

**Алмасов Н.Ж.¹, Дюсембаев С.А.¹, Толепов Ж.К.¹, Усенбай С.К.^{1*},
Кадилов А.И.¹, Кейкиманова М.Т.²**

¹НИИЭТФ КазНУ им. аль-Фараби, г. Алматы, Казахстан

²Таразский государственный университет им. М.Х. Дулати, г. Тараз, Казахстан

*e-mail: usenbay94@mail.ru

СТРУКТУРА И ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК GST

В работе представлены результаты исследований структуры и оптических свойств наноразмерных пленок толщиной от 50 до 175 нм системы GST состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Пленки получались на подложках при комнатной температуре методом ионно-плазменного магнетронного распыления поликристаллической мишени $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в атмосфере аргона при давлении ~ 1 Па и скорости осаждения $\sim 0,3$ нм/с. Морфология и состав пленок контролировались методами сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионного анализа. Установлено, что в составе пленок наблюдается некоторое превышение содержания атомов германия и недостаток атомов теллура по сравнению с формульным соотношением. Структура пленок исследовалась методом просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения. Установлено, что пленки являются сплошными и имеют типичную аморфную структуру с ближним порядком. Из спектров оптического пропускания и отражения света пленок рассчитаны спектральные зависимости коэффициентов поглощения. Установлено, что для наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в области фундаментального поглощения выполняется квадратичный закон Тауца. Показано, что оптическая ширина запрещенной зоны пленок существенно зависит от их толщины. С уменьшением толщины пленок от 175 до 50 нм их оптическая ширина запрещенной зоны значительно возрастает от 0,63 до 0,96 зВ.

Ключевые слова: структура, аморфные пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, оптические свойства, оптическая ширина запрещенной зоны.

Almasov N.Zh.¹, Dusembayev S.A.¹, Tolepov Zh.K.¹, Ussenbay S.K.^{1*},
Kadirov A.I.¹, Keikimanova M.T.²

¹ETP Al Farabi Kazakh national university, Almaty, Kazakhstan

²M.Kh. Dulaty Taraz State University, Taraz, Kazakhstan

*e-mail: usenbay94@mail.ru

Structure and optical properties of GST

The work presents the results of studies of structure and optical properties of nanoscale films with thickness from 50 to 175 nm of the GST system of the $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ composition. The films were obtained on substrates using ion-plasma magnetron sputtering of a polycrystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ target in argon atmospheres at a pressure of ~ 1 Pa and a sedimentation rate of ~ 0.3 nm / s. Morphology and composition of films controlled by the method of scanning electron microscopy and energy-dispersion analysis. It is established that, in accordance with the illegal treatment against the abuse of alcohol and drugs. The structure of the films was studied by high-resolution transmission electron microscopy. It was found that the films are continuous and have a typical amorphous structure with short-range order. Spectral dependences of the absorption coefficients are calculated from the spectra of optical transmission and reflection of light of the films. It is established that for the nanosized $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films in the fundamental absorption region the quadratic Tautz law is satisfied. It is shown that the optical width of the band gap of films depends substantially on their thickness. With a decrease in the thickness of the films from 175 to 50 nm, their optical width of the forbidden band increases significantly from 0.63 to 0.96 times.

Key words: structure, amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films, optical properties, optical band gap.

Алмасов Н.Ж.¹, Дюсембаев С.А.¹, Төлепов Ж.К.¹, Үсенбай С.К.^{1*},
Кадиоров А.И.¹, Кейкіманова М.Т.²

