной толщины.

Таким образом, показано, что метод лазерного электродиспергирования можно успешно применять для получения материалов с фазовой памятью — наноструктурированных аморфных пленок сложного халькогенида $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Результаты просвечивающей электронной микроскопии показывают, что размеры полученных этим методом наночастиц $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ составляют от 1.5 до 5 нм. Данные значения согласуются с оценкой среднего размера наночастиц (2.1 ± 0.3) нм, полученной из измерений проводимости образцов пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ различной толщины.

Структурные исследования выполнены с использованием оборудования регионального ЦКП „Материаловедение и диагностика в передовых технологиях“ ФТИ им. А.Ф. Иоффе.

Список литературы

- [1] M. Wuttig, N. Yamada. *Nature Mater.*, **6**, 824 (2007).
- [2] S. Raoux, W. Welnic, D. Ielmini. *Chem. Rev.*, **110**, 240 (2010).
- [3] Se-Ho Lee, Y. Jung, R. Agarwal. *Nature Nanotechnology*, **2**, 6126 (2007).
- [4] M. Nardone, M. Simon, I.V. Karpov, V.G. Karpov. *J. Appl. Phys.*, **112**, 071 101 (2012).
- [5] M. Pollak, J.J. Hauser. *Phys. Rev. Lett.*, **31**, 1304 (1973).

- [6] M.E. Raikh, I.M. Ruzin. In: *Mesoscopic Phenomena in Solids*, ed. by B.L. Altshuller, P.A. Lee, and R.A. Webb (Elsevier, N.Y., 1991) p. 315.
- [7] V.G. Karpov, M. Nardone, M. Simon. *J. Appl. Phys.*, **109**, 114 507 (2011).
- [8] Y. Jung, Rahul Agarwal, C.-Y. Yang. *R. Nanotechnology*, **22**, 254 012 (2011).
- [9] S.-W. Nam, H.-S. Chung, Y. Chieh, L. Qi, J. Li, Y. Lu, A.T.C. Johnson, Y. Jung, P. Nukala, R. Agarwal. *Science*, **336**, 1561 (2012).
- [10] P. Fons, A.V. Kolobov, T. Fukaya, M. Suzuki, T. Uryga, N. Kawamura, M. Takagaki, H. Oshawa, H. Tanida, J. Tominaga. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **46**, 3711 (2007).
- [11] G.W. Burr, M.J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L.A. Lastras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux. *R.S. Shenoy. J. Vac. Sci. Technol. B*, **28**, 223 (2010).
- [12] V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, V.M. Kouznetsov, V.M. Busov, V.M. Mikushkin, S.Yu. Nikonov, S.A. Gurevich, A. Kolobov. *J. Vac. Sci. Techn. B*, **18**, 1402 (2000).
- [13] T.N. Rostovshchikova, S.A. Nikolaev, E.S. Lokteva, S.A. Gurevich, V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, A.V. Ankudinov. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **175**, 263 (2010).
- [14] Е.С. Локтева, Т.Н. Ростовщикова, С.А. Качевский, Е.В. Голубина, В.В. Смирнов, А.Ю. Стахеев, Н.С. Телегина, С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин. *Кинет. катал.*, **49**, 784 (2008).
- [15] А.А. Нечитайлов, Н.В. Глебова, А.А. Томасов, Н.К. Зеленина, С.А. Гуревич, В.М. Кожевин, Д.А. Явсин. *Альтернативная энергетика и экология*, **5–6**, 17 (2012).
- [16] P. Němec, A. Moreas, V. Nazabal, M. Pavlišta, J. Příkryl, M. Frumar. *J. Appl. Phys.*, **106**, 103 509 (2009).
- [17] V.M. Kozhevin, D.A. Yavsin, I.P. Smirnova, M.M. Kulagina, S.A. Gurevich. *Phys. Sol. St.*, **45**, 1993 (2003).

Редактор Т.А. Полянская

Ge₂Sb₂Te₅ nanostructural chalcogenide films fabricated by laser electrodispersive technique

*D.A. Yavsin, V.M. Kozhevin, S.A. Gurevich,
S.A. Yakovlev, B.T. Melekh, M.A. Yagovkina,
A.B. Pevtsov*

Ioffe Physicotechnical Institute,
Russian Academy of Sciences,
194021 St. Petersburg, Russia

Abstract The amorphous nanostructural chalcogenide films (Ge₂Sb₂Te₅) have been fabricated using the laser electrodispersive technique. Structural and electrical properties of the films have been studied. It is found that the characteristic size of the Ge₂Sb₂Te₅ amorphous nanoparticles in the film structure is 1.5–5 nm.