ФІЗИКА І ХІМІЯ ТВЕРДОГО ТІЛА
Т. 9, № 4 (2008) С. 744-748

PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLID STATE
V. 9, № 4 (2008) P. 744-748

PACS: 61.50.Ah; 61.66.Dk; 71.15.Nc

ISSN 1729-4428

Р.Я. Михайльонка, Г. Кьольпін

Будова, структура, зв'язок та фазовий перехід легованих азотом тонких плівок $Ge_2Sb_2Te_5$

Кафедра хімії матеріалів, Рейн-Вестфальський технічний університет Аахена, вул. Коперника 16, D-52074 м.Аахен, Німеччина, E-mail: mix_ruslan@mail.ru

В роботі на основі експериментальних даних та теоретичних розрахунків було встановлено, що плівки $Ge_2Sb_2Te_5$, леговані азотом (далі NGST) дуже швидко окислюються на повітрі. Зростання вмісту азоту у сполуці NGST призводить до підвищення температури кристалізації і збільшення часу до початку кристалізації, а також до порушення близького порядку у аморфних плівках і до подрібнення зерен у кристалічних плівках, яке не залежить від тривалості відпалу. Плівки NGST є енергетично нестійкими, а атоми азоту у кубічній гратці GST можуть заміщати атоми Te між Ge і Te або вкорінюватися в октаедричні порожнини між Ge і Te.

Ключові слова: тонкі плівки, $Ge_2Sb_2Te_5$, азот, легування, структура, фазовий перехід, фазозмінні матеріали, оптичні диски, DVD.

Стаття поступила до редакції 07.12.2007; прийнята до друку 15.09.2008.

Вступ

Германій-антимон-телур ($Ge_2Sb_2Te_5$), також відомий як GST або 225, являється змінофазним матеріалом і належить до групи халькогенідних стекол, які на даний час активно використовуються в переперезаписуючих оптичних дисках і пристроях пам'яті, що працюють на основі зміни фази. Це потрійна сполука на основі германію, антимону і телуру, з композиційним складом GeTe-Sb_2Te_3 [1-5]. Час її перекристалізації (рекристалізації) складає до 20 наносекунд. Швидкість запису інформації становить до 35 МБіт/с, а пряма перезаписуюча здатність – до 10^6 циклів. Це відповідає формату запису типу земля-канавка. Цей формат часто використовується в переперезаписуючих DVD.

Для нових змінофазних матеріалів можливе використання GeSbTe, легованого азотом. Точка плавлення такого сплаву повинна бути приблизно 600 °C (900 K), а температура кристалізації – 400 °C.

Леговані азотом GeSbTe (далі NGST) елементи пам'яті показують низький струм відновлення фази і підвищену зносостійкість [6]. Йонг та ін. у своїй роботі показали, що включення азоту в GST призводить до фазового переходу з аморфної до гексагональної структури, без формування проміжної метастабільної кубічної гранецентрованої фази, як у GST [7]. Спробуємо пояснити в даній роботі, яке місце займає азот в кристалічній структурі GST і як впливає його кількість на цю структуру.

I. Методика експерименту

Аморфні GST і NGST виготовлялися при кімнатних температурах методом реактивного іонного розпилення в плазмі. Вміст азоту в сполуці регулювали співвідношенням газів N_2/Ar, чистота яких 99,9999% і 99,999% відповідно. Для дослідження було виготовлено 7 зразків з різною концентрацією азоту в атмосфері аргону (0%, 3%; 5%; 10%; 20%; 50%; 100%). Були отримані зразки з концентрацією азоту до 41,3% у сполуці. В якості мішені використовували $Ge_2Sb_2Te_5$ діаметром 50 мм і чистотою 99,9%. Базовий і робочий тиск в камері становили $8\cdot10^{-5}$ і 0,7 Па відповідно.