¹ЭТФҒЗИ әл-Фараби ат. ҚазҰУ, Алматы қ., Қазақстан

²М.Х. Дулати ат. Тараз мемлекеттік университеті, Тараз қ., Қазақстан

*e-mail: usenbay94@mail.ru

GST жұқа қабыршақтардың құрылымы мен оптикалық қасиеттері

Жұмыста ионды-плазмалық магнетронды тозандату әдісімен алынған қалыңдықтары 50-ден 175 нм-ге дейін, наноөлшемді $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ құрамындағы GST жұқа қабыршақтардың, құрылымы мен оптикалық қасиеттерін зерттеу нәтижелері келтірілген. Қабыршақтар бөлме температурасында $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ поликристалдық нысананы ионды-плазмалық магнетронды тозандату әдісімен қысымы ~ 1 Па аргон газының атмосферасында және отырғызу жылдамдығы $\sim 0,3$ нм/с алынды. Қабыршақтардың морфологиясымен құрамы сканерлеуші электрондық микроскопия және энергодисперсионды әдістерімен бақыланды. Қабыршақтардың құрамында формулалық қатынастан тыс германий атомдарының басымдылығы және теллур атомдарының жеткіліксіздігі анықталған. Қабыршақтардың құрылымы ажырату қабілеттілігі жоғары жарықтандырушы электрондық микроскопиясы арқылы зерттелді. Қабыршақтар тегіс және жақын ретінің құрылымы қарапайым аморфті екендігі анықталды. Қабыршақтардың жарықты оптикалық өткізу, және шағылдыру спектрлерінен жұтылу коэффициенттерінен спектралдық тәуелдіктері есептелді. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ наноөлшемдік қабыршақтары үшін іргелі жұтылу аумағында Тауцтың квадраттық заңдылығы орын алады. Қабыршақтардың тиым салынған аумағының оптикалық ендері олардың қалыңдығына елеулі түрде тәуелді екендігі көрсетілді. Қабыршақтардың қалыңдығы 175 нм-ден 50 нм дейін төмендегенде олардың тиым салынған аумағының оптикалық ендері 0,63-тен 0,96 эВ-қа артады.

Түйін сөздер: құрылым, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ аморфты қабыршақтар, оптикалық қасиеттер, тиым салынған аумақтың оптикалық ені.

Введение

Материалы на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников находят широкое применение в микро-, опто- и наноэлектронике. В частности, пленки на основе соединений **Ag-In-Sb-Te** и **Ge-Sb-Te (GST)** активно применяются для оптической записи информации в CD, DVD и Blu-ray носителях [1]. Запись информации в вышеназванных носителях основана на процессе обратимого фазового перехода материала халькогенидного стеклообразного полупроводника из аморфного состояния в кристаллическое под воздействием коротких импульсов лазерного излучения [2,3]. Параметры записи информации зависят от структуры оптических свойств пленок, которые, в свою очередь, определяются методом их получения.

В работе приведены результаты исследования структуры и оптических свойств тонких наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученных методом ионно-плазменного магнетронного распыления.

Методика приготовления пленок

Тонкие пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ получались методом ионно-плазменного магнетронного распыления монолитной поликристаллической ми-

шени состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ химической чистотой 99,999% фирмы AciAlloys (USA). Параметры технологического процесса приготовления пленок отрабатывались таким образом, чтобы получались пленки с аморфной структурой и составом, соответствующим исходному составу мишени. Пленки получались в атмосфере аргона при давлении ~ 1 Па на модернизированной установке ВУП-4. Ускоряющее напряжение составляло 400 В, скорость осаждения пленок $\approx 0,3$ нм/с. Пленки осаждались на подложки, находящиеся при комнатной температуре. В качестве подложек использовались кварц, монокристаллический кремний и полиимидные пленки «Kartop», которые предварительно подвергались химической и термической обработке.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Состав и толщина пленок контролировались методами сканирующей электронной микроскопии на СЭМ Quanta 3D 200i с энерго-дисперсионным анализатором. Результаты этих исследований приведены на рисунках 1 и 2 соответственно.

Было установлено, что исследуемые пленки не содержат неконтролируемых примесей и в их составе наблюдается некоторое превышение со-

держания атомов германия и недостаток атомов теллура по сравнению с формульным соотношением.

Из СЭМ снимков выявлено, что поверхность пленок сплошная и однородная.

Толщина пленок определялась при сканировании электронным пучком скола структуры кристаллический кремний-пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (рисунок 2) и составляла 50, 100 и 175 нм.

Просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения (ПЭМ ВР) пленок проводилась на FeiTitan, оснащенным полиэмиссионным холодным катодом (Field Emission Cathode) и гексапольным корректором изображения (CEOScorrector). Точечное разрешение составляло $<0,1$ нм. Подаваемое напряжение составляло 300 кВ, ток пучка несколько нА. Результаты ПЭМ ВР приведены на рисунке 3.

