Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

УДК 620.22; На правах рукописи

ТОЛЕПОВ ЖАНДОС КАИРМАГАНБЕТОВИЧ

Структура и электронные свойства модифицированных пленок GeSbTe

6D071000 - Материаловедение и технология новых материалов

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
д.ф.-м.н., профессор,
Приходько О.Ю.

PhD, профессор, Сазонов А.Ю.
Университета Ватерлоо (Канада)

Республика Казахстан
Алматы, 2019

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ 4
ВВЕДЕНИЕ 6
1 АТОМНАЯ И ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ 6
1.1 Основные этапы развития ХСП 11
1.2 Перспективы использования материалов фазового перехода. Позиция материалов фазового перехода в индустрии 14
1.3Последние достижения исследовани состава $Ge_2Sb_2Te_5$ 16
1.4 Атомная и локальная структура состава $Ge_2Sb_2Te_5$ 24
1.5 Особенности электронного спектра ХСП 26
1.6 Эффект переключения и памяти в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ 28
1.7 Микроскопическая модель электронно-теплового переключения. 30
1.8 Постановка задач исследования 38
Выводы по разделу 40
2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Ge_2Sb_2Te_5$ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАСПЫЛЕНИЯ 41
2.1 Технология получения модифицированных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ методом ионно плазменного высокочастотного распыления. 41
2.2 Контроль состава и структуры чистых и модифицированных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ 43
Вывод по разделу 47
3. СТРУКТУРА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Ge_2Sb_2Te_5$ В АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ 48
3.1 Влияние примеси висмута на температуру кристаллизации пленок $Ge_2Sb_2Te_5$. 48
3.2 Структура модифицированных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ по данным КРС. 50
3.3 Структура пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состоянии по данным РФЭС 55
3.3.1 Общие спектры РФЭС аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> 56
3.3.2 Химическое состояние элементов в аморфных и кристаллических пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> 58
3.3.4 Аморфные и кристаллические пленки GST<Bi> 63
Выводы по разделу 71
4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Ge_2Sb_2Te_5$ В АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ 73
4.1 Влияние примеси висмута на оптические свойства $Ge_2Sb_2Te_5$ (пропускание, отражение, оптический контраст) 73
4.2 Электрические свойства тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состояниях. 78

4.3. Эффект переключения и памяти в тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> 82
Выводы по разделу 89
ЗАКЛЮЧЕНИЕ 90
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ 92

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

GeSbTe	Ge (германий), Sb (сурьма), Te (теллур)
ХСП	Халькогенидные стеклообразные полупроводники
PCM	(PhaseChangeMemory) – материалыфазовойпамяти
CD+RW	Цифровой многоцелевой перезаписываемый диск
DVD	(Digital Versatile Disc) - цифровой многоцелевой диск
Blu-ray	формат оптического носителя, используемый для записи с повышенной плотностью
CMP	(Chip-level multiprocessing) – многопроцессорная обработка на уровне микросхем
DRAM	(DynamicRandomAccessMemory) —динамическая память с произвольным доступом
SRAM	(SynchronousDynamicRandomAccessMemory) синхронная динамическая память с произвольным доступом)
Flash memory	Флэш память
	Оперативная память
SCM	Спектроскопия протяжённой тонкой структуры
EXAFS	рентгеновского поглощения
ФРРА	Функция радиального распределения атомной плотности
ИК	Инфракрасная спектроскопия
E_{con}, E_c	Зона проводимости
E_{val}, E_v	Валентная зона
E_g	Оптическая ширина запрещенной зоны
E_f	Энергия Ферми
σ	Проводимость
E_a	Энергия активации проводимости
α	Коэффициент поглощения
On state или SET/” НО”	Проводящее низкоомное состояние
Off state или RESET /” ВО”	Непроводящее высокоомное состояние
ВАХ	Вольтамперная характеристика
V_{th}	(thresholdvoltage) пороговое напряжение переключения
t_{sw}	(timeswitching) время переключения
V_h	(holding voltage) напряжение поддержки
U^-	Центры с отрицательной корреляционной энергией
минусцентрами	
D^-, D^+ иD^0	Дефектные состояние с зарядом (-,+,0)
STAG	Состав ХСП- $Si_{12}Te_{48}As_{30}Ge_{10}$
ФС	Фазовые состояния
ВУП	Вакуумно универсальный пост
СЭМ	Сканирующая электронная микроскопия
EDXS(EDS)	Энергодисперсионная спектроскопия(анализ)

ПЭМВР	Просвечивающая микроскопия высокого разрешения
КРС	Спектроскопия комбинационного рассеяния света
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ОС	Оптический контраст
$T(\lambda)$	Коэффициент пропускания
$R(\lambda)$	Коэффициент отражения
ΔE_F	Величина энергии смещения уровня Ферми
$\sigma_к$	Проводимость при комнатной температуре
СЗМ	Сканирующая зондовая микроскопия
АСМ	Атомно-силовая микроскопия
УНТ	Углеродная нанотрубка

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. В диссертационной работе представлены результаты экспериментального исследования структуры и электронных свойств тонких пленок халькогенидного стеклообразного полупроводника системы Ge-Sb-Te состава $Ge_2Sb_2Te_5$, модифицированного примесью висмута.

Актуальность темы.

Физика и техника некристаллических материалов являются одной из динамично развивающихся областей физики конденсированного состояния, материаловедения и нанотехнологий. В большом многообразии материалов с некристаллической структурой особое место занимает класс халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), обладающих рядом уникальных свойств и явлений, таких, как эффект переключения и памяти, фотоструктурные превращения, слабое влияние примеси на электронные свойства, не имеющих аналогов в кристаллических материалах. Эти свойства ХСП обусловлены особенностями их атомной структуры, наличием неподеленных пар электронов у атомов и большой плотностью локализованных электронных состояний, основу которой составляют собственные заряженные дефекты структуры, закрепляющие уровень Ферми в середине запрещенной зоны.

Эффект переключения наблюдается в тонких пленках ХСП и связан с обратимым скачкообразным уменьшением сопротивления ХСП в сильных электрических полях. Если после эффекта переключения возникает перестройка локальной структуры, приводящая к ее кристаллизации, и состояние с низким сопротивлением сохраняется даже при отсутствии внешнего электрического поля, то такой эффект называется эффектом памяти.

На основе эффекта фазового перехода «стекло-кристалл» сформировался отдельный класс носителей информации для запоминающих устройств энергонезависимой памяти типа PCM (Phase Change Memory) с высокими показателями быстродействия и надежности. В устройствах PCM применяются ХСП сложных, с лабильной структурой, составов системы Ge-Sb-Te. Из них наиболее перспективным для использования в устройствах PCM на сегодняшний день является состав $Ge_2Sb_2Te_5$, лежащий на линии квазибинарного разреза $GeTe\text{-}Sb_2Te_3$.

Возможность управления электронными свойствами и структурой материалов на основе Ge-Sb-Te в аморфном и кристаллическом состоянии позволит существенно расширить область их применения и представляет собой важную научную и практическую задачу.

Для изменения физико-химических свойств ХСП применяют два подхода, основанных на структурной и примесной модификации [1]. Оба этих подхода для получения пленок ХСП позволяет реализовать метод ионно-плазменного высокочастотного распыления. С одной стороны, в работе [2] было показано, что пленки ХСП, полученные ионно-плазменным

распылением, отличаются по своей структуре и электронным параметрам от пленок, полученных методом термического испарения в вакууме, что связано с существенно разными условиями парообразования и конденсации атомов. С другой стороны, метод ионно-плазменного со-распыления ХСП и металла позволяет получать аморфные пленки с большой концентрацией примеси, избегая кристаллизации, и значительно изменять их электронные свойства [3]. Такой метод управления электронными свойствами ХСП получил в литературе название метода «холодного» легирования или модифицирования (химической модификации) [4]. Кроме того, важно отметить, что метод ионно-плазменного распыления для получения пленок сложных и многокомпонентных составов, каким является состав $Ge_2Sb_2Te_5$, имеет ряд преимуществ перед широко используемым методом термического испарения, так как позволяет получать однородные по составу пленки с заданным соотношением компонентов.

В качестве модифицирующей примеси для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ в наших исследованиях был использован висмут. Это связано с тем, что Bi может являться изовалентной и изоморфной примесью для одного из основных компонентов состава $Ge_2Sb_2Te_5$ и позволит осуществить легирование по механизму замещения [5,6]. Помимо этого, атомы висмута могут заполнять имеющиеся вакансии в структуре $Ge_2Sb_2Te_5$, концентрация которых по данным [7-9] может достигать до 20 %. Существенно, что модифицирование составов Ge-Sb-Te висмутом, приводит к уменьшению времени их кристаллизации на 30% [10,11] и к смене типа проводимости с *p*-типа на *n*-тип [12, 13]. Однако в этих немногочисленных работах не было проведено комплексное исследование влияния примеси Bi на структуру, оптические и электрические свойства пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, а эффект переключения и памяти практически не исследовался.

Таким образом, для выяснения эффективности управления электронными свойствами некристаллического полупроводникового материала $Ge_2Sb_2Te_5$ путем примесной модификации висмутом необходимо проведение комплексного исследования структуры и электронных свойств материала $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>.

Целью диссертационной работы является изучение структуры и электронных свойств аморфных и кристаллических тонких пленок ХСП состава $Ge_2Sb_2Te_5$, модифицированного примесью Bi, полученных методом ионно-плазменного высокочастотного со-распыления.

Для реализации указанной цели были поставлены следующие задачи:

- отработать технологию получения тонких аморфных пленок состава $Ge_2Sb_2Te_5$ методом ионно-плазменного высокочастотного распыления в атмосфере аргона с соотношением компонентов, соответствующих составу исходного ХСП;

- отработать технологию получения модифицированных аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> методом ионно-плазменного высокочастотного

распыления комбинированной мишени халькогенидный полупроводник - металл;

- изучить состав и структуру плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состояниях;

- исследовать влияние примеси Bi на оптические и электрические свойства аморфных и кристаллических тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, определить оптический контраст пленок и их основные полупроводниковые параметры;

- провести исследования влияния примеси Bi на параметры эффекта переключения и памяти в тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>.

Объект исследования. Аморфные и кристаллические тонкие пленки состава $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, полученные методом ионно-плазменного распыления.

Предмет исследования. Структура и электронные свойства аморфных и кристаллических тонких пленок ХСП состава $Ge_2Sb_2Te_5$, модифицированных примесью висмута, и параметры эффекта переключения.

Экспериментальные и теоретические методы. Состав и структура пленок исследовались методом энергодисперсионного анализа и методами сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света; рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; использовались методы исследования электрических, оптических и фотоэлектрических свойств, а также методика исследования процесса эффекта переключения и памяти.

Достоверность и обоснованность. Эксперименты проводились на современном оборудовании с применением апробированных методов исследования и инновационных подходов. Обсуждение полученных результатов проводилось на каждом этапе выполнения на научных семинарах кафедры, на международных и республиканских конференциях, симпозиумах с участием ведущих специалистов в данной области. Полученные результаты проходили проверку на достоверность и обоснованность при рецензировании публикаций в периодических международных научных журналах и докладах международных конференций, входящих в базы данных Thompson Reuters и Scopus. Также результаты исследования прошли проверку в патентном бюро Республики Казахстан, на основании чего автором был получен патент.

Научная новизна работы

- Результаты комплексного исследования структуры и электронных свойств тонких аморфных и кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с концентрацией Bi до 15,9 ат.%, полученных методом ионно-плазменного высокочастотного со-распыления. Установлено, что в структуре пленок не присутствуют кластеры висмута, и основные полупроводниковые параметры аморфных и кристаллических пленок существенно зависят от концентрации примеси.

- Впервые с использованием метода РФЭС показано, что в аморфных и кристаллических пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> атомы висмута образуют

разнообразные химические соединения с компонентами матрицы, и при концентрации, равной ~6,3 ат.%, висмут взаимодействует только с атомами Te, образуя соединения Bi_2Te_3.

- Изучено спектральное распределение оптического контраста (ОС) в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Установлено, что в диапазоне видимого света величина ОС у пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> существенно больше, чем у пленок без примеси. Впервые показано, что пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> характеризуются наибольшим ОС в спектральном диапазоне от 630 до 800 нм, а пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%> - в диапазоне от 360 до 600 нм.

- Изучено влияние примеси висмута на параметры эффекта переключения и памяти в тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Впервые показано, что оптимальными параметрами эффекта характеризуются пленки с концентрацией Bi, равной ~6,3 ат.%.

Практическая значимость исследования

- Показано, что методом ионно-плазменного высокочастотного со-распыления, возможно получение пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с концентрацией Bi до 15,9 ат.% с аморфной структурой, не содержащей металлических кластеров висмута.

- Показана возможность эффективного управления электронными свойствами аморфных и кристаллических тонких пленок состава $Ge_2Sb_2Te_5$, в широких пределах путем примесной модификации висмутом.

- Пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с концентрацией Bi равной, 6,3 и 15,9 ат.% являются перспективным материалом для оптических дисков CD-RW, DVD, Blu-Ray.

- Пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> перспективны для применения в энергонезависимых ячейках записи и хранения информации нового поколения.

Положения, выносимые на защиту

- Структура тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, модифицированных Bi методом ионно-плазменного высокочастотного со-распыления, при концентрации примеси Bi до 15,9 ат.% представляет собой аморфную матрицу, химический состав которой определяется в основном и соединениями Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, GeTe и Sb_2O_3,GeO_2 и элементами Ge, Sb, Te.

- Кристаллизация аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> сопровождается образованием дополнительных химических соединений TeO_2, Bi_2O_3, $BiSbO_4$, $Bi_2Sb_2O_4$ и $Bi_2Ge_3O_9$, не наблюдаемых в аморфной фазе.

- Величиной и спектральным распределением оптического контраста в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> можно эффективно управлять, изменяя концентрацию примеси висмута.

- Оптимальные параметры эффекта переключения и памяти в тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, наблюдаемые при концентрации висмута, равной 6,3 ат.%, определяются особенностью их структуры, которая заключается в том, что в аморфном и кристаллическом состоянии пленок атомы висмута образуют химическое соединение только с атомами теллура.

Апробация работы. Основные результаты работы докладывались на:

- 13th Inter. Conf. “NON-CRYSTALLINE MATERIALS” (NCM-13). 24-29 jul., Canada, Halifax. -2016.
- IEEE 36th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2016) - 19-21 April, Kiev, Ukraine. - 2016
- Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (AMS), 4-7 июля Санкт-Петербург, Россия. -2016.
- XIII международная научная конференция «Физика твердого тела» (ФТТ), 26-28 апреля Астана, Казахстан. -2016.
- IV International Scientific Conference “Modern problems condensed matter physics, nanotechnologies and nanomaterials”. 10-12 october, Almaty, Kazakhstan. -2016.
- 10th Intern. Conf. “Chaos and structures in nonlinear systems. Theory and experiment”. Almaty, Kazakstan, 2017.
- V Международная научная конференция «СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ, НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» (Сарсембиновскме чтения), 17-18 мая, Алматы, Казахстан. -2018.

Связь диссертационной работы с научно-исследовательскими программами. Диссертационная работа выполнялась в рамках НИР по программе грантового финансирования фундаментальных исследований КН МОН РК по приоритету «Фундаментальные исследования в естественно-научной сфере» по темам №ГР 0215РК01347 (2015-2017 гг.) и №ГР 0118РК01188 (2018-2019 гг.)