Зразки для дослідження мали вигляд, який схематично зображено на рис. 1. На підкладку Si(100) наносили тонкий шар 50 нм оксиду алюмінію, потім аморфні GST і NGST, а зверху покримали плівкою оксиду алюмінію товщиною 250 нм, яка служить захисним шаром. Оксид алюмінію (Al_2O_3) виготовляли на цій же установці методом реактивного іонного розпилення в плазмі в атмосфері кисню (99,999%) і аргону, взятих у співвідношенні 3,4/26,7 при парціальному тиску газів 0,36 Па, з алюмінієвої мішені діаметром 90 мм і 99,99% чистоти. Робочий тиск у камері становив 1,0 Па. Відпал зразків проводили в Інституті напівпровідників (IH) РВТУ Аахена до досягнення кубічної кристалічної фази. Тут же проводилися вимірювання по визначенню часу переходу з аморфної в кристалічну фазу.

Хімічний склад плівок було підтверджено за допомогою електронно-зондового мікроаналізатора CAMEBAX SX 50 на основі спектрів хвильового розсіювання рентгенівського випромінювання (WDX – wavelength dispersive X-ray spectroscopy) в Інституті електронної мікроскопії (IEM) РВТУ Аахена. А також за допомогою X-променевого ананлізатора на основі методу енергетичної дисперсії EDX (з англійської energy dispersive X-ray analyzer) на установці SEM (Scanning Electron Microscope), марки JEOL JSM-6480. Дослідження кристалічної структури було проведено на рентгенівській установці D8 Discover з площинним детектором GADDS (General Area Detector Diffraction System). Напруга рентгенвського променя (Cu $K\alpha$, λ=1.54184 Å) становила 40 кВ, а струм 40 мА, вимірювання проводили протягом 2 хв.

В роботі було використано метод розрахунку, який грунтується на теорії оператора густини [8], використовуючи VASP коди (Vienna Ab-initio Simulation Package) з використанням наближень локальної густини та узагальненого градієнта. Розрахунок повної енергії проводився за допомогою метода тетраедра з виправленнями Бльохла [9]. Часткова густина станів була розрахована для структур рівноважного стану.

II. Результати експерименту та їх обговорення

Виготовлені для дослідження аморфні зразки NGST з різним вмістом азоту (до 41,3% N у сполуці) необхідно покривати захисним аморфним шаром перед відпалом, як це показано на рис. 1. Для цього є

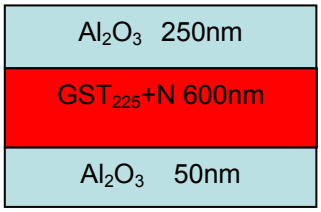


Рис. 1. Схематичний вигляд зразків для дослідження у розрізі.

дві причини, перша: азот в аморфних GST є легколетучим елементом. Тому на повітрі відбувається швидке окислення аморфних плівок NGST, бо азот швидко випаровується з плівки, а його місце займає кисень. І тому будь-яке дослідження аморфних NGST без захисного шару (далі ЗШ) провести дуже складно. І другою причиною є те, що під час відпалу втрачається Te і Sb в сполуці, тобто вони випаровуються. Для ЗШ було вибрано аморфні плівки Al_2O_3.

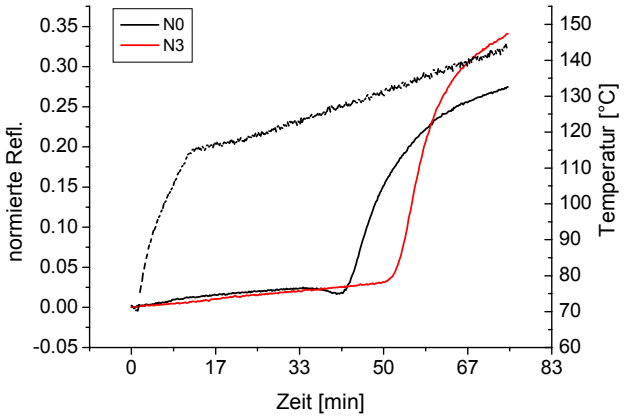
Хімічний склад аморфних GST і NGST плівок визначався за допомогою меодів WDX і EDX. Результати представлено в таблиці 1. На таблиці 1 представлено 3 різні аморфні плівки на основі GST. Тут можна побачити, що в плівках NGST без ЗШ, напилених в 100% атмосфері азоту, протягом незначного часу, спостерігається швидке окислення і втрата азоту у сполуці відносно плівок NGST з ЗШ. Можна сказати, що кисень заміщає втрачений азот. Незначне ж окислення спостерігається для плівок GST_{225} та NGST з ЗШ (100% N).