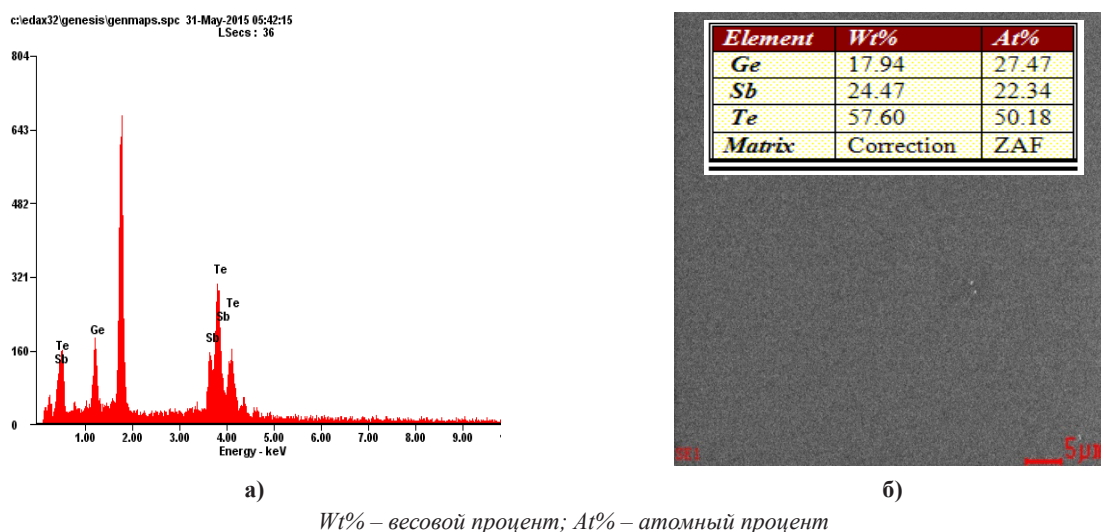


Рисунок 1 – Типичный энерго-дисперсионный спектр характеристического излучения (а), химический состав и микрофотография (б) пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

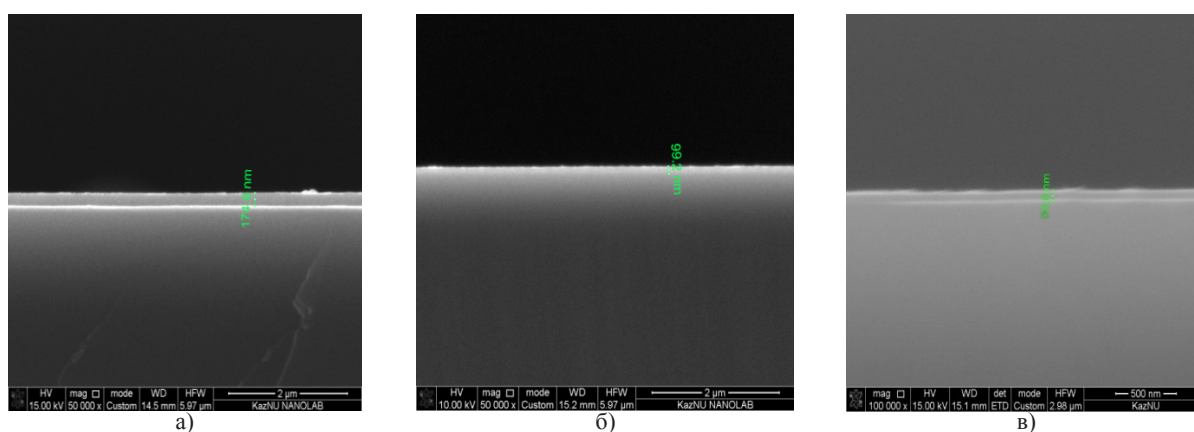


Рисунок 2 – Микрофотография скола структуры c-Si-пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: 175 nm (а), 100 nm (б) и 50 nm (в)

На электронограмме отчетливо проявляются диффузные дифракционные кольца, характерные для аморфной структуры. Пленки являются сплошными и имеют типичную аморфную структуру с ближним порядком,

Для выявления влияния размерного эффекта на оптические свойства пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, регистрировались спектры оптического пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ (рисунки 4 и 5) при комнатной температуре в интервале длин

волн от 300 до 2000 нм на спектрофотометре Shimadzu UV3600. В области коэффициента поглощения $\alpha \geq 10^3 \text{ см}^{-1}$, используя квадратич-

ный закон поглощения Гауца $(\alpha h\nu)^{1/2} \sim (h\nu - E_g)$, вычислялась оптическая ширина запрещенной зоны E_g [4,5].