Публикации и личный вклад диссертанта. По материалам диссертации опубликовано 15печатных работах, в том числе 1 статья в журнале, входящем в базу данных Thomson Reuters и Scopus (IF=2,48; SJR=0,72), 7 публикации (включая 1 патент) в изданиях, рекомендуемых ККСОН, 6 в материалах международных конференций, из них 1, входящих в базу данных Thompson Reuters.

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, четырех разделов, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 100 страницах печатного текста, содержит 81 рисунка, 12 таблиц и список использованных источников из 102 наименований.

1 АТОМНАЯ И ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА И ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ

1.1 Основные этапы развития ХСП

Материалы фазового перехода из класса халькогенидных стеклообразных полупроводников берут свое начало с 1955 года, когда сотрудники Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе, Б.Т. Коломиец и Н.А. Горюнова обнаружили полупроводниковые свойства сложных соединений, содержащих атомов элемента из халькогенидной группы (S, Se и Te), в стеклообразном состоянии. Интенсивные исследования данного типа полупроводников начались сразу же после открытия. Существенным достижением исследований ХСП это, обнаружение эффектов переключения и памяти, что стал основополагающими эффектами принципа работы современных носителей информаций, таких как ячейки памяти фазового перехода (PCM-PhaseChangeMemory) [14].

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) нашли свое применение в качестве детектора инфракрасного излучения, оптических систем в инфракрасном диапазоне (например, линзы, тепловизоры) и инфракрасные оптоволокна, с преимуществом, что эти полупроводники охватывают широкий диапазон спектра инфракрасного электромагнитного излучения. Физические свойства (высокий коэффициент преломления, низкая фононовая энергия, высокая степень нелинейности) также их делают идеальным включением в лазеры, в планарной оптике, в фотонной интегральной схеме и в других областях особенно тогда, когда они образуют связь с ионами редкоземельного металла. Некоторые халькогенидные стекла проявляют некоторые нелинейные оптические эффекты, таких как фотонное индуцированное преломление [15] и электронное индуцированное изменение диэлектрической постоянной [16].

Халькогенидные стеклообразные полупроводники применяются в качестве материала фазового перехода и являются одним из самых перспективных материалов для приложений записи и хранения информации. Они уже нашли применения в перезаписываемых оптических дисках и обладают большим потенциалом в качестве новой энергонезависимой электронной памяти.

Изначально были коммерциализированы два разных класса перезаписываемых оптических носителей, а именно магнитооптические носители и носители с фазовым переходом. Однако в последние годы большинство перезаписываемых устройств использовали материалы фазового перехода. Этот успех основан открытием [17,18] сплавов, таких как Ge, Sb и Te, а также приспособлением материалов с фазовым переходом для соответствия спецификой DVD дисков.

С другой стороны в приложениях в качестве энергонезависимой памяти применяется сопротивление с явной разницей между состояниями. Аморфное

состояние имеет высокое сопротивление. Используя импульс напряжения (set pulse) можно локально кристаллизовать структуру и используя импульс более высокого напряжения (reset pulse) можно локально нагревать и быстрым охлаждением вернуть с кристаллического состояния в аморфное состояние.

На рисунке 1.1 приведен механизм записи и стирания информации в материалах с фазовым переходом. Короткий импульс (рисунок 1.1 (а)) напряжения или фокусированный высокоинтенсивный лазер локально нагревает халькогенидного стеклообразного полупроводника свыше температуры плавления. Резкое охлаждение (рисунок 1.1 (б)) сплава со скоростью выше $10^9\ K \cdot \mathrm{c}^{-1}$ закаливает материал, то есть материал с жидкого состояния переходит в аморфное состояние. Такое аморфное состояние имеет иные оптические свойства из окружающего кристаллического состояния, поэтому аморфные области напрямую определяются с помощью низкоинтенсивного лазерного луча. Для стирания сохраненной информации используется лазер средней интенсивности. Лазер локально нагревает пленку выше температуры кристаллизации (рисунок 1.1 (в)). При такой температуре атомы перестраиваются в энергетически выгодное состояние в кристаллическую фазу.

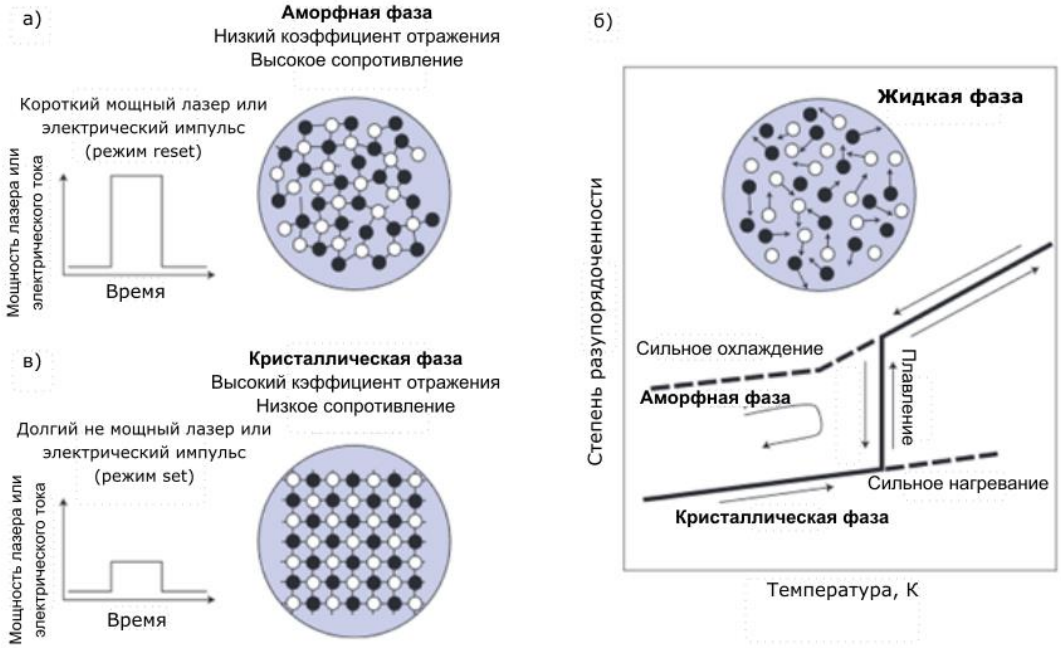


Рисунок 1.1 – Перезаписываемый оптический накопитель данных с использованием материалов фазового перехода

Многие халькогенидные стеклообразные полупроводники могут изменять структуру, но не многие при этом обладают выраженной разницей в оптических свойствах между аморфным и кристаллическим состояниями. Следовательно, только очень немногие материалы имеют уникальную комбинацию свойств, найденную в материалах фазового перехода, используемых для оптического хранения информации. Выраженный

оптический контраст указывает на то, что расположение атомов значительно отличается между аморфным и кристаллическим состояниями. Кроме того, перегруппировка атомов, необходимая для рекристаллизации, протекает очень быстро, от десяти до ста наносекунд [17, стр. 1450].

В таблице 1.1 представлен список свойств, характеризующих материалов с фазовым переходом. Интересно отметить, что требуемый контраст в электропроводности намного легче встретить, поэтому энергонезависимой памяти может быть гораздо больше, чем для перезаписываемого оптического накопителя. Таким образом, возникает вопрос о том, как мы можем систематически идентифицировать материалы, которые могут выполнять изложенные выше требования. Подходящие материалы для перезаписываемого оптического накопителя, которые были идентифицированы в последние несколько десятилетий, показаны на схематической диаграмме, показанной на рисунок 1.2.

Таблица 1.1 -Основные свойства сплавов фазового перехода

№	Свойства
1	Высокая скорость переключения
2	Термическая стабильность в аморфном состоянии
3	Высокий оптический контраст между аморфным и крситаллическом состояниях
4	Высокая разность между электрическими сопротивлениями в аморфном и кристаллическом состояниях
5	Высокое число записи/перезаписи информации
6	Химическая стойкость

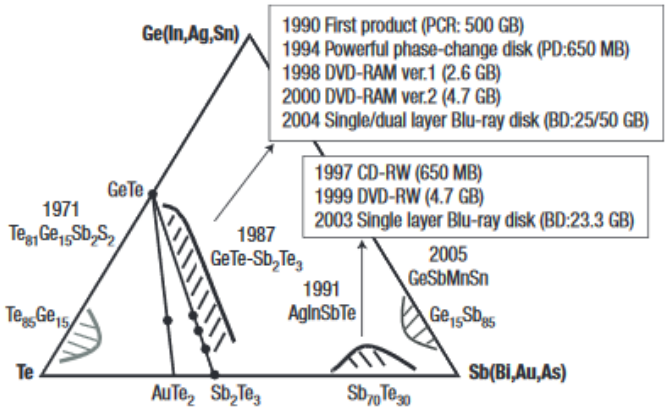


Рисунок 1.2 – Тройная фазовая диаграмма, изображающая различные сплавы с фазовым переходом, год их открытия в качестве сплава с изменением фазы и их использование в различных продуктах оптического хранения

Первыми используемыми материалами были хорошие стеклообразователи, такие как эвтектические сплавы на основе Te, представленные $Te_{85}Ge_{15}$, легированные такими элементами, как Sb, S и P [17, стр 1451]. Хотя эти материалы уже показали эффект переключение, которое можно было бы использовать для электронного хранения информации, время кристаллизации составляло порядка микросекунд, отчасти потому, что первые сплавы не кристаллизовали материалы в однофазовом материале. Первыми материалами, которые себя хорошо показали при рекристаллизациях и имели хороший оптический контраст были GeTe [6, стр 470] и $Ge_{11}Te_{60}Sn_4Au_{25}$ [8, стр. 123, 9, стр. 3]. Ныне $Ge_2Sb_2Te_5$[4, стр. 520] и родственные ему материалов, таких как GeSbTeN, GeSnSbTe, GeBiSbTe, GeBiTe и GeInSbTe [19, 20] были попытки использовать их в коммерческих целях. Второе семейство материалов легированные атомами Ag, In и Ge в сплавах Sb_2Te были получены позднее, но нашли широкое применение. В перезаписываемых оптических дисках, таких как DVD-RW и DVD+RW часто применяются сплавы близкие составу $Ag_5In_5Sb_{60}Te_{30}$ (AIST). В последние годы было найдено третье материальное семейство, которое использует Ge - легированный Sb.

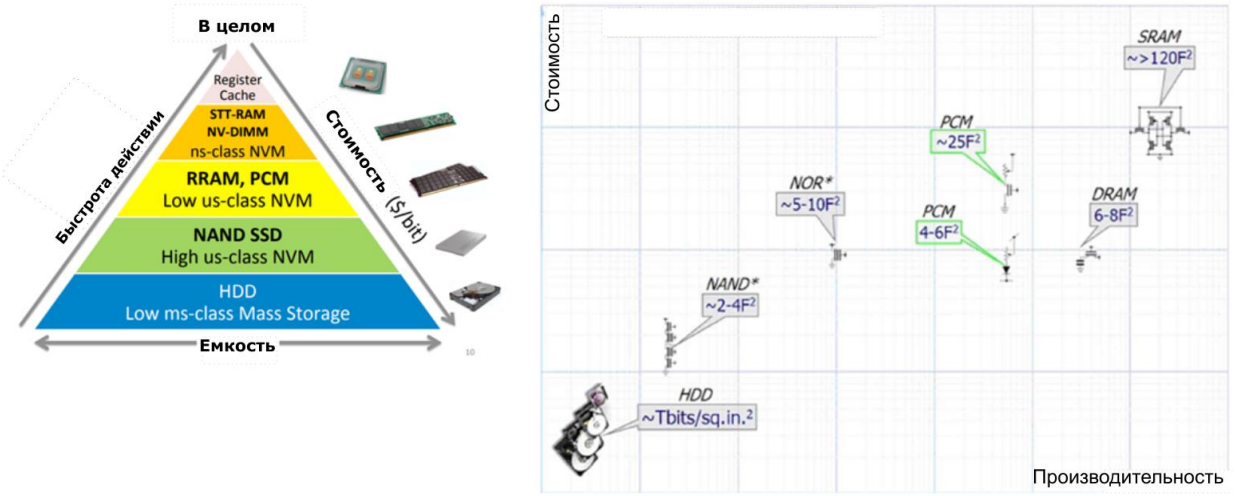
1.2 Перспективы использования материалов фазового перехода. Позиция материалов фазового перехода в индустрии

Из-за того, что развитие технологии памяти идет медленнее чем компьютерной логической технологии, образовывается некая «стена памяти», которая является критической проблемой современного дизайна компьютерной системы. Все большее число ядер в CMP требует больше памяти в чипах для удовлетворения пропускной способности большего количества данных. Однако, некоторые недостатки традиционных памяти SRAM/DRAM технологии тормозят развитие современной компьютерной технологии. Ниже перечислены, основные недостатки, которые имеют эти технологии

1. Маленькая плотность SRAM технологии ограничивает увеличения емкости памяти в чипах.
2. Большое энергопотребление SRAM / DRAM технологий.
3. Уязвимы к радиационным воздействиям при масштабировании. [8, стр. 124]

Конечной целью исследователей и разработчиков, изучающих новые технологии памяти, является разработка универсальной памяти, которая может работать с несколькими уровнями существующей иерархии памяти для современных гаджетов и компьютеров. Эта иерархия памяти, показанная на рисунке 1.3 (а), предназначена для преодоления разрыва в производительности между быстрыми процессорами и технологиями памяти, в то же время, снижая общие системные затраты. На рисунке 1.3 (б) показано, как ожидается, что память фазового перехода будет сравниваться с четырьмя основными технологиями хранения данных с точки зрения стоимости и производительности. F- это размер наименьшей литографической единицы, а

меньший размер устройства ведет к более высокой плотности и, следовательно, к снижению стоимости. Однако, в настоящее время существует разрыв более чем на 3 порядка между временем доступа для DRAM (60 нс) и временем цикла записи Flash (1 мс).



а) б)

Рисунок 1.3 – Сравнение разной технологии памяти. а) Иерархия памяти в современных гаджетах и компьютерах, б) Качественное представление стоимости и производительности различных технологий памяти и хранения данных. от чрезвычайно плотных и медленных жестких дисков (HDD) до сверхбыстрого, но дорогого SRAM

Производители работают над дополнительными типами энергонезависимой памяти, чтобы попытаться снизить стоимость каждого бита для хранения данных и программного кода, повысить производительность, увеличить число записи/стирания и снизить энергопотребление.

Например, производители разработали технологию 3D NAND в ответ на ограничения физического масштабирования двумерной или планарной технологии NAND. Они могут достигать более высоких плотностей с более низкой стоимостью на бит путем вертикальной укладки ячеек памяти с помощью технологии 3D NAND.

Новая PCM технология 3D XPoint, разработанная корпорацией Intel и Micron Technology Inc., обеспечивает более высокую пропускную способность, меньшую задержку, большую плотность и улучшенную выносливость (число цикла записи/стирания) по сравнению с более широко используемой технологией NAND. Intel выпускает технологию 3D XPoint под торговой маркой Optane в SSD и в постоянных модулях памяти, предназначенных для использования в центре данных. Стойкие модули памяти также известны как SCM.