Таблиця 1

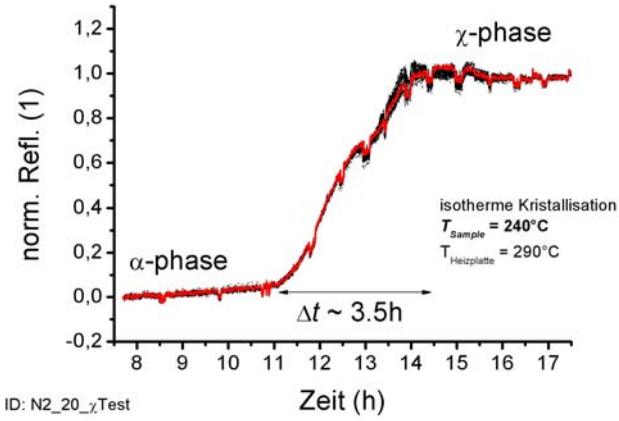
Визначення хімічного складу (до відпалу)

Методи		GST_{225}	NGST без ЗШ (100% N)	NGST з ЗШ (100% N)
WDX	Ge, at.%	19,4	21,9	23,6
	Sb, at.%	23,7	26,0	25,6
	Te, at.%	59,6	52,1	50,8
	N, at.%	<1	14,7	41,3
	O, at.%	1-2	35,2	1-2
EDX		незначне окислення	швидке окислення	незначне окислення

NGST аморфні плівки відпалювалися у повітряній атмосфері в ІН до досягнення кубічної фази. В цьому ж інституті проводилося вимірювання відбиваючої здатності, яка пояснює процес кристалізації. Результати цього вимірювання представлено на рис. 2.



(а)



(б)

Рис. 2. Залежність відбиваючої здатності від часу кристалізації плівок NGST для ріного вмісту азоту: (а) – N 0%, N 3%, (б) – N 20%.

З рис. 2 видно, що вміст азоту у плівках GST сповільнює перехід з аморфної в кристалічну структуру. Так для нелегованих плівок GST перехід починається через 42 хв., для легованих GST при

N=3% – через 55 хв., а при N=20% – аж через 11 год. Отже, звідси слідує, що зростання вмісту азоту у плівках GST призводить до підвищення температури кристалізації і збільшення часу до початку кристалізації (рис. 2), а також до зростання інтервалу часу перекристалізації Δt (рис. 2(б)).

Структура аморфних і відпалених GST і NGST плівок визначалася за допомогою методу X-променевої дифракції XRD (X-ray diffraction) з площинним детектором GADDS. На рисунку 3 зображено 7 різних кривих для аморфних зразків, а на рис. 4-5 кривих для кристалічних структур з різним вмістом азоту. Зразки з 50% і 100% вмістом азоту під час відпалу були знищені, тому на рис. 4 їх немає.

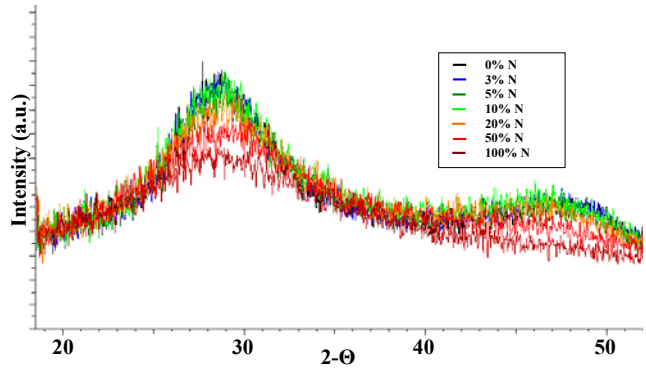


Рис. 3. XRD спектри для аморфних плівок NGST з різним вмістом азоту.