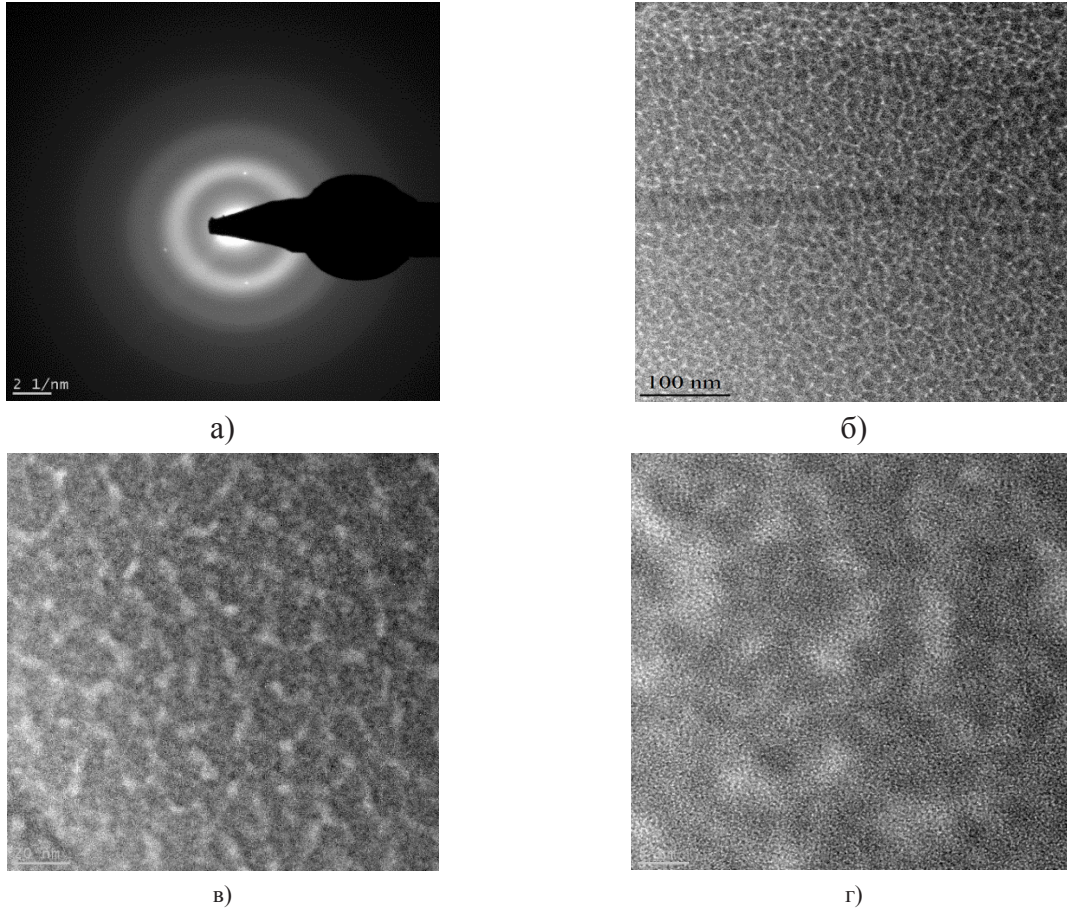


Рисунок 3 – Электронограмма (а) и ПЭМ ВР-изображения пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с разрешением 100 нм (б), 20 нм (в), 5 нм (г)

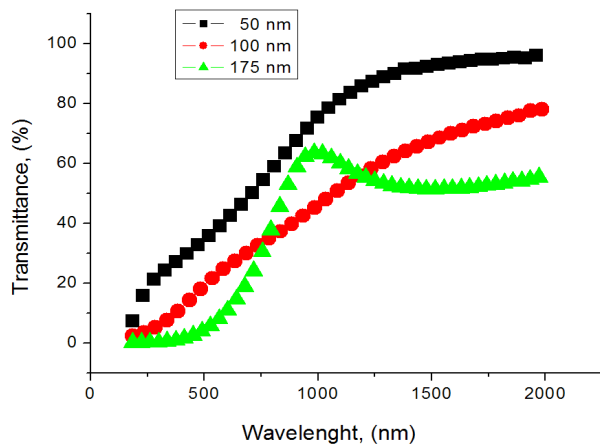


Рисунок 4 – Спектры оптического пропускания наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

При известных значениях толщины пленок l , коэффициентов пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ из спектральных характеристик пропускания света, рисунок 6, определялся коэффициент поглощения α :

$$\alpha(\lambda) = -1/l \cdot \ln \{ T(\lambda) / (1 - R(\lambda))^2 \}.$$

Оптическая ширина запрещенной зоны E_g определялась из спектральных зависимостей коэффициента поглощения α , рисунок 7, в области, соответствующей краю полосы фундаментального поглощения путем экстраполяции экспериментальных зависимостей $(\alpha h\nu)^{1/2} = f(h\nu)$ на ось энергий (рисунок 8). Погрешность в определении E_g определялась разбросом значений от образца к образцу и составляла $\pm 0,01$ эВ.