Использование технологии энергонезависимой памяти (NVMe) на шине PCI Express (PCIe) компьютера в сочетании с флэш-памятью и новыми параметрами, такими как 3D XPoint, может дополнительно ускорить работу и

сократить время ожидания и энергопотребление. NVMe предлагает более оптимизированную команду для обработки запросов ввода-вывода (ввода-вывода) с SSD-накопителями на основе PCIe, чем набор команд SCSI (Small Computer System Interface, SCSI) работает с накопителями Serial Attached SCSI (SAS) и аналоговым телефонным адаптером (ATA) с приводами Serial ATE (SATA).

Intel начала выпускать свои первые продукты 3D XPoint весной 2017 года. В марте для выбора клиентов была отправлена первая серия 3700 гигабайт (GB) Optane SSD DC P4800X. Широкая доступность стала позднее в 2017 году. Далее рассмотрим сравнение продуктов двух новых технологии 3D XPoint (Intel и Micron Technology Inc.) и 3D NAND (V-NAND, Samsung). Данные были взяты Amazon.com и ssd.userbenchmark.com.

Таблица 1.3 - Сравнение двух новых NVM технологии 3D XPoint и 3DNAND

Параметры	Samsung 960 Pro NVMe PCIe M.2 512GB	Intel 900P Optane NVMe PCIe 480GB
Скорость	834 MB/s	2143 MB/s на 157% больше
Скорость чтения 4K	54.3 MB/s	257 MB/s на 373 % больше
Цена	0.28 USD/GB	1.28 USD/GB

3D XPoint используется как дополнительный уровень хранения между флэш-памятью и DRAM. Это довольно распространенная практика хранения между жесткими дисками (жесткими дисками) и флеш-памятью. Высокоинтенсивные данные и приложения, которые приносят больше пользы от высоких скоростей, сохраняются на уровне флэш-памяти, а данные и приложения, к которым обращаются реже, помещаются на диск. 3D XPoint - это еще один уровень хранения выше флэш-памяти для данных и приложений, которые требуют еще больших скоростей.

1.3 Последние достижения исследовании состава $Ge_2Sb_2Te_5$

В памятях фазового перехода представляет особый интерес, насколько можно уменьшить ячейки памяти сохранив параметры скорости записи информации и улучшить стабильность ячеек, что очень важно в индустрии. Поэтому поводу в этом разделе рассматривается последние достижения масштабирования и различные методы масштабирования.

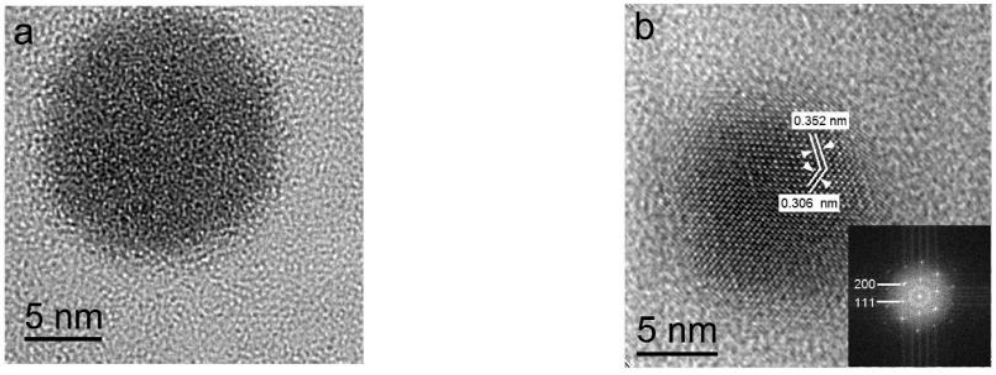
Изготовление наночастиц для PCM, методом “сверху вниз” часто приводит к повреждению и ухудшению их полезных свойств. Газофазная конденсация на основе магнетронного распыления представляет собой привлекательное и прямое решение для непрерывного уменьшения масштаба PCM в сублитографических размерах. В этой работе беспрецедентно представлена размерная зависимость кристаллизации для наночастиц $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST), производство которой в настоящее время очень сложно для химического синтеза или изготовления сверху вниз. Оба аморфные и

кристаллические наночастицы были изготовлены с отличным размером и контролем состава со средними диаметрами от 8 до 17 нм. Зависимость кристаллизации от размера этих наночастиц была тщательно проанализирована путем нагревания in-situ в просвечивающем электронном микроскопе, где температуры кристаллизации (T_c) уменьшаются при уменьшении наночастиц.

Внедрением метана наблюдалось как эффективный способ повышения стабильности аморфной фазы наночастиц. Было обнаружено, что одновременно с метаном в качестве газа для введения заметно повышаются температуры кристаллизации, что указывает на легкий способ повышения стабильности аморфных наночастиц.

Для того что бы характеризировать стехиометрию наночастиц использовалось энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия. Результаты показывают для большого числа частиц среднее отношение Ge:Sb:Te = 20:23:57 (±1) ат.%. Все образцы согласуются с номинальным составом $Ge_2Sb_2Te_5$ (Ge:Sb:Te = 22:22:56 ат.%).

Для контроля фазового состояния свежеприготовленных наночастиц использовался просвечивающий электронный микроскоп. Это очень важно тем, что исходные пленки должны иметь аморфную структуру для корректного определения температуры кристаллизации. На рисунке 1.4. показаны изображения просвечивающего электронного микроскопа высокого разрешения аморфного (рисунок 1.4 (а)) и кристаллического (рисунок 1.4 (б)) наночастицы $Ge_2Sb_2Te_5$. Измеренные межплоскостные расстояния составляют $d_{111} = 0{,}353$ нм, $d_{200} = 0{,}306$ нм и угол между двумя плоскостями равняется $\sim 54{,}5^{o}$ и ГЦК структура с параметром решетки $0{,}612 \pm 0{,}005$ нм. Этот параметр решетки увеличивается на 2% по сравнению со значением ($0{,}600 - 0{,}601$ нм) для массивного $Ge_2Sb_2Te_5$. А также на рисунке б) видно, что структура является монокристаллической из-за малости размера.



а) б)

Рисунок 1.4 – Изображения просвечивающего электронного микроскопа а) аморфного и б) кристаллического наночастиц $Ge_2Sb_2Te_5$

Исходная структура наночастицы зависит от параметра осаждения. Чтобы получить аморфную структуру необходимо использовать плазму с

током разряда 0,15 А. Морфология полученных наночастиц представлена на рисунке 1.4 (а).

Аморфная структура наночастиц фиксировалась методом просвечивающей электронной микроскопии. Средние диаметры наночастиц трех образцов полученных при разных режимах 13,2 ± 1,4 нм, 10,7 ± 1,7 нм и 8,4 ± 1,7 нм. Аморфные наночастицы имеют приблизительно сферическую структуру, в то время как кристаллические наночастицы имеют правильные ломаные грани.

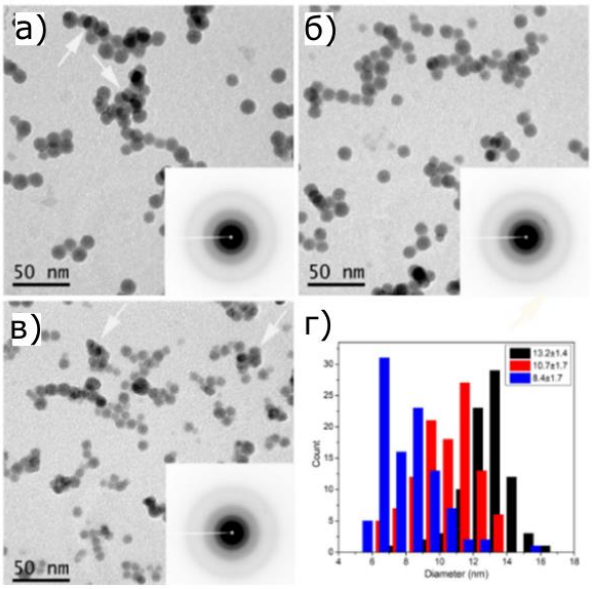


Рисунок 1.5 – Изображения светлопольной просвечивающей электронной микроскопии аморфных $Ge_2Sb_2Te_5$ и соответствующее распределение наночастиц по размерам

Кристаллизация является одним из наиболее важных свойств, которые необходимо изучить при уменьшении PCM, поскольку она также непосредственно связана с устойчивостью аморфной фазы. Из-за малого масштаба наночастиц (~10 нм) и, следовательно, малой массы (в нанограммах) чрезвычайно сложно исследовать кристаллизацию наночастиц, например, обычной дифференциальной сканирующей калориметрией (DSC – Differential scanning calorimetry). Таким образом, было проведено нагревание in-situ в TEM для характеристики процесса кристаллизации для наночастиц $Ge_2Sb_2Te_5$. Как можно видеть на рисунке 1.6 (а-в), широкое аморфное гало из наночастиц $Ge_2Sb_2Te_5$ превращается в острые кольца в дифракционных картинах при нагревании. Изменения дифрактограмм как функция температуры при нагреве in-situ в TEM указывает на процесс кристаллизации наночастиц $Ge_2Sb_2Te_5$, как показано на рисунке 1.6 (в). Получая рост интенсивности для плоскостей {220}, были получены T_c наночастиц $Ge_2Sb_2Te_5$.

T_c, полученный из дифрактограммы, составляет 143,8 ± 0,5 °C, 139,8 ± 0,3 °C и 138,3 ± 0,6 °C для больших, средних и малых наночастиц. Заметим, что T_c для объемного $Ge_2Sb_2Te_5$ варьируется от 150 до 175 °C для

различных измерений. Следовательно, здесь показана (слабая) размерная зависимость кристаллизации для наночастиц $Ge_2Sb_2Te_5$.

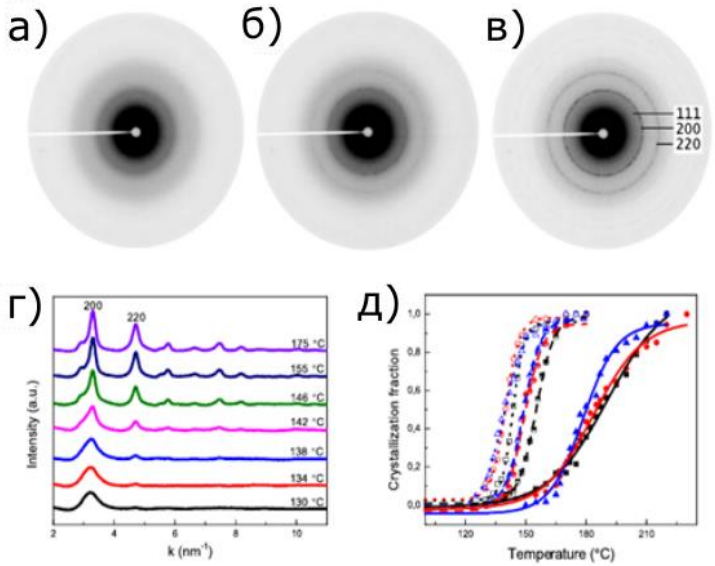


Рисунок 1.6 – Кристаллизация наночастиц $Ge_2Sb_2Te_5$ *in-situ* нагреванием

Далее рассмаривается метод получения наночастицы $Ge_2Sb_2Te_5$ с высоким показателем кристаллизации, также размерная и концентрационная зависимость температуры кристаллизации. Параметр решетки ГЦК структуры наночастицы $Ge_2Sb_2Te_5$ на 2% больше, чем объемный материал $Ge_2Sb_2Te_5$. In-situ нагревом аморфных наночастиц $Ge_2Sb_2Te_5$ в просвечивающем электронном микроскопе показывает, что кристаллизация зависит от размера, при которой температура кристаллизации (T_c) уменьшается при уменьшении размеров наночастиц. Однако различие в T_c – это лишь несколько Кельвинов, когда размеры наночастиц обычно уменьшаются в 2 раза (от 17 до 8 нм), что является предпочтительным для применения. Наличие метанового газа во время осаждения приводит к большому увеличению $T_c \sim 35$ °C по сравнению с тем, когда метан отсутствует. эта работа впервые показывает зависящую от размера кристаллизацию наночастиц $Ge_2Sb_2Te_5$ и настраиваемые температуры кристаллизации наночастиц $Ge_2Sb_2Te_5$ при добавлении метанового газа во время распыления. Следовательно, наш подход имеет значение для проектирования устройств фазового перехода и устройств на основе PCM с активным размером PCM, явно меньшим 20 нм, чего очень трудно достичь с помощью оптической литографии.

В данной работе [8, стр.124] описано поведение фазового перехода нанонити и нанотрубки $Ge_2Sb_2Te_5$. Показано что, температура плавления и кристаллизации увеличивается при уменьшении диаметра наноструктур. Существует критический диаметр как для нанопроводов, так и для нанотрубок, ниже которых кристаллизация не может иметь место. Он определяет предел масштабирования памяти фазового перехода нанопроволок или наноструктур.

Хорошо известно, что свойства материалов в наномасштабе могут отличаться от свойств объемных материалов, и, кроме того, они могут сильно зависит от размера, поскольку отношение атомов поверхности к объемным атомам значительно возрастает по мере уменьшения размера. Это особенно важно для устройств и материалов с фазовым переходом, которые обычно очень малы по размеру. Чтобы оценить масштабируемость технологии памяти с фазовым переходом, важно знать, как изменяются свойства изменения фазы по размеру. Нанонити очень полезны для изучения масштабируемых свойств материалов фазового перехода.

Обсудим предельный размер в наномасштабах справедливой в классические термодинамики. Из теории флуктуаций термодинамики можно оценить предельный размер. Термодинамика действительна, когда число атомов велико, а тепловые флуктуации очень малы. Действительно, тепловая флуктуация пропорциональна обратному квадратному корню из общего числа частиц, присутствующих в системе $\frac{\delta T}{T} \sim (N)^{-1/2}$. Для нанонити $Ge_2Sb_2Te_5$ ($L = 10D$, L – длина нанонити, D – диаметр), плотность твердого тела и жидкости, $n = \frac{N}{V} = \frac{9\,N_a}{V_m} = 3{,}24 \cdot 10^{28}\text{м}^{-3}$ (N_a – постоянная Авогадро, V_m – молярный объем), поэтому когда диаметр $D = 2$ нм, $\frac{\delta T}{T} \sim 2{,}2\%$. Это нижний предел размера, который применяется в работе [21, 22].

Основная проблема наноэлектроники касается их фундаментальных пределов масштабирования [23], то есть наименьших и наиболее энергоэффективных устройств, которые могут функционировать надежно. В отличие от электроники на основе удержания заряда, которая подвержена утечке в наноразмерных размерах, устройства памяти на основе материалов с фазовым переходом (PCM) более масштабируемы, сохраняя цифровую информацию в виде кристаллического или аморфного состояния материала. Здесь [24, 25] впервые описывается новый подход к самовыравниванию нанопроводов PCM с углеродными нанотрубками (CNT – carbon nanotube). Устройства с высокой масштабируемостью и пространственно закрепленной памятью приближаются к предельным значениям масштабирования технологии PCM, достигая сверхнизких токов программирования (~ 0,1 мкА, обнуление ~ 1,6 мкА), выдающихся коэффициентов on/off (~ 10^3) и повышенной долговечности и стабильности при нескольких нанометрах для бита. Кроме того, описанный здесь мощный, но простой подход к нанообработке может дать возможность конструировать и зондировать многие другие наномасштабные и молекулярные устройства, выровненные с электронами УНТ (углеродная нанотрубка).