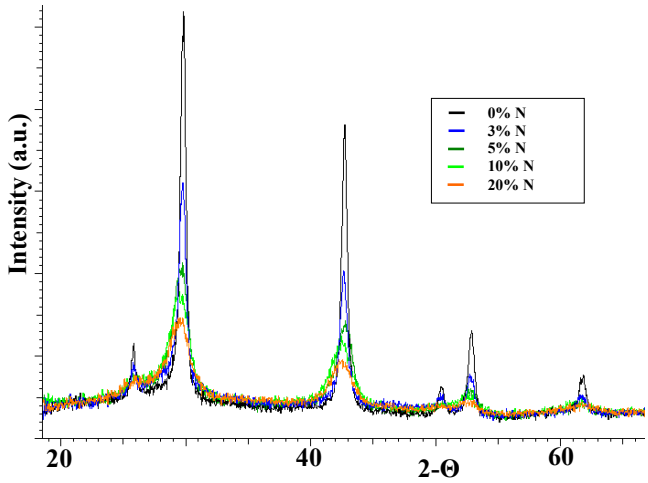


Рис. 4. XRD спектри для відпалених кристалічних плівок NGST з різним вмістом азоту.

З рис. 3 і 4 видно, що висота піків зменшується при збільшенні вмісту азоту у сполуці. Для аморфних зразків можна зробити таке припущення, що зростання вмісту азоту у сполуці NGST призводить до порушення близького порядку, так званої кільцевої структури (рис. 5) [10].

Таку ж поведінку піків, тобто зменшення їх висоти при збільшенні вмісту азоту у сполуці (рис. 4), для кристалічної структури можна пояснити зменшенням розмірів кристалів. Цей ефект не залежить від тривалості відпалу, тобто атоми азоту

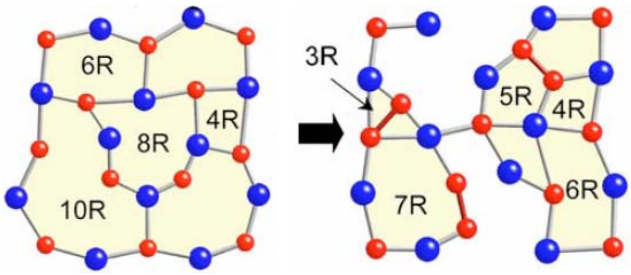


Рис. 5. Схематичне представлення порушення ближнього порядку (кільцевої структури) у аморфних плівках NGST.

будуть стримувати ріст кристалів. Для перевірки було порівняно XRD спектри зразків, виготовлених в 20% N-атмосфері і відпалених протягом 5 і 10 годин відповідно, при температурі від 130°C до 300°C. Отримані піки були ідентичними.

На рис. 6 можна побачити порівняння аморфної і кристалічної структури. При подальшому підвищенні температури GST плівки перетворюються з кубічної в гексагональну кристалічну структуру (рис. 7). Перехід відбувається приблизно при 240°C

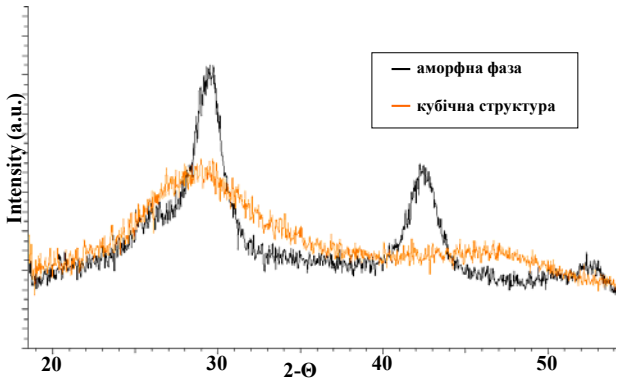


Рис. 6. Порівняння XRD спектрів для аморфної і кубічної структури NGST плівок з 20% вмістом N.

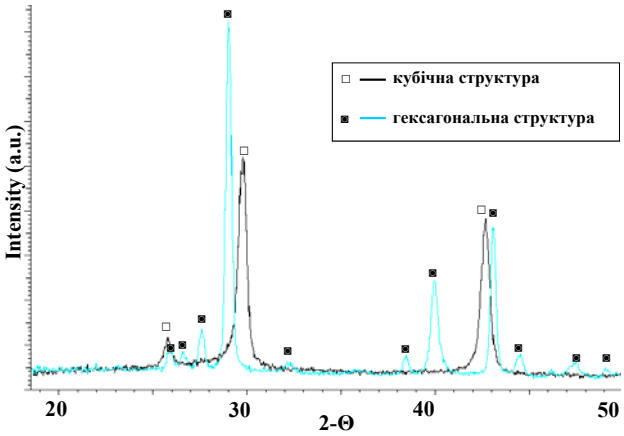


Рис. 7. Порівняння XRD спектрів для кубічної і гексагональної кристалічної структури GST плівок.

За допомогою програми VASP проведено теоретичний розрахунок енергії утворення зв'язків у сполуці NGST [11]. Було пораховано і проаналізовано енергію утвороення ($E_{утв.}$) для 10

різних можливих конфігурацій знаходження атома азоту у кубічній кристалічній структурі (табл. 2). Дана структура описувалася ідеальною гексагональною коміркою, схема якої показана на рис. 8.

Таблиця 2

Розрахунок енергії утворення ($E_{утв.}$) для 10 різних конфігурацій знаходження атома азоту у ідеальній комірці GST, яка налічує 27 атомів.

Позиція	$E_{зв.}$, еВ	Кількість атомів у комірці				$E_{утв.}$, еВ/ат.
		Ge	Sb	Te	N	
GST_{225}	**-102,44**	**6**	**6**	**15**	**–**	**-0,1110**
NзамGe5	-102,50	5	6	15	1	0,0281
NзамSb10	-102,85	6	5	15	1	0,0282
NзамTe15	-104,08	6	6	14	1	0,0197
NзамTe19	-103,84	6	6	14	1	0,0286
NзамTe25	**-104,40**	**6**	**6**	**14**	**1**	**0,0079**
Nвак20-25	-106,35	6	6	15	1	0,0507
Nокт19-5	**-107,54**	**6**	**6**	**15**	**1**	**0,0083**
Nокт5-15	-107,12	6	6	15	1	0,0232
Nокт15-10	-106,55	6	6	15	1	0,0435
Nокт10-25	-106,98	6	6	15	1	0,0282

Енергія утворення для нелегованих плівок GST_{225} складає – 0,111 еВ/ат., тому сполука GST_{225} є стійкою. А сполука NGST є нестійкою і її енергія утворення є додатньою (табл. 2). Проаналізувавши дані з таблиці 2 можна сказати, що найбільш ймовірними позиціями для атому азоту у кубічній кристалічній структурі GST є (рис. 8):

– заміщення ним атомів Te між Ge і Te, з енергією утворення 0,0079 еВ/ат.;

– вкорінення в октаедричні порожнини між Ge і Te, з енергією утворення 0,0083 еВ/ат.

Інші ж позиції для утворення стійкої сполуки NGST є енергетично невигідними. Енергія їх утворення є великою і коливається від 0,02 до 0,05 еВ/ат. (табл. 2).

Висновки

В результаті проведення експериментальних досліджень та теоретичних розрахунків було вивчено

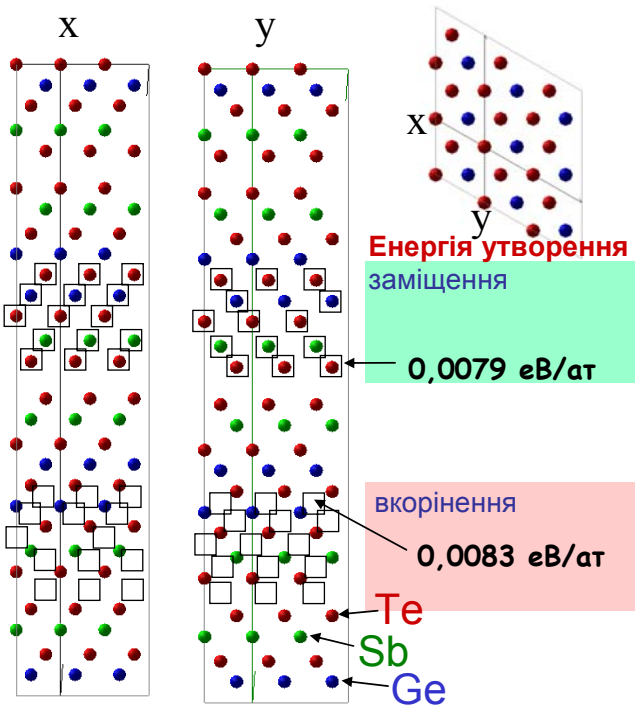


Рис. 8. Схема ідеальної гексагональної комірки, яка описує кубічну кристалічну структуру у сполуці NGST.

будову, структуру, зв'язок та умови фазового переходу легованих азотом тонких плівок GST_{225}.

З експерименту було встановлено, що азот в аморфних плівках NGST є легколетучим компонентом і тому ці плівки дуже швидко окислюються на повітрі. Зростання вмісту азоту у сполуці NGST призводить до підвищення температури кристалізації і збільшення часу до початку кристалізації, а також до порушення близького порядку (кільцевої структури) у аморфних плівках і до подрібнення зерен у кристалічних плівках, яке не залежить від тривалості відпалу.

На основі теоретичного розрахунку енергії утворення було встановлено, що плівки NGST є нестійкими, а атоми азоту у кубічній гратці GST можуть заміщати атоми Te між Ge і Te або вкорінюватися в октаедричні порожнини між Ge і Te.

Михайльонка Р.Я. – науковий співробітник кафедри,
Кьольпін Г. – аспірант кафедри.

[1] M. Chen, K.A. Rubin, and R.W. Barton // *Appl. Phys. Lett.*, **49**, p. 502 (1986).
[2] V. Weidenhof, I. Fridrich, S. Zeigler, and W. Wuttig // *J. Appl. Phys.*, **89**, p. 3168 (2001).
[3] A.V. Kolobov, P. Fonf, A.I. Frenkel, A.L. Ankudinov, J. Tominga, and T. Uruga // *Nat. Mater.*, **3**, p. 703 (2004).
[4] J. Siegel, A. Schropp, J. Solis, C.N. Afonso, and W. Wuttig // *Appl. Phys. Lett.*, **84**, p. 2250 (2004).
[5] YoungKuk Kim, K. Jeong, M.-H. Cho, Uk Hwang, H.S. Jeong, and K. Kim // *Appl. Phys. Lett.*, **90**, p. 171920 (2007).
[6] Tae Hee Jeong, Myong R. Kim, Hun Seo, Jeong Woo Park, and Cheng Yeon // *Jpn. J. Appl. Phys.*, Part 1 **39**, p. 2775 (2000).
[7] YoungKuk Kim, S. A. Park, J. H. Baeck, M. K. Noh, K. Jeong, M.-H. Cho, H. M. Park, M. K. Lee, E. J. Jeong, D.-H. Ko, and H. J. Shin // *J. Vac. Sci. Technol.* A **24**, p. 929 (2006).

[8] P. Hohenberg, W. Kohn // *Phys. Rev.* **136**, p. B864 (1964).
[9] P.E. Blöchl // *Phys. Rev.,* B **50**, p. 17953 (1994).
[10] S. Kohara, K. Kato, S. Kimura, H. Tanaka, T. Usuki, K. Suzuya, H. Tanaka et al. // *Appl. Phys. Lett.*, **89**, p. 201910 (2006).
[11] Zhimei Sun, Stepan Kyrsta, Denis Music, Rajeev Ahuja, Jochen M.Schneider // *Solid State Communications*, **143**, p. 240 (2007).

R.Ya. Mykhaylonka, H. Kölpin

Composition, Structure, Bonding, and Phase Transition in Nitrogen-Doped $Ge_2Sb_2Te_5$ Thin Films

Materials Chemistry, RWTH Aachen University, Kopernikusstr. 16, D-52074 Aachen, Germany,
E-mail: mix_ruslan@mail.ru

Using theoretical and experimental means in this work has been agreed, nitrogen-doped $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films (henceforth NGST) quickly oxidize in air. Increase the N content in NGST-bonding relates to increasing a crystallization temperature, and a time to beginning of a crystallization, and infringement of the short-range order in amorphous films and grain size refinement in crystalline films which does not depend on duration of annealing. NGST thin films are metastable, and N atoms in cubic lattice may substitutional sites of Te atoms between Ge and Te or occupy interstitial sites between Ge and Te.