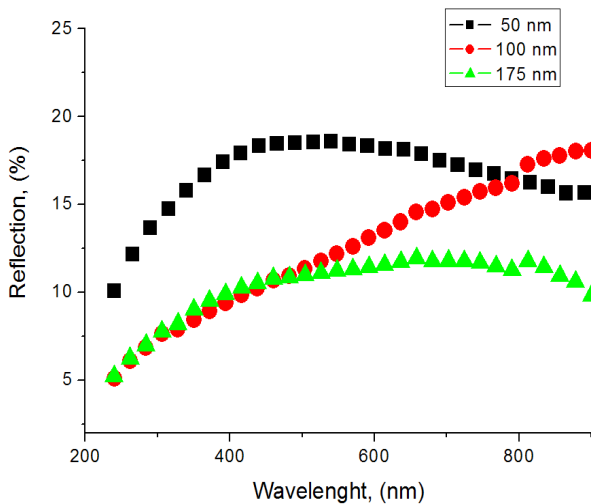


Рисунок 5 – Зависимость коэффициента отражения наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ от длины волны

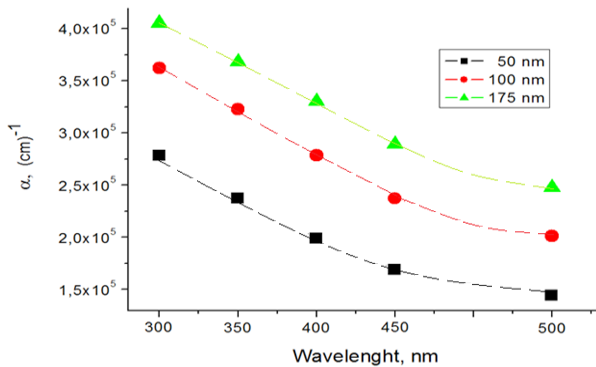


Рисунок 6 – Спектры оптического поглощения α наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

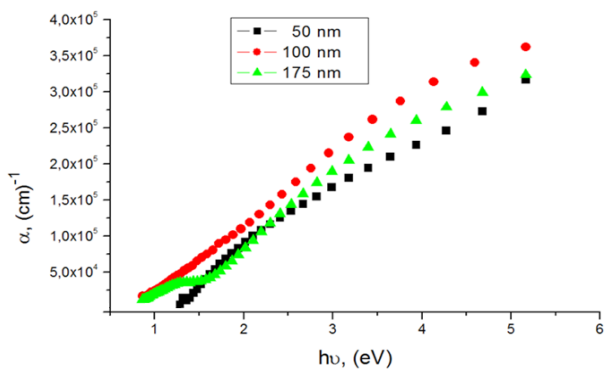


Рисунок 7 – Зависимость коэффициента поглощения α от энергии фотонов для пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с разной толщиной

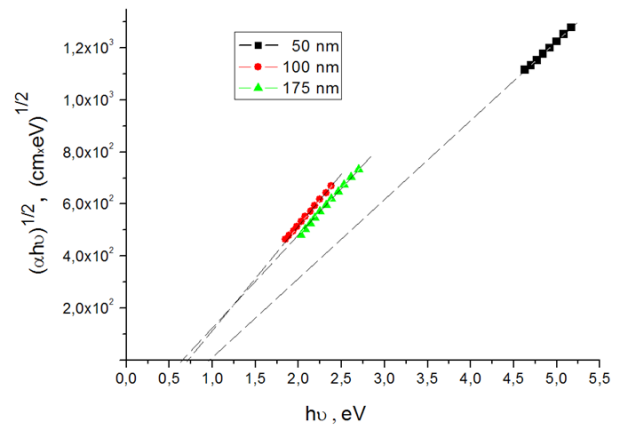


Рисунок 8 – Спектральная зависимость края оптического поглощения наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