Переключение PCM индуцируется джоулевым нагревом через импульсы напряжения для электрически программируемых устройств PCM. Однако для таких устройств исторически требуется относительно высокий ток программирования (0,1-0,5 мА) и мощность (~ 0,5 мВт). Чтобы решить эту проблему, размеры программируемого бита могут быть уменьшены латеральноконструируя его в нанопроводах или контактируя с ультратонкими

электродами, такими как углеродные нанотрубки (УНТ). Нанопровода поддерживают бит в поперечной плоскости, перпендикулярном потоку тока, в то время как УНТ могут соприкасаться с очень малыми размерами битов, соизмеримыми с диаметром ~ 2 нм.

В работе [26, 27] впервые представлен метод самовыравнивания нанопроволок PCM с контактами из УНТ, обеспечивающий согласование высокомасштабированных битов PCM в трех измерениях. Такие устройства отображают сверхнизкую мощность и электрические характеристики (например, показатель on/off), которые приближаются к основным пределам масштабирования PCM. Простая технология нанообработки не требует литографии для самонастраивания нанопроводов PCM с контактами из УНТ и может быть легко адаптирована для определения и зондирования многих других наноразмерных материалов и устройств.

На рисунке 1.7 представлена схемы изучения и изображений атомно-силовой микроскопии (АСМ) устройства на разных стадиях изготовления. УНТ охватывающего два электрода Pd (паладий) на подложке SiO2 / Si, как показано на рисунке 1.7 (а, б). УНТ является одностенной (металлическими или полупроводниковыми) или многостенной малыми диаметрами (d <5 нм), и оба типа могут использоваться в изготовлении и устройствах, описанных здесь. Наносится тонкий слой полиметилметакрилата (ПММА), обычно ~ 50 нм на устройство (рисунок 1.7 (в)). Затем подается напряжение на Pd-площадках в вакууме (~ 10^{-5} Торр), и ток через УНТ, так что локализованный джоулевый нагрев вдоль его длины заставляет PMMA покрывать его до испарения, оставляя за собой узкую траншею, выровненную с УНТ (рисунок 1.7 (г, д)). Этот процесс выполняется в вакууме, чтобы предотвратить электрический пробой УНТ на этом этапе, поскольку пробивное напряжение УНТ в вакууме обычно составляет 2-3 раза меньше, чем в воздухе для данной длины УНТ.

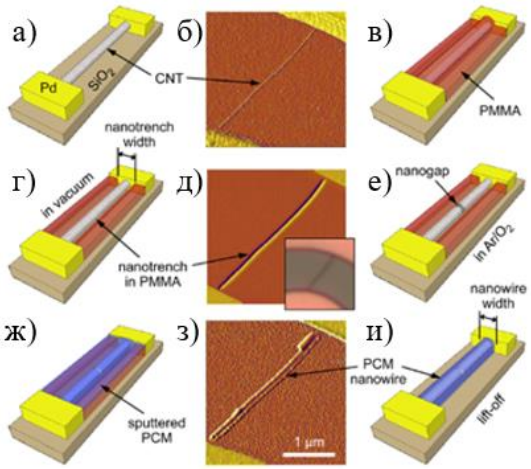


Рисунок 1.7 – Схемы и изображения атомной силовой микроскопии

Затем мы создаем нанощель (~ 20-150 нм) в открытой УНТ с помощью электрического пробоя при высоком смещении на воздухе под потоком

воздуха (рисунок 1.7 (е)). Размер этого нанощели может регулироваться парциальным давлением Ar / O_2, хотя нанощели также могут быть созданы другими методами, такими как «разрезание» УНТ с помощью электронного пучка для более высокой пропускной способности. Затем было напылено ~ 10 нм $Ge_2Sb_2Te_5$, заполняя нанощель и наноконавку как показано на рисунке 1.7 (ж). Мы поднимаем оставшуюся ПММА, оставляя за собой нанопровод $Ge_2Sb_2Te_5$, которая охватывает нанощель и идеально согласуется с контактами УНТ (рисунок 1.7 (з, и)). Бит памяти формируется небольшим количеством $Ge_2Sb_2Te_5$, ограниченным продольно в наноконавке и поперечно шириной нанопровода. Большая часть поверхности была закрыты с помощью испарившегося SiO2 с толщиной ~ 10 нм, чтобы защитить $Ge_2Sb_2Te_5$ от окисления [28].

Изображение АСМ и электрические характеристики нескольких нанопроводов показаны на рисунке 1.12 (а-е). На рисунке 1.8 (б) показана вольтамперная характеристика (I-V) при развертке постоянного тока, демонстрирующие переключение памяти (SET) из аморфной фазы с высоким сопротивлением (R_{OFF} ≈2,5 ГОм) в низкоомную кристаллическую фазу (R_{ON} ≈ 1,3 МОм). Переключение SET аморфной фазы инициируется при пороговом напряжении (V_T) индуцированое полем переход, затем джоулевский нагрев кристаллизует нанопровод при ~150 °C в проводящее состояние. Порговое напряжение V_T уменьшается на 20-30% после первых нескольких циклов переключения (рисунок 1.8 (б)). Это «ожог» является полезным, так как он стабилизирует нанопровод и позволяет работать в более низком режиме в долгосрочной перспективе. Реверсивное переключение памяти достигается с помощью импульсами напряжения и показано на рисунке 1.8 (в). Бит (нанопровод) реаморфизируется (RESET) с импульсом тока, который нагревает кристаллический $Ge_2Sb_2Te_5$ (c-GST) до его температуры плавления (~ 620 °C), затем приводит его обратно в неупорядоченное аморфное состояние $Ge_2Sb_2Te_5$ (a-GST) во время короткого замыкания падающего фронта импульса. Это устройство имеет R_{OFF} / R_{ON} ≈ 2000, эффективно приближаясь к коэффициенту удельного сопротивления a- $Ge_2Sb_2Te_5$ и c- $Ge_2Sb_2Te_5$ (ρ_a / ρ_c ≈ 10^3 – 10^4) намного ближе, чем это было возможно ранее.

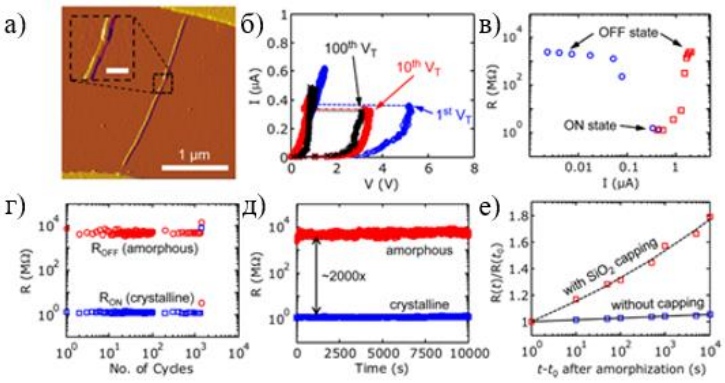


Рисунок 1.8 – Электрические свойства нанопровода

Самовыравнивающаяся структура дает несколько преимуществ, позволяющих приблизиться к основным пределам переключения в таких небольших битах PCM. Узкое сжатие самонастраиваемой нанопровода (рисунок 1.8 (а)) позволяет получить сверхвысокое отношение off / on, устраняя паразитные пути утечки вокруг небольшого бита PCM. Сжатие нанопровода также повышает стабильность устройства (рисунок 1.8 (г)) по сравнению с предыдущими результатами с контактами из УНТ, ограничивая размер так называемого кристаллического «гало», который может образовываться вокруг области битов после нескольких событий переключения. Токи программирования уменьшаются на ~ 100 раз по сравнению с промышленным уровнем техники с использованием контактов из УНТ, которые имеют гораздо меньший диаметр (~ 2 нм), чем типичные металлические контакты (~ 20-80 нм); кроме того, комбинация УНТ-электродов и узкое сужение нанопровода дополнительно уменьшают ток программирования на 3-5 раза по сравнению с устройствами, в которых используются только контактами из УНТ. На рисунке 1.8 (д) показано, что оба состояния памяти стабильны при постоянном показании 1 В в течение 10^4 с при комнатной температуре, что эквивалентно 10^{11} циклам операций считывания 100 нс. Другим важным показателем достоинством устройств PCM является их стабильность во времени, t; сопротивление a- $Ge_2Sb_2Te_5$ может дрейфовать при $R(t) = R(t_0)(t/t_0)^{\alpha}$, вероятно, из-за структурной релаксации с типичным коэффициентом дрейфа α = 0,05-0,1. На рисунке 1.8 (е) мы видим, что коэффициент дрейфа нанопровода без укупорки чрезвычайно мал (~ 0,006), и он несколько выше (~ 0,062) чем SiO_2 толщиной ~ 10 нм, что согласуется с предыдущими выводами. Более высокий наклон дрейфа может быть обусловлен усилением механических напряжений в нанопроводе или изменением состава $Ge_2Sb_2Te_5$ с учетом зонной структуры и свойств дрейфа. В сочетании с чрезвычайно высоким коэффициентом off / on и с низким коэффициентом дрейфа могут позволить применение многоуровневой памяти даже при самых уменьшенных размерах бита.

На рисунок 1.9 также показано, что токи RESET и SET приблизительно совпадают с зоной наконечника контакта, оцененной как $\frac{\pi d^2}{4}$, где d - диаметр УНТ. Нанопровод с контактами из УНТ-электродами диаметром 1,7 нм имеет $I_{RESET} \approx 1{,}6$ мкА, что представляет собой один из самых низких значений тока, когда-либо измеренных для наномасштабного PCM. Расчетная энергия на бит вовремя SET составляет ~ 30 фДж и вовремя RESET ~80 фДж, причем последняя ограничена шириной импульса ~ 30 нс, используемой в данной работе установке, что в принципе может быть уменьшено на другой порядок. Такие маленькие размеры и низкое энергопотребление могут обеспечить высокоплотное энергосберегающее твердотельное хранилище для портативных устройств и серверов данных.

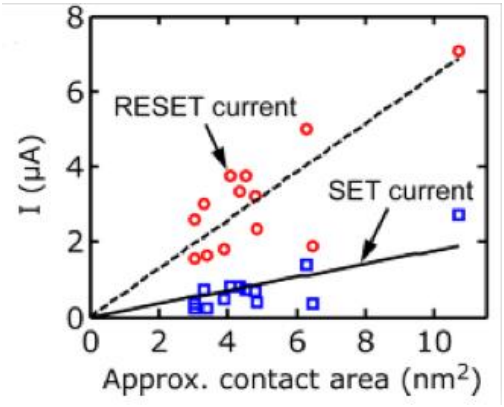


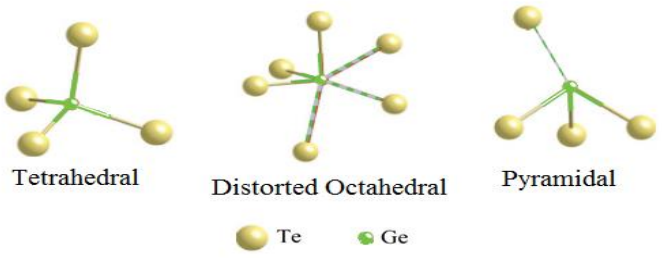
Рисунок 1.9 – Вольтамперная характеристика

Токи программирования SET и RESET. SET и RESET программируемые токи нанопроводов предполагают приблизительно линейное масштабирование в зависимости от области контакта УНТ. Пунктирная линия представляет собой ток SET (RESET) с наклонностью 0,17 мкА/нм (0,64 мкм/нм^2). Последнее является важным, представляющее ожидаемое масштабирование тока RESET вблизи основных пределов технологии PCM.

Помимо изучения фундаментальных пределов PCM, эта мощная, но простая технология без литографии может использоваться для зондирования других наноматериалов путем автоматического выравнивания их с контактами УНТ. Например, такой подход мог бы помочь исследовать точно расположенные наночастицы, отдельные молекулы или нити ДНК.

1.6 Атомная и локальная структура состава$Ge_2Sb_2Te_5$

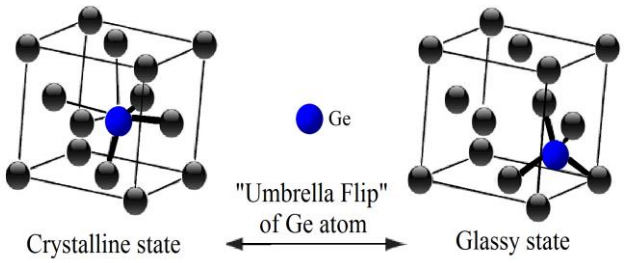
Атомная структура состава $Ge_2Sb_2Te_5$состоит из двух бинарных соединенийGe-Теи Sb-Te. Структура состава $Ge_2Sb_2Te_5$ характеризуется тремя состояниями «стеклообразным- кубическим кристаллическим-гексагональным кристаллическим » и ее изменение достигается путем нагрева до определенной температуры фазовых переходов. Как сообщалось в работе [30] атомы Ge могут занимать положение в матрице $Ge_2Sb_2Te_5$ тетраэдрическую, пирамидальную или же искаженную октаэдрическую координацию (рисунок 1.10).



а) б) в)

Рисунок 1.10 – Положение атома Ge в аморфной структуре $Ge_2Sb_2Te_5$ с тетраэдрической (а), искаженной октаэдрической (б) и пирамидальной координацией (в) [30]

При переходе из аморфной структуры в промежуточное кубическое кристаллическое состояние, атом Ge перестраивается из тетраэдрической в октаэдрическую координацию (рисунок 1.11).



а) кристаллическое состояние с октаэдрическойкоординацией атома Ge

б) стеклообразное состояние с тетраэдрической координацией атома Ge

Рисунок 1.11 – Фрагмент локальной структуры $Ge_2Sb_2Te_5$ приобратимом переходе из стеклообразного состояния вкристаллическое,называемым «раскрытие зонтика» атома Ge [31]

Промежуточная кристаллическая кубическая структура $Ge_2Sb_2Te_5$представляет из себя ГЦК ячейку типа поваренной соли NaCl (рисунок 1.12), с образованием вакансий, занимающих 20 % ячейки. Наличие вакансии в такой структуре говорит об отсутствии у Ge и Sb достаточного количества валентных электронов для образования связи в решетке [32]. Такой переход происходит придостижении температуры в диапазоне 100−170 ℃.

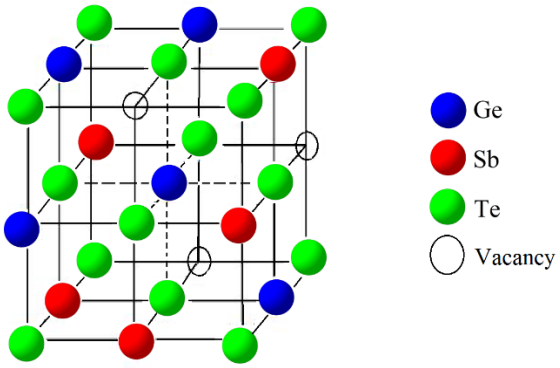


Рисунок 1.12 – Гранецентрированная ячейка (ГЦК) $Ge_2Sb_2Te_5$с образованием вакансий

При повышении температуры выше 270 ℃ происходит фазовый переход из ГЦК в гексагональную стабильную кристаллическую структуру представляющих из себя чередующиеся гексагональные слои, расположенные в порядке Te-Sb-Te-Ge-Te-Te-Ge-Te-Sb-Te (рисунок 1.13).