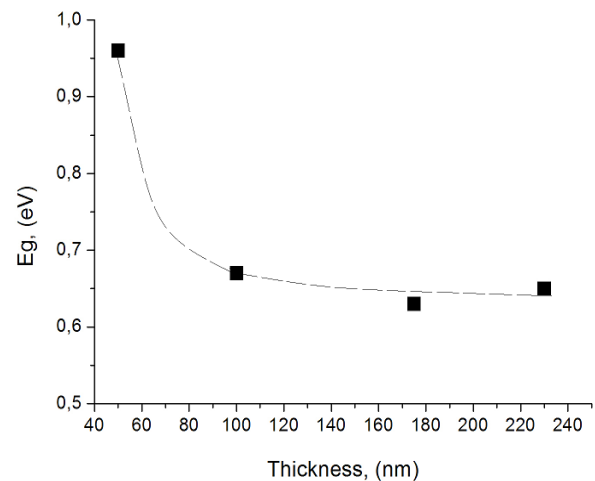


Рисунок 9 – Зависимость оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ от их толщины

Толщинные зависимости оптической ширины запрещенной зоны приведены на рисунке 9 и в таблице 1.

Таблица 1 – Значения оптической ширины запрещенной зоны пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Состав	Толщина пленок, нм	E_g , эВ
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	50	0,96
	100	0,67
	175	0,63

Из рисунка 9 и таблицы 1 следует, что с уменьшением толщины пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ оптическая ширина запрещенной зоны пленок существенно возрастает, т.е. наблюдается выраженный размерный эффект.

Отметим, что подобное изменение оптических параметров пленок наблюдалось в работе [6], где для оценки оптической ширины запрещенной зоны пленок наноразмерной толщины была показана правомерность использования соотношения Тауца [7]. Оптическая ширина запрещенной зоны E_g наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в области их толщин от 22 до 15 нм увеличивалась от 2,01 до 2,09 эВ [6].

Наблюдаемое увеличение ширины запрещенной зоны пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с уменьшением их толщины от ~ 100 нм, по-видимому, связано с уменьшением плотности электронных состояний, формирующих края разрешенных энергетических зон (валентной зоны E_v и зоны проводимости E_c).

Заключение

Наноразмерные пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученные методом ионно-плазменного магнетронного распыления, являются сплошными и имеют типичную аморфную структуру с ближнем порядком.

Для наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при энергиях фотонов в области края фундаментального поглощения выполняется соотношение Тауца $ah\nu \sim (h\nu - E_g)^2$, соответствующее непрямым оптическим переходам.

Установлено, что оптическая ширина запрещенной зоны наноразмерных пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ существенно увеличивается с уменьшением их толщины, что, по-видимому, связано с уменьшением плотности электронных состояний, формирующих края разрешенных энергетических зон.

Исследования проведены в рамках гранта 4607/ГФ4 Комитета Науки МОН РК

Литература

- 1 Neale R Amorphous Non-Volatile Memory: the Past and the Future // Eng. – 2001. April. – P. 61-74.
- 2 Cai B., Drabold D.A., and Elliott S.R. Structural fingerprints of electronic change in the phase-change-material: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // Applied Physics Letters. – 2010. – Vol.97.
- 3 Богословский Н.А., Цэндин К.Д. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // ФТП – 2012. – Т.46, №5. – С.577-607.
- 4 Zakery A., Elliott S.R. Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications / Ed.W.T.Rhodes.–Ger.: Springer, 2007. –209 p.
- 5 Dzhurkov V., Fefelov S., Arsova D., Nesheva D., Kazakova L. Electrical conductivity and optical properties of tellurium-rich Ge-Sb-Te films // Journal of Physics. –2014. –Vol.558. –P.012046.
- 6 Yao H.B., Shi L.P., Chong T.C., Tan P.K., Miao X.S. Optical Transition of Chalcogenide Phase-Change Thin Films // Jpn. J. Appl. Phys. – 2003. – Vol.42. – P.828–831.
- 7 Tauc J., Grigorovici R. and A. Vancu // Phys. Status Solidi. – 1966. – Vol.15. – P.627.

References

- 1 R. Neale, Eng. April, 61-74, (2001).
- 2 B. Cai, D.A. Drabold, and S.R. Elliott, Applied Physics Letters, 97 (2010).
- 3 N.A. Bogoslovskiy and K.D. Tsendin, FTP, 46(5), 577-607, (2012). (in russ).
- 4 A. Zakery and S.R. «Elliott Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications», Ed.W.T.Rhodes. (Springer, 2007, 209 p).
- 5 V. Dzhurkov, S. Fefelov, D. Arsova, D. Nesheva, L. Kazakova, Journal of Physics, 558, 012046, (2014).
- 6 H.B. Yao, L.P. Shi, T.C. Chong, P.K. Tan, X.S. Miao, Jpn. J. Appl. Phys., 42, 828–831, (2003).
- 7 J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, Phys. Status Solidi 15, 627 (1966).