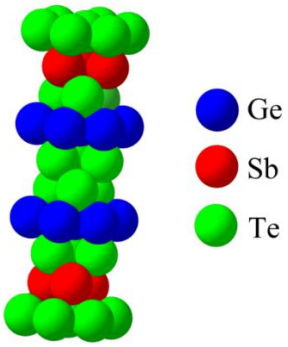
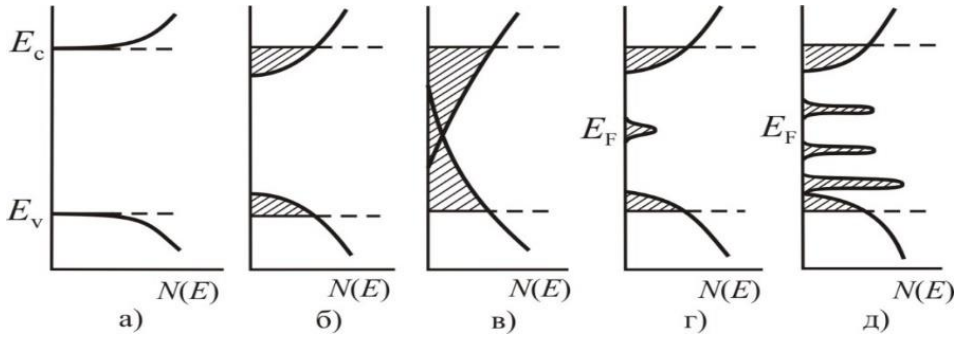


Рисунок 1.13 – Структура гексагональной фазы $Ge_2Sb_2Te_5$

Методом спектроскопии протяжённой тонкой структуры рентгеновского поглощения для кристаллической гексагональной структуры $Ge_2Sb_2Te_5$ было установлено, что при переходе в стабильное кристаллическое состояние материал обладает жесткими короткими ковалентными связями атомов Ge − Te (2.83 и 3.2 Å) и слабыми удлинёнными связями между атомами Sb − Te (2.91 и 3.2 Å) [33]. Кроме того, было установлено, что локальная $Ge_2Sb_2Te_5$ структура определяется атомами Te, образующими стабильную подрешетку.

1.7 Особенности электронного спектра ХСП

Особенности свойств ХСП таких как фотоструктурные превращения, фотолегирование, прозрачность в ИК области спектра, эффект переключения, характерных только для данного класса материалов, возникают из-за наличия дефектных состояний в их структуре. Энергетический спектр ХСП характеризуется большой плотностью локализованных состояний (ловушек) в запрещенной зоне и размытыми краями разрешенных зон и существует несколько моделей описывающих энергетические состояния ХСП. Так в классических полупроводниковых материалах с кристаллической структуройразрешенные состояния отделены друг от друга запрещенными зонами (рисунок 1.14 (а)).



а – кристаллический полупроводник; б – аморфный полупроводник; в – модель Коуэна-Фрицше-Овшинского; г – модель Дэвиса и Мотта; д – модель Маршалла и Оуэна.

Рисунок 1.14 – Различные модели энергетического спектра электронов [34, 35]

Переход из кристаллического состояния в некристаллическое приводит к размытию краев зон и появлению «хвостов» плотности состояний (рисунок 1.14 (б)). Моттом было предложено, что состояния в хвостах зон локализованы и состояния непрерывно распределены по энергиям от дна зоны до энергии краев зон E_{con} и E_{val} [36], называемым порогом подвижности [37], внутри которого состояния становятся делокализованными. И такой аморфный полупроводник может характеризоваться щелью по подвижности, которая определяется как разность ($E_{con} – E_{val}$).

Модель Коэна – Фрицше – Овшинского представлена на рисунке 1.14 (в), где хвосты плотности состояний перекрывают всю ширину запрещенной зоны. Позже была предложена усовершенствованная модель Дэвисом и Моттом [38] (рисунок 1.14 (г)). демонстрирующая, что в центре запрещенной зоны существует узкая, меньше 0,1 эВ зона локализованных состояний, характеризующаяся высокой плотностью таких состояний, и приводящих к закреплению уровня Ферми в середине зоны. Так по этой моделиобъяснялось прозрачность ХСП при энергиях фотонов ниже полосы фундаментального поглощения, однако модель не учитывала межэлектронное взаимодействие.Далее Маршалл и Оуэн [39] предложили модель, приведенную на рисунке 1.16 (д), предполагающую, что перенос носителей заряда в некристллических материалах определяется не локализованными состояниями вблизи уровня Ферми, а мелкими центрами захвата находящимися ниже него. Отсутствие примесной проводимостив ХСП [40] и объясняется наличием в запрещенной зоне высокой концентрации флуктуационных локализованных уровней («ловушек»), захватывающих носители зарядов обоих типов (дырок или электронов), и нейтрализующих донорно-акцепторные уровни, созданныые примесью (рисунок 1.15).

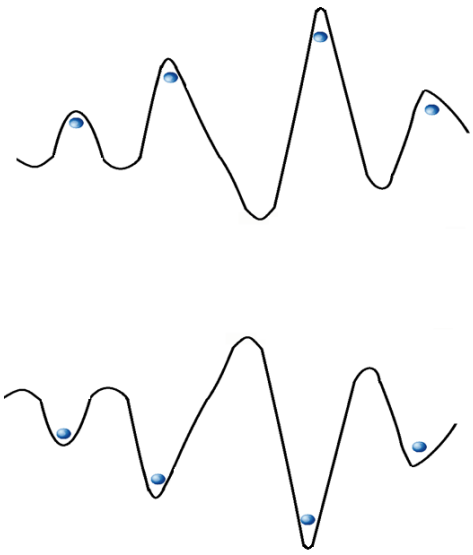
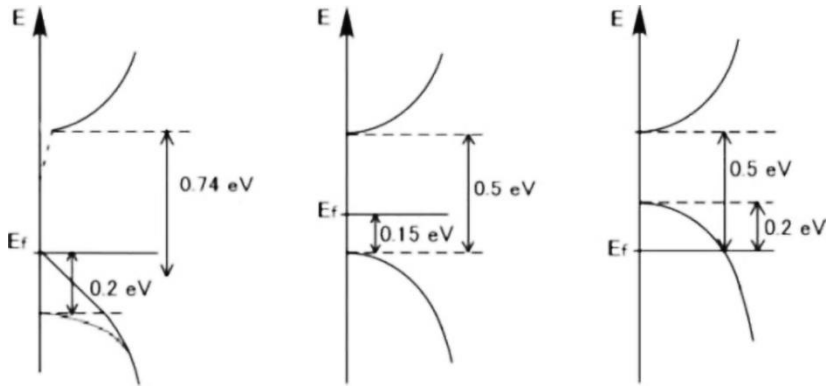


Рисунок 1.15 – Локализованные состояния в запрещенной зоне ХСП

Вработе [41] была представлена энергетическая диаграмма $Ge_2Sb_2Te_5$ для трех возможных состояний и было установлено, что аморфное состояние характеризуется величиной оптической ширины запрещённой зоны E*g*≈0,74 эВ (E_a=0,2 эВ) рисунок 1.16 (а), а кубическое кристаллическое состояние характеризуются величиной запрещенной зоны 0,5 эВ (рисунок 1.16 (б)). Для гексагональной кристаллической структуры (рисунок 1.16 (в)) параметры состояний отличаются лишь незначительно величиной энергии активации проводимости. Существование двух фаз в кристаллическом состоянии в $Ge_2Sb_2Te_5$было выявлено при измерении температурной зависимости электропроводности материала, где наблюдались два резких падения сопротивления при 170 и 270 °С связанные с вышеуказанными фазовыми трансформациями в пленке ХСП.



а) б) в)

Рисунок 1.16 – Энергетическая диаграмма $Ge_2Sb_2Te_5$ аморфной (а), кубической (б), гексагональной фазы(в) [41]

Из энергетической диаграммы (рисунок 1.16) следует, что аморфное состояние характеризуется величиной запрещенной равной 0,74 эВ и при достижении температуры фазовых переходов из аморфного состояния в кристаллические (рисунок 1.16 (б, в)) происходит изменение краев плотности состояний и величин как E_g и E_a. Энергетический спектр характеризуется изменением атомной структуры под воздействием, в данном случае, температуры, приводящих к изменению основных полупроводниковых параметров и свойств.

Можно сделать вывод, что особенности и свойства материалов коррелируют с изменением энергетического спектра в материале.

1.8 Эффект переключения и памяти в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$

Халькогенидные стеклообразные полупроводники на основе материалов, лежащих на линии квазибинарного разреза GeTe-Sb_2Te_3, на сегодняшний день нашли свое широкое применение в устройствах оптической записи информации (DVD, Blue-Ray) основанных, на обратимом фазовом переходе «стекло-кристалл». Принцип действия в оптических носителях информации

основан на отражении лазерного излучения от двух разных фазовых состояний, то есть разные показатели коэффициента отражения для аморфной и кристаллической фазы соответствуют разным значениям величины отражения, где информация записывается в виде логического нуля и единицы для двух фазовых состояний.

В ячейках памяти нового поколения типа PCM, принцип действия основан на аналогичном фазовом переходе, только при воздействии импульса тока. И общепринятым определением является то, что эффектом переключения называют обратимый фазовый переход материала из высокоомного состояния (off-state) в низкоомное (on-state) под действием электрического импульса, за короткий промежуток времени ~ 100 нс при достижении определенного порогового напряжения U_{th} (thresholdvoltage)[45].

Такой переход характеризуется наличием скачкообразного увеличения величины проводимости на несколько порядков и уменьшением удельного сопротивления с ~ 10^5 до 10 Ом*см. При эффекте переключения на вольтамперные характеристики (ВАХ) наблюдается участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением, характерный для материалов, где происходит так называемый электрический пробой с образованием шнура тока. Шнурование тока наблюдается в сильных электрических полях (~ 10^5 В/см), где происходит отклонение вида ВАХ от закона Ома, и вид ее принимает *S* -образную форму. Плотность тока в шнуре во много раз больше, чем в окружающем объеме, и он протекает в основном внутри шнура, несмотря на то, что сечение такого шнура во много раз меньше поперечного размера образца.

Рассмотрим ВАХ материала по примеру работы [20, стр.1].

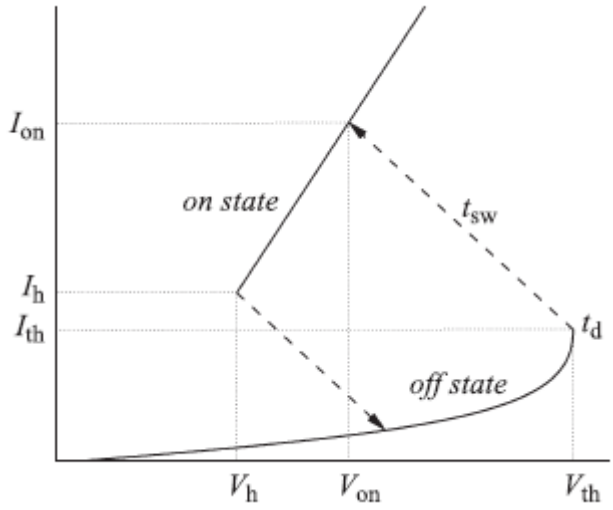


Рисунок 1.17 – Эффект переключения в пленках ХСП [20, стр.1]

На рисунке 1.17 высокоомное состояние характеризуется состоянием «off-state», а низкоомным проводящим состояние является ветвь «on-state». Так при приложении некоторого напряжения, образец переходит в низкоомные состояния при достижении напряжения прямого перехода или

порогового напряжения V_{th} (threshold voltage) происходит резкий рост тока, через время задержки t_d (delay time). Рост тока происходит за время t_{sw} (time switching) в проводящее низкоомное состояние со значением тока I_{on}, и, если снизить напряжение до значения V_h (holding voltage) образец перейдет в исходное высокоомное состояние за время восстановления значения t_r (recovery time). Если же после эффекта переключения состояние с низким сопротивлением сохраняется после снятия напряжения, то такой эффект получил название эффект памяти (рисунок 1.18)

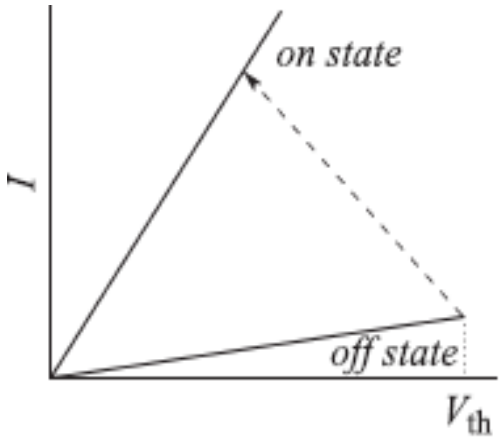


Рисунок 1.18 – Эффект памяти в пленках ХСП [20, стр.1]

Несмотря на кажущуюся простоту эффекта переключения и памяти, физика процесса, до сих пор остается предметом исследований и дискуссий. Для объяснения этого явления в ХСП были предложены ряд моделей, основывающихся на электронной, тепловой или электронно-тепловой природе явлений.

1.9 Микроскопическая модель электронно-теплового переключения

В данном разделе рассматриваются основные положения микроскопической модели электронно-теплового переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках, основанной на фазовом переходе стекло-кристалл в ХСП под действием сильного электрического поля.

Андерсоном было предложена модель, объясняющая феноменологию о нелегируемости ХСП [47], согласно которой халькогенидные стекла обладают U^- минус центрами. Они представляют из себя заряженные дефекты с отрицательной корреляционной энергией, закрепляющие уровень Ферми в середине запрещенной зоны.

По предположению Андерсона в материалах ХСП существует эффективное притяжение между решеткой и двумя неспаренными электронами с разными спинами взаимодействующих друг с другом. Так как между электронами возникает положительная энергия отталкивания, а сама решетка является отрицательно заряженной, в такой системе эффективная корреляционная энергия взаимодействия становится отрицательной. При этом

происходит образование связи из-за сближения атомов на локальном уровне. В ХСП принято считать, что U^- минус центры представляют из себя дефекты типа оборванной связи в виде однокоординированного атома халькогена, у которого нарушена двойная координация из-за отсутствия дальнего порядка структуры. Если халькоген C_2^0 (С- халькоген, 2- валентность, 0-заряд) имеет 6 электронов на внешней орбитали, 2 из которых образуют связь, то 4 электрона образуют неподеленные орбитали. Если у дефекта есть 1 электрон, то он, считается нейтральным и записывается в виде $C_1^{0.}$ Если дефекты содержат 2 электрона, то они обозначаются C_1^+ и C_1^-. И состояние равновесия между двумя такими состояниями записывается в виде

$$2C_1^0=C_1^+-C_1 \qquad 1.1$$

Если дефекты взаимодействуют с аналогичной неподеленой парой из соседней цепочки, то происходит образование связи. Такое взаимодействие компенсирует силу кулоновского отталкивания между 2 электронами в дефекте C_1^-. Результатом такого взаимодействия является появление отрицательной корреляционной энергии.

Далее Кастнер, Фрицше и Адлер предложили модель в которой рассматривалось взаимодействие между трехкоординорованным атомом C_3^0,

имеющим положительный заряд и однокоординорванным атомом, C_1^- имеющим отрицательный заряд. Такие пары с чередующейся валентностью в ХСП могут находится в большой концентрации. При близком взаимодействие, таких пар в системе возникает кулоновское взаимодействие снижающее энергию такой пары. Центры, возникающие из состояния C_3^0, такие как C_3^+ рассматриваются как донорные состояния, а C_1^- - как акцепторные состояния. В результате таких взаимодействий в материале возникают высокая плотность собственных заряженных дефектов, создающих примесные донорные и акцепторные уровни в материале.

Рассмотрим энергетическую диаграмму аморфного Se (селен), если принять условные обозначения дефектных состояний D^-, D^+и D^0 (рисунок 1.19)

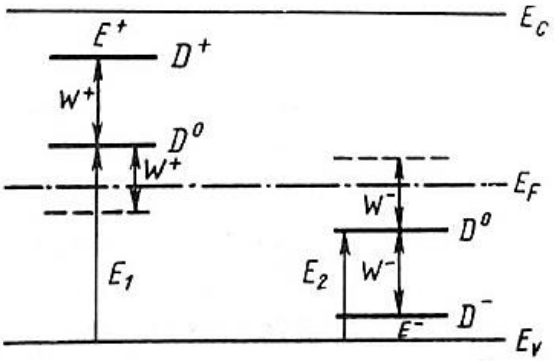


Рисунок 1.19 – Энергетическая диаграмма распределения локализованных состояний в запрещенной зоне неупорядоченного селена [48]

Если уровень D^- занимает положение, близкое к энергетическому состоянию неподелённой пары, то оно занимает положение вблизи потолка валентной зоны, что дает возможность уровню D^- захватывать дырку из валентной зоны и выступать в роли акцепторного уровня. Уровень D^+выступает в роли мелкого донора у края зоны проводимости из-за расположенного вблизи зоны проводимости антисвязывающего состояния. Образование центров D^0 объясняется захватом электронов и дырок состояниями D^- и D^+. Если электрон переведенный из валентной зоны в зону проводимости попадает на уровень D^+, то взаимодействие положительно заряженного уровня и отрицательно заряженного электрона переводит уровень D^+ в уровень D^0. В случае, когда второй электрон возбужденный из валентной зоны попадает на нижний уровень D^0, он становится D^-. При этом уровень Ферми остается в середине зоны между E_c -E_v. Время жизни носителей заряда определяются захваченными такими глубокими уровнями D^0 (ловушками) в которых происходит рекомбинация. Наличие U^-минус центров позволяет объяснить некоторые явления и свойства в ХСП. На их основе выдвинуты множество моделей для объяснений таких явлений как эффект переключения и памяти, которые до сих пор являются предметом многих споров. По нашему мнению наиболее подходящей моделью является электро-тепловая модель Цэндина, Богословского [49, 50, 51, 52] приведенная ниже, на базисе U^- минус центров, которая наиболее достоверно объясняет процессы происходящие в пленках ХСП.На их основе концепции собственных заряженных и нейтральных дефектов структуры D^+, D^- и D^0 в ХСП с отрицательной энергией корреляции (U^- центры) хорошо объясняются их многие свойства, в частности закрепление уровня Ферми в середине запрещенной зоны и сильный стоксов сдвиг при фотолюминесценции. Считается, что убедительным доказательством существования U^- центров в ХСП системы Ge-Sb-Te являются близкие значения энергии активации проводимости у стеклообразных образцов, полученных при различных условиях, то есть U^- центры определяют проводимость ХСП.

Состояния с отрицательной корреляционной энергией описываются системой двух уровней в запрещенной зоне, соответствующих энергии первой и второй термической ионизации электрона с отрицательно заряженного центра (рисунок 1.20). В отличие от обычного случая, в случае U^- центра энергия первой ионизации ε_1 больше, чем энергия второй ионизации ε_2.

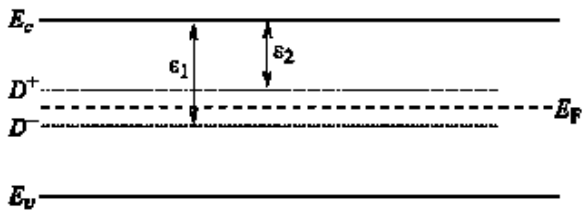


Рисунок 1.20 – Зонная диаграмма ХСП с уровнями 1 и 2 термической ионизации U-минус центров [48, стр.272]

В данной модели важным является наличия U^- центров и их поведение в сильных электрических полях. Природа таких состояний обычно не конкретизируется и может быть связана с дефектами, мягкими потенциалами, или каким-либо другим механизмом. Рассматривается пленка ХСП, к которой приложено напряжение. В сильном электрическом поле будет происходить стимулированная ионизация U^- центров и нелинейная проводимость ХСП может быть связана с процессами ионизации и захвата носителей.

$$D^- \leftrightarrow D^0 + e$$
$$D^0 \leftrightarrow D^+ + e \qquad (1.2)$$

Отличие в ионизации центров D^- и D^+заключается в том, что в процессе ионизации отрицательно заряженного центра электрон движется в короткодействующем потенциале нейтрального ядра, а при ионизации нейтрального центра - в притягивающем кулоновском потенциале положительно заряженного D^+ центра. Поэтому D^0 центр также называют притягивающим центром.

Центры рассматриваются в модели Хуанга (рисунок 1.21), которая часто используется при теоретических расчетах, благодаря своей простоте и возможности получения аналитических результатов. Согласно этой модели, адиабатические термы различных состояний центров представляют собой одинаковые сдвинутые параболы. Через E_2 на рисунке (1.21) обозначено расстояние от минимума терма U_2до точки пересечения термов, E_T – расстояние по энергии между минимумами термов, имеет смысл энергии тепловой ионизации центра.

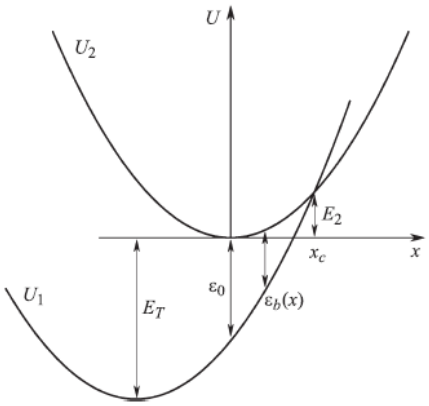


Рисунок 1.21- Адиабатические термы в модели Хуанга

Сначала рассматривается U^- центр в нейтральном состоянии D^0. При отдаче одного электрона такой центр переходит в положительно заряженное состояние D^+. При равновесной конфигурации решетки электрон на центре находится в потенциальной яме.

Энергия связи электрона зависит от изменения потенциала центра в результате тепловых колебаний решетки. Считается, что основной вклад в изменение уровней энергии центра вносит одна мода локальных колебаний и уровень энергии центра описывается одной конфигурационной координатой *x*.

Так как равновесие в такой подсистеме электронов достигается значительно быстрее чем характерное время изменения ядерной конфигурации, то используется адиабатическое приближение, по которому электронная система рассматривается как равновесная в любой момент времени. По модели Хуанга энергия связи электрона на центре описывается в линейном приближении

$$\varepsilon_b(x) = \varepsilon_0 - \nu x, \tag{1.3}$$

где ε_0 – энергия связи при равновесной конфигурации решетки без электрона, а ν – некоторая константа.

Сумму электронных энергий и энергий взаимодействия с другими ядрами, формирующую потенциал, в котором двигается ядро центра, называют адиабатическим электронным термом. В простейшем приближении адиабатический терм ионизованного центра D^+ вблизи точки равновесия задается выражением

$$U_2(x) = \frac{1}{2} M \omega^2 x^2. \tag{1.4}$$

где *M*– масса ядра, ω– частота колебаний, энергия и координата отсчитываются от равновесного уровня. Тогда адиабатический терм D^0 центра можно представить в виде суммы энергии ионизованного центра U_2 и энергии электрона на центре - ε_b.

$$U_1(x) = \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 - \varepsilon_0 + \nu x. \tag{1.5}$$

В ХСП энергия основного состоянии U^- центров составляет несколько десятых электронвольта и в несколько раз превышает характерную энергию фононов *kT*. Из этого следует, что процессы термоионизации и захвата носителей заряда на такие центры являются многофононными.

Для расчета концентрации носителей заряда рассматривается ионизация нейтрального и заряженного U^- центров в электрическом поле. В поле электрон с отрицательной энергией, отсчитанной от границы сплошного спектра без поля, может туннелировать с центра.

Поскольку для ХСП характерна дырочная проводимость, то предполагается, что концентрация электронов мала и рассматриваются только процессы с участием дырок.

Если обозначить через [D+], [D^0] и [D^-] концентрации центров соответственно в состояниях D^+, D^0 и D^-, то уравнение действующих масс можно представить в виде

$$\frac{|D0|p}{|D+|} = \frac{1}{g} Nv \exp(-\frac{e1}{kT} + w1(T,F))$$
$$\frac{|D-|p}{|D0|} = \frac{1}{g} Nv\ exp(-\frac{e2}{kT} + w2(T,F)) \quad (1.6)$$

где N_v- эффективная концентрация дырок на краю валентной зоны, g- кратность вырождения уровня, ε_1и ε_2 - энергии тепловой ионизации центров D+ и D^0, w_1и w_2- численно рассчитанные коэффициенты, отвечающие увеличению вероятности первой и второй ионизации центра в электрическом поле. В уравнениях (1.6) вероятность термоионизации центров зависит от электрического поля экспоненциально, а степенная зависимость вероятности захвата от поля не учитывается.

Важно отметить, что U^- центры преимущественно находятся в заряженных состояниях D^+и D^-. Концентрация нейтральных центров D^0значительно меньше. Кроме того, считается, что концентрация дырок мала по сравнению с концентрацией центров, тогда условие электронейтральности выражается как

$$|D^+| = |D^-| \quad (1.7)$$

При перемножении уравнений (1.7), получается выражение для концентрации дырок

$$p(T,F) = \frac{1}{g} Nv \exp(-\frac{e2+e2}{kT} + \frac{w1+w2}{2}) \quad (1.8)$$

Если предположить, что подвижность дырок μ слабо зависит от температуры и электрического поля, то проводимость пленок описывается как

$$\sigma(T,F) = qp(T,F)\mu \quad (1.9)$$

В результате протекания тока в устройствах на основе ячеек памяти выделяется джоулево тепло и происходит их нагрев. В работах [53, 54] такая задача решалась в предположении того, что температура одинакова во всех точках ячейки. В этом случае теплообмен происходит только через контакты и определяется некоторой константой λ. Отметим, что целью этих работ было качественное описание экспериментальных результатов по эффекту переключения, а не моделирование характеристик реальных ячеек памяти. С учетом принятого приближения уравнение теплового баланса записывается в виде

$$F^2 qp(T,F)\,\mu L=\lambda(T-T_0) \qquad (1.10)$$

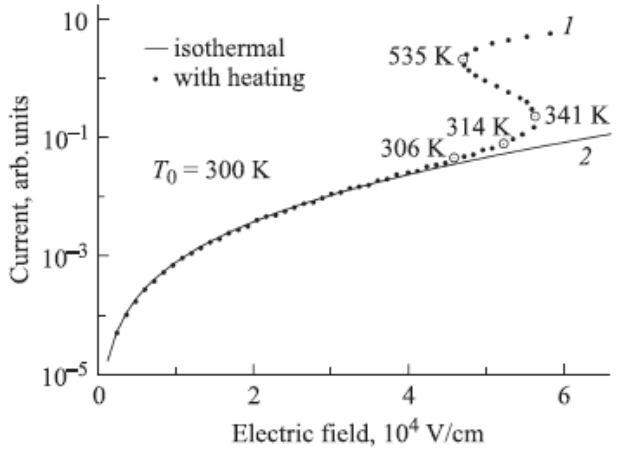
где L- толщина пленки ХСП, T_0- температура окружающей среды. Полученное уравнение решается численно относительно температуры пленки T *и* при некоторых значениях поля имеет три решения, что соответствует *S*-образному виду ВАХ.

При известной температуре последовательно вычисляются концентрация дырок, а затем проводимость. В итоге получается зависимость проводимости пленки ХСП от величины приложенного электрического поля.

Переключающая ячейка состоит из самой пленки ХСП и электрода нагревателя с существенным сопротивлением R, когда пленка ХСП находится в низкоомном состоянии. ВАХ ячейки памяти с сопротивлением электрода R, включенного в цепь последовательно с пленкой ХСП, описывается выражением

$$I = \frac{qp(E,T)\mu}{qp(E,T)\mu R + L/S} V \qquad (1.25)$$

Для выяснения применимости полученных аналитических зависимостей описания ВАХ были проведены сравнения с экспериментом. При расчетах использовались следующие значения параметров пленки ХСП: толщина пленки L= 50 нм, константа теплообмена λ= 10^4 ·Дж·м$^{-2}$·с^{-1}K, подвижность μ = 1 см^2·В$^{-1}$·с$^{-1}$, температура окружающей среды T_0= 300 K, эффективная масса m= m_0, диэлектрическая проницаемость ε = 10. На рисунке 1.22 показано сравнение вольтамперных характеристик тонкой пленки $Ge_2Sb_2Te_5$, рассчитанных в модели многофононной туннельной ионизации центров с учетом джоулева нагрева (пунктир) и без учета нагрева (сплошная линия).



1 - с учетом джоулева нагрева, *2* - без учета нагрева

Рисунок 1.22 – Сравнение вольт-амперных характеристик тонкой пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ при постоянной температуре [20, стр. 603], рассчитанных по модели многофононной туннельной ионизации

Из рисунка следует, что для параметров, соответствующих тонкой пленке $Ge_2Sb_2Te_5$, нагрев в пороговой точке составляет несколько десятков градусов. Однако, из-за экспоненциальной зависимости проводимости от температуры, такой нагрев приводит к увеличению проводимости пленки в несколько раз и образованию участка ВАХ с отрицательным дифференциальным сопротивлением, с характерной температурой на проводящей ветви ВАХ, порядка температуры стеклования T_g.

На рисунке 1.23 показано сравнение ВАХ, рассчитанных при различных значениях температуры T_0, с экспериментальными данными для пленки состава STAG толщиной 1,2 мкм.

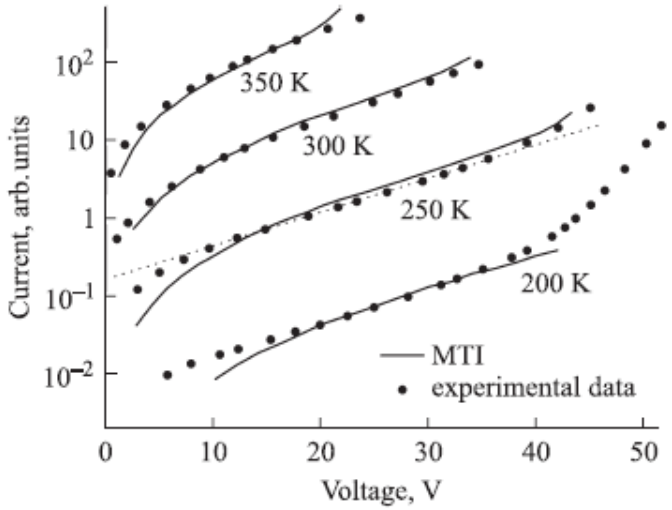


Рисунок 1.23– Вольт-амперные характеристики пленки состава STAG толщиной 1.2 мкм при различных значениях температуры [20, стр. 603]

Во многих работах область линейной зависимости показателя экспоненты от поля, наблюдаемая экспериментально на ВАХ, рассматривалась как свидетельство существования механизма нелинейности, в котором соответствующие энергетические барьеры понижаются в зависимости от поля линейно. Однако в работе [20, стр.603] показано, что линейный участок на ВАХ (рисунок 1.23) может быть получен как переход от корневой зависимости, соответствующей эффекту Пула - Френкеля в слабых полях, к квадратичной зависимости, которая является следствием многофононной туннельной ионизации в сильных полях.

На рисунке 1.24 показано сравнение рассчитанной зависимости порогового напряжения от толщины с экспериментальными данными. Видно хорошее соответствие результатов расчета с экспериментом.

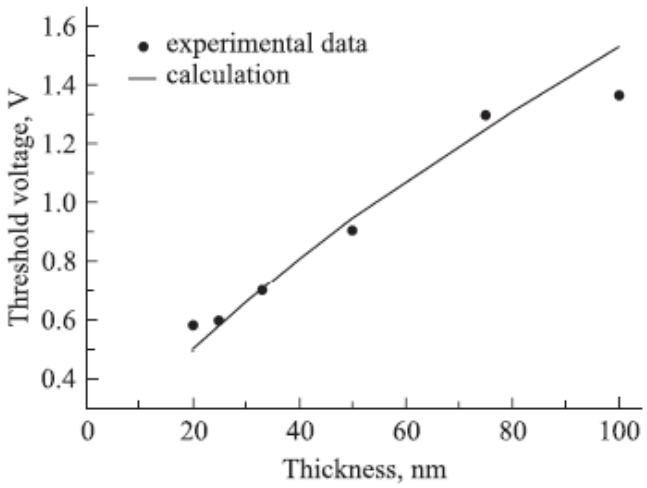


Рисунок 1.24 – Зависимость порогового напряжения от толщины [20, стр.604]

Отметим, что одно из главных несоответствий модели с результатами эксперимента заключается в достаточно сильной зависимости порогового электрического поля от температуры окружающей среды, в то время как в эксперименте пороговое поле очень слабо зависит от температуры.

Таким образом, электронно-тепловая модель с учетом многофононной туннельной ионизации и джоулева разогрева качественно правильно объясняет все экспериментальные закономерности эффекта переключения. Неполное количественное совпадение может быть связано с отдельными допущениями, например, не учетом зависимости температуры и электрического поля от координат.

1.10 Постановка задач исследования

Из большого многообразия составов ХСП, синтезированных к настоящему времени особое внимание уделяется исследованию тонких аморфных пленок сложного состава на основе системы Ge-Sb-Te. Это связанно с их использованием в приборах и устройствах записи и хранения информации, фоторегистрирующих средах,оптоэлектронике и т.д.Тонкие пленки состава $Ge_2Sb_2Te_5$, лежащих на линии квазибинарного разреза GeTe-Sb_2Te_3 применяются в перезаписывающих оптических дисках (CD-RW, DVD, Blu-Ray), а также в запоминающих устройствах энергонезависимой памяти (PCM) с высокими показателями быстродействия и надежности. Расширение функциональных возможностей таких приборов и устройств сязанно с возможностью управления электронными свойствами тонкихпленок состава $Ge_2Sb_2Te_5$и создания на его основе новых материалов.

Классические методы управления электронными свойствами кристаллических полупроводников, такие как термодиффузия или легирование, не приводят к желаемым результатам в случае аморфных пленок ХСП. Примеси, введенные в ХСП вышеуказанными методами, при небольших концентрациях являются электрически неактивными, так как компенсируются собственными заряженными дефектами структуры. При увеличении

концентрации примеси разной химической природы у большинства составов ХСП в структуре появляются микрокристаллические области.

Для управления электронными свойствами ХСП были разработаны два подхода, основанные на структурной и примесной модификации. Метод структурной модификации заключается в получении ХСП одного и того же химического состава с разной структурой, и, следовательно, с разными электронными свойствами. Метод структурной модификации достаточно эффективен для пленок ХСП при изменении термодинамических условий процесса получения пленок. Метод примесного модифицирования ХСП, позволяющий внедрять в матрицу материала большие концентрации примеси металла, избегая кристаллизации, основан на получении пленок ХСП с использованием ионно-плазменного распыления комбинированной мишени ХСП и примеси.

Важно отметить, что метод ионно-плазменного высокочастотного распыления при получении пленок сложных и многокомпонентных составов имеет ряд преимуществ перед различными методами термического испарения, так как позволяет получать пленки с заданным соотношением компонент и однородные по составу.

Анализ литературы позволяет предположить, что улучшение параметров и характеристик РСМ на основе состава $Ge_2Sb_2Te_5$ может быть достигнуто при модифицировании этих материалов примесью висмута. Примесь Bi может являться изовалентной и изоморфной с одним из основных компонентов состава $Ge_2Sb_2Te_5$ и позволит осуществить легирование по механизму замещения. По-видимому, атомы висмута также могут заполнять имеющиеся вакансии в структуре $Ge_2Sb_2Te_5$, концентрация которых может достигать от 10 до 20 %. Кроме того, как показано в работах [10-13], модифицирование составов Ge-Sb-Te висмутом, приводит к уменьшению времени их кристаллизации на 30% и к смене типа проводимости с *p*-типа на *n*-тип.

К настоящему времени в научной литературе имеются лишь немногочисленные работы по влиянию примеси висмута на структуру и некоторые отдельные свойства аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, а комплексные исследования их структуры и электронных свойств практически отсутствуют.

Решение проблемы управления электронными свойствами модифицированных пленок неразрывно связанно с проведением комплексного исследования особенностей их структуры и электронных свойств.

Исходя из вышеизложенного в работе были поставлены следующие задачи

- отработать технологию получения тонких пленок квазибинарного состава $Ge_2Sb_2Te_5$ методом ионно-плазменного высокочастотного распыления в атмосфере аргона с аморфной структурой и соотношением компонент, соответствующих исходному синтезу;

- отработать технологию получения модифицированных аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, методом ионно-плазменного высокочастотного со-

распыления комбинированной мишени из халькогенидного полупроводника и металла;

- изучить состав и структуру плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состояниях

- провести исследования по влиянию примесиBiна оптические и электрические свойства аморфных и кристаллических тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> и определить оптический контраст и их основные полупроводниковые параметры;

- провести исследования по влиянию примеси Bi на эффект переключенияи памяти в тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>.

Выводы по разделу

Халькогенидные стеклообразные полупроводники имеют два основных вида структуры: низкоординированную цепочечно-слоистую лабильную и трехмерно увязанную «жесткую» структуру.

Спектр электронных состояний в ХСП характеризуется наличием электронных локализованных состояний, закрепляющих уровень Ферми в середине запрещенной зоны, основу которых составляют собственные заряженные дефекты структуры (пары с переменной валентностью)

В ХСП наблюдается ряд уникальных явлений и свойств, таких, например, как эффект переключения и памяти, слабое влияние примеси на электронные свойства, не имеющих аналогов в кристаллических материалах.

Пленки тройного состава $Ge_2Sb_2Te_5$, являются перспективными для использования в ячейках памяти и фоторегистрирующих средах. Улучшение параметров и характеристик таких устройств возможно при модификации состава $Ge_2Sb_2Te_5$ примесью висмута.

2. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ МОДИФИЦИРОВАННЫХ АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Ge_2Sb_2Te_5$ МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО РАСПЫЛЕНИЯ

В данной главе приводятся технология получения пленок и контроль их состава и структуры.

2.1 Технология получения модифицированных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ методом ионно плазменного высокочастотного распыления

Получение чистых немодифицированных примесью висмута пленок состава $Ge_2Sb_2Te_5$ осуществлялось методом высокочастотного ионно-плазменного со-распыления с использованием магнетрона ONYX-3 фирмы Angstrom Sciences (США) (рисунок 2.1). Подготовка к процессу высокочастотного распыления проводилась по следующей схеме: рабочий объем предварительно откачивался до давления $P \sim 6 \cdot 10^{-3}$ Па, затем наполнялся инертным газом – аргоном (чистотой 99,999) до давления ~ 1 Па. После этого в распылительной камере при помощи ВЧ-генератора (фирмы RFVII, США) зажигался самостоятельный газовый разряд на частоте 13,56 МГц. Распылительная камера имела диодную конструкцию. Высокочастотное напряжение подавалось на охлаждаемый катод, на котором располагалась комбинированная мишень. В качестве анода выступал боковой заземленный электрод. Держатель подложек при этом с помощью кварцевого цилиндра был вынесен из зоны разряда.

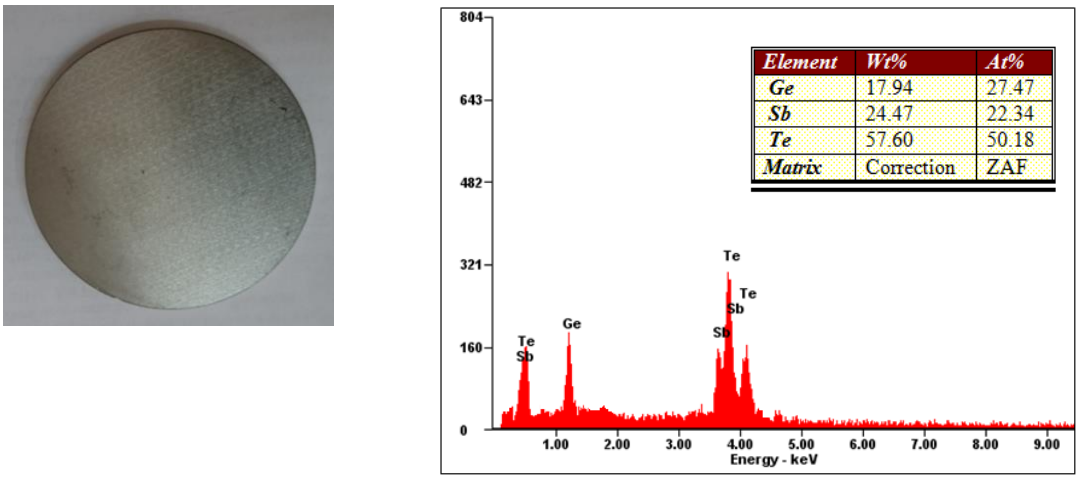


Рисунок 2.1 – Магнетрон для ионно-плазменного распыления ONYX-3 фирмы AngstromSciences

Распыляемая комбинированная мишень состоит из монолитной поликристаллической мишени состава $Ge_2Sb_2Te_5$ с химической чистотой 99,999% фирмы AciAlloys (USA) (рисунок 2.2) и мишеней из висмута.

Параметры технологического процесса приготовления пленок отрабатывались таким образом, чтобы получались пленки с аморфной структурой и составом, соответствующим исходному составу мишени. Ускоряющее напряжение ВЧ-разряда подбиралось таким образом, чтобы мишени из висмута не плавились в процессе распыления, так как это приводило к образованию кластеров висмута в аморфной матрице пленок.

Оптимальное ускоряющее напряжение составляло 48 В, мощность 10 Вт и скорость осаждения пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> ≈ 0,3 нм/с.



а) б)

Рисунок 2.2 – Поликристаллическая мишень состава $Ge_2Sb_2Te_5$ (а), элементный анализ мишени

Пленки осаждались на подложки, находящиеся при комнатной температуре. В качестве подложек использовались кварц, стекло, монокристаллический кремний (c-Si) и KBr, которые были закреплены на подложкодержателе. Средний размер подложек составлял 1,5 х1,5 см.

Подготовку подложек к процессу осаждения пленок осуществляли следующим образом:

Подложки из стекла и кварца:

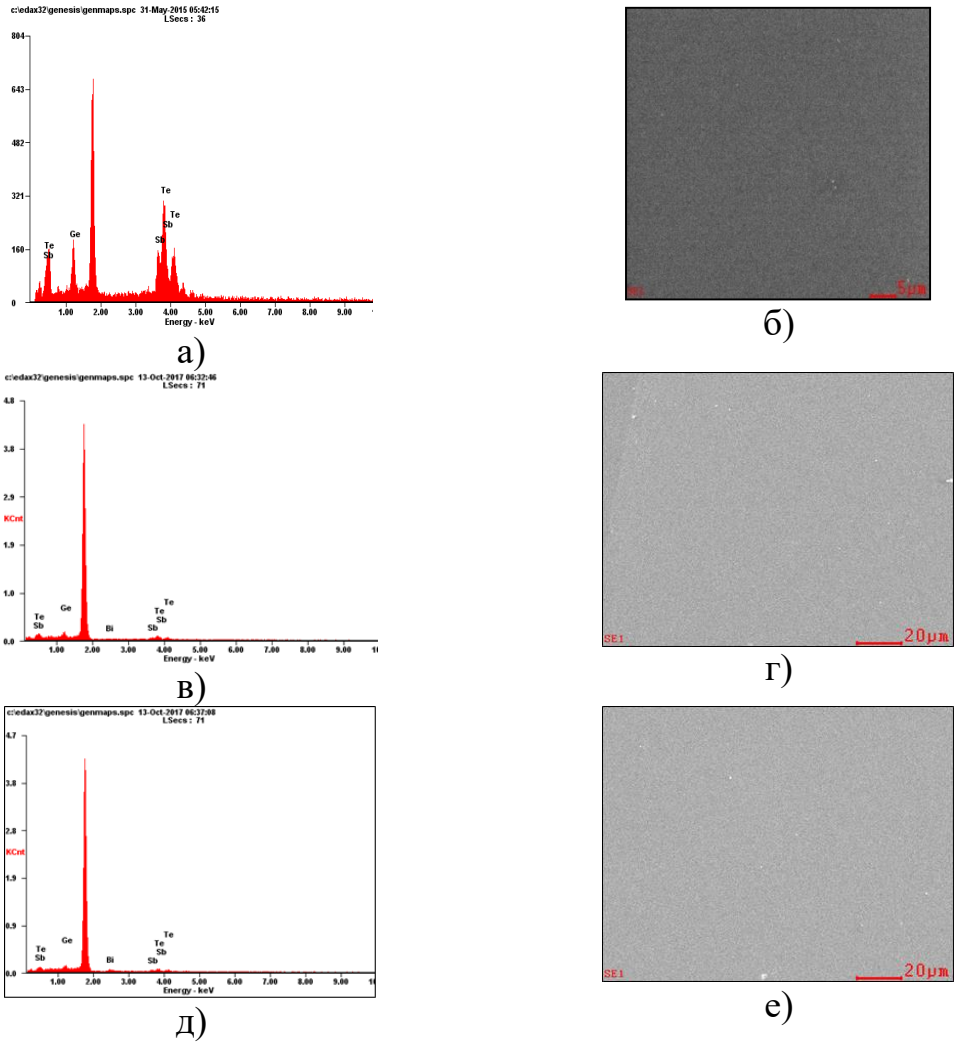
- отжиг при температуре 200°С в течение часа,
- ультразвуковая очистка в растворе $K_2Cr_2O_7$:H_2O:HNO_3 при комнатной температуре в течение 15 минут
- промывка в дистиллированной воде

Подложки из c-Si:

- ультразвуковая очистка в растворе $K_2Cr_2O_7$:H_2O:HNO_3 при комнатной температуре в течение 15 минут,
- промывка в дистиллированной воде,
- очистка поверхности c-Si от окисленного слоя SiO_2 в растворе HF в течение 30 секунд,
- промывка в дистиллированной воде.

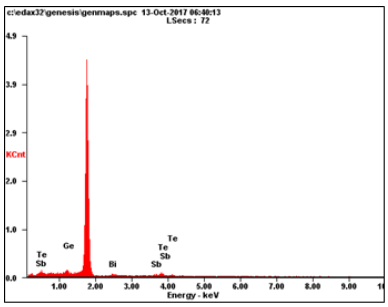
2.2 Контроль состава и структуры чистых и модифицированных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

Контроль элементного состава и морфологии тонких пленок осуществлялся методами энерго-дисперсионного анализа (EDS) и сканирующей электронной микроскопией на комплексе Quanta 3D 200i. На рисунке 2.3 и в таблице 2.1 показаны результаты этих исследований. Из анализа полученных результатов следует, что пленки не содержат неконтролируемых примесей и максимальное отклонение концентрации компонент пленок от формульного соотношения не превышает 2,5 %. Пленки являются сплошными с однородной поверхностью.

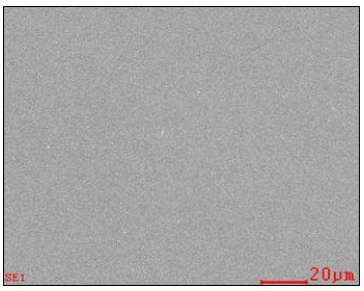


а) б) в) г) д) е)

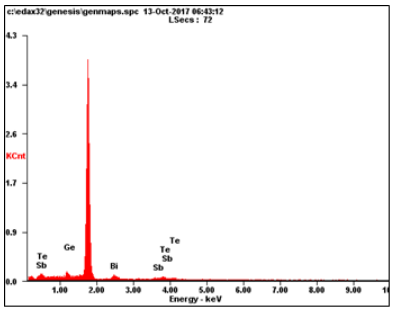
Рисунок 2.3 – Энергодисперсионные спектры и морфология пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ (а, б), $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,8 ат.%> (в,г), $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> (д,е), $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%> (ж,з)и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%> (и,к), лист 1



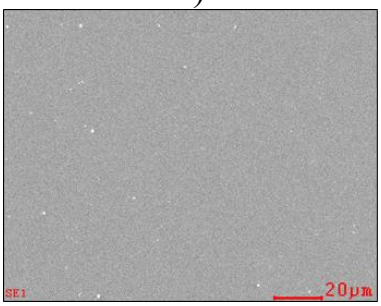
ж)



з)



и)



к)

Рисунок 2.3, лист 2

Таблица 2.1 – Элементный состав пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>

Element	**Ge**	**Sb**	**Te**	**Bi**
Wt%	14,66	23,65	61,70	0
At.%	22,95	22,08	54,97	0
Element	**Ge**	**Sb**	**Te**	**Bi**
Wt%	19,17	22,55	53,12	5,15
At.%	29,67	20,81	46,76	2,8
Element	**Ge**	**Sb**	**Te**	**Bi**
Wt%	17,65	23,65	43,86	14,84
At.%	28,53	22,80	40,34	6,3
Element	**Ge**	**Sb**	**Te**	**Bi**
Wt%	15,77	24,44	43,63	16,16
At.%	25,95	23,97	40,84	9,2
Element	**Ge**	**Sb**	**Te**	**Bi**
Wt%	14,33	17,44	41,84	26,39
At.%	24,83	18,02	41,26	15,9
Примечание: *Wt%* - массовая доля, *At.%* - атомные проценты				

По результатам элементного анализа можно увидеть изменение соотношений элементов основного состава, с увеличением концентрации примеси, при котором концентрация теллура начинает спадать, также концентрация германия увеличивается, а концентрация сурьмы в среднем не изменяется. Исходя, из этого можно предполагать, что атомы висмута замещает атомов сурьмы.

Толщина пленок определялась на СЭМ Quanta 3D 200i при сканировании электронным пучком скола структуры кристаллический кремний - пленка $Ge_2Sb_2Te_5$ ($Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>) и средняя толщина составляла ~100 нм. Детектирование исследуемых пленок проводилось под воздействием пучка электронов с энергией до 30 кэВ. Результаты исследований приведены на рисунке 2.4.

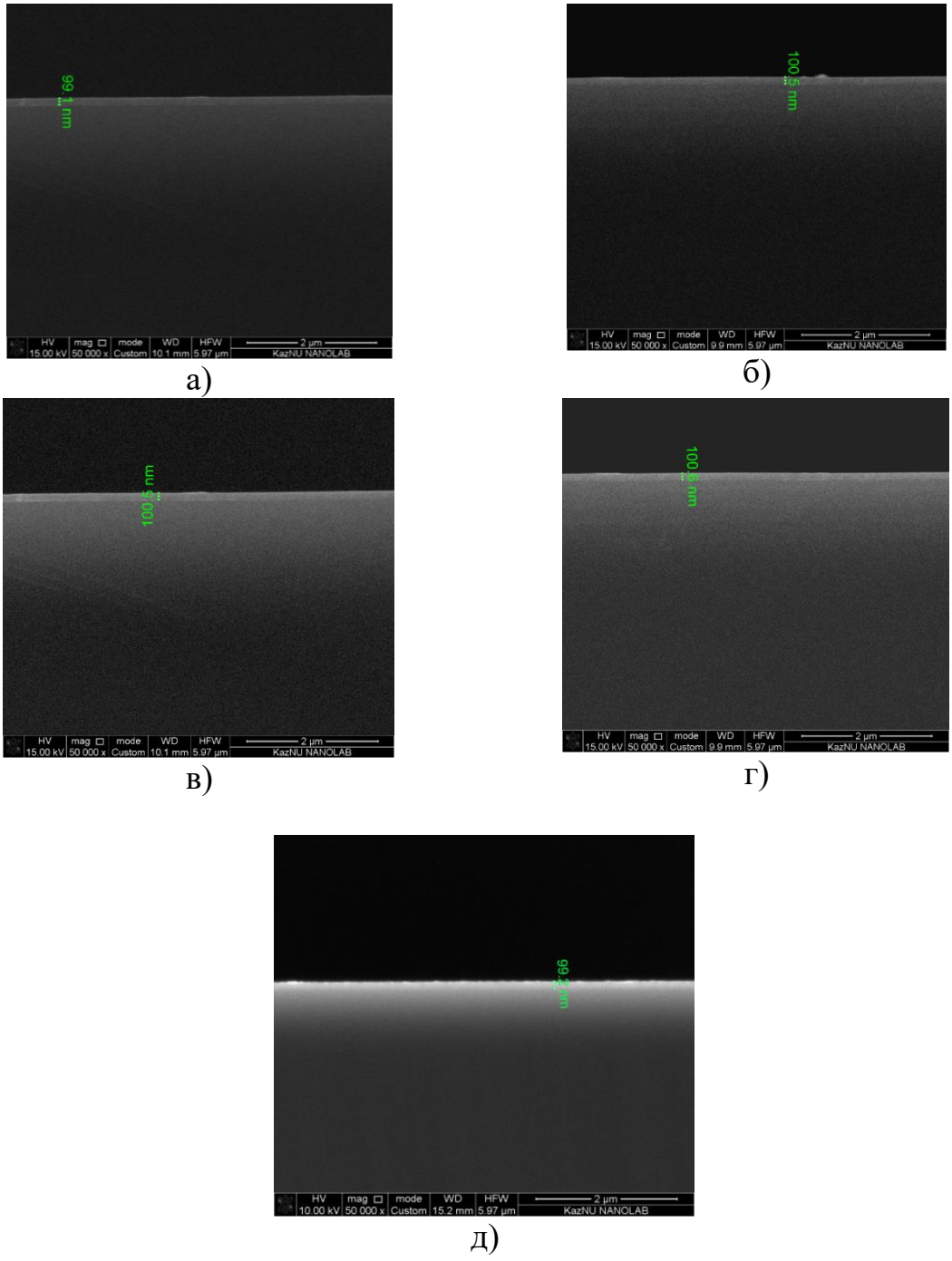


Рисунок 2.4 – СЭМ изображения сколов структур c-Si – пленка ~100 нм $Ge_2Sb_2Te_5$ (а), $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,8 ат. %> (б), $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат. %> (в), $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат. %> (г) и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат. %> (д)

Аморфность структуры исходных (свежеприготвленных) пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> контролировалась при помощи метода комбинационного рассеяния света (КРС) на установке Solver Spectrum 600/600 в режиме отражения на 180°. В качестве источника возбуждения использовался He-Ne лазер с длиной волны λ = 633 нм. На рисунке 2.5 представлены сглаженные спектры комбинационного рассеяния света исходных пленок.

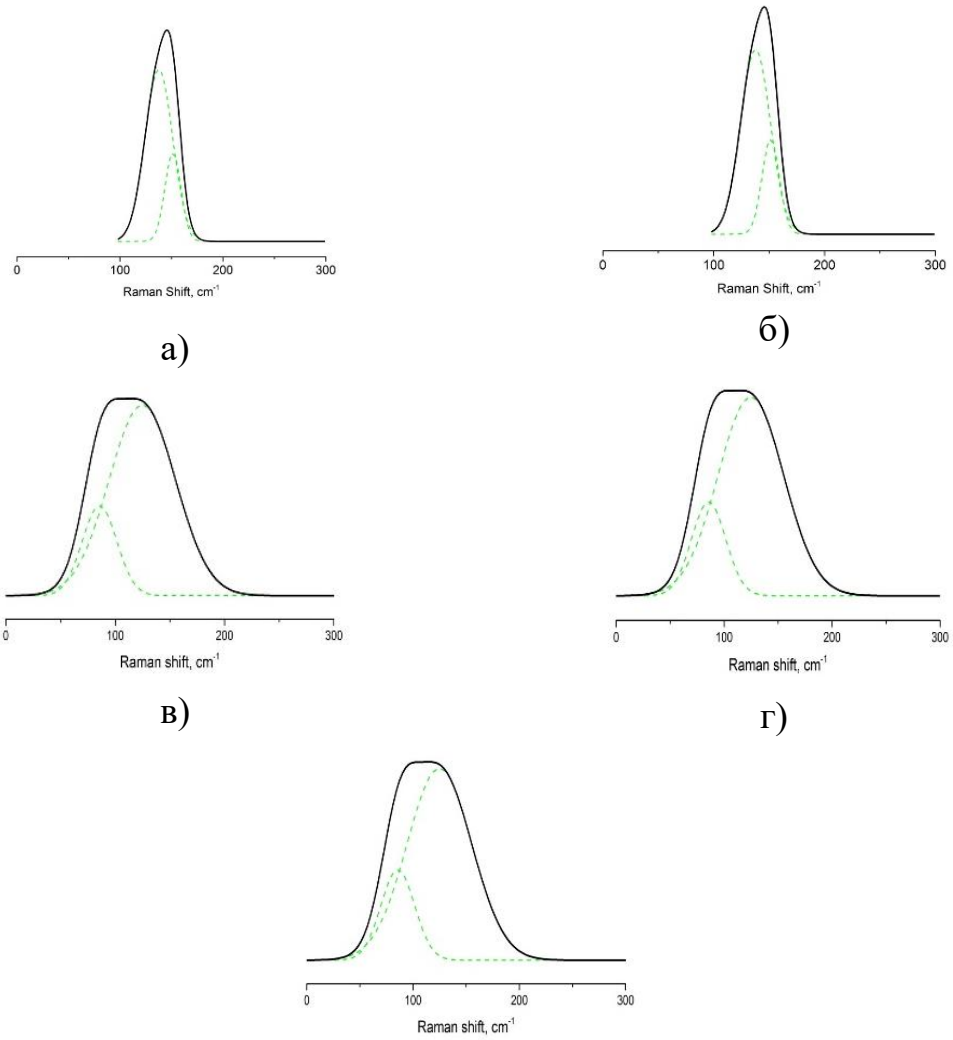


Рисунок 2.5 – Спектры комбинационного рассеяния света исходных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ (а), $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,8 ат.%> (б), $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> (в), $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%> (г) и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%> (д)

Из анализа спектров КРС следуетено, что исходные пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, полученные методом ионно-плазменного распыления, имеют амрофную структуру.

Вывод по разделу

Отработан оптимальный режим получения тонких аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с контролированной толщиной методом ионно-плазменного высокочастотного магнетронного распыления в атмосфере аргона.

Методоми энерго-дисперсионного анализа и СЭМ на комплексе Quanta 3D 200i показано, что максимальное отклонение компонент пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ от формульного соотношения не превышает 2,5 %. Полученные пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> являются сплошными, однородными и не содержат посторонних примесей.

Методом КРС установлено, что исходные пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при всех исследованных концентрациях примеси Bi, до 15,9 ат.%, имеют аморфную структуру.

3. СТРУКТУРА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Ge_2Sb_2Te_5$ В АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

В разделе приведены исследования по определению температуры фазового перехода «стекло-кристалл» в тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> и результаты по изучению их структуры в аморфном и кристаллическом состояниях методами комбинационного рассеяния света и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии.

3.1 Влияние примеси висмута на температуру кристаллизации пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

Основным физическим эффектом, лежащим в основе записи информации для материалов с фазовой памятью, является реверсивный фазовый переход «аморфная - кристаллическая фаза». Поэтому на новых материалах на основе состава $Ge_2Sb_2Te_5$ прежде всего проводят исследования по определению температуры фазового перехода T_c (температуры кристаллизации), которая определяет энергетический барьер между двумя фазовыми состояниями.

На практике температуру кристаллизации пленок T_c определяют по изменению их электрического сопротивления при нагреве. В области фазового перехода «аморфная - кристаллическая фаза» сопротивление пленок состава $Ge_2Sb_2Te_5$ скачкообразно уменьшается на несколько порядков величины.

На рисунке 3.1 показана блок схема установки для изучения электрических свойств пленок.

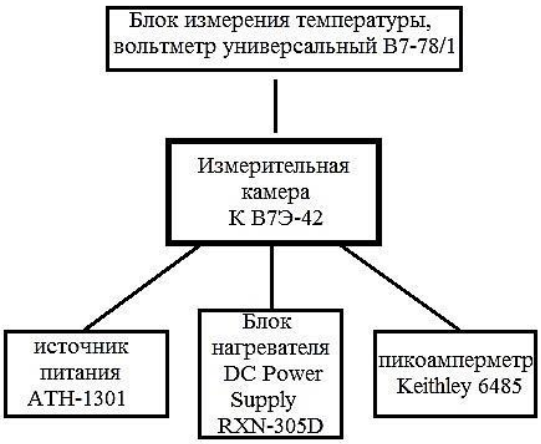


Рисунок 3.1 – Блок-схема измерительной установки для исследования процесса кристаллизации пленок

Исследование температурной зависимости электрического сопротивления пленок проводили в слабых электрических полях напряженностью E $<10^3$ В/см в области линейности их вольтамперных характеристик для исключения джоулева нагрева пленок. Пленки для исследований осаждались на стеклянные подложки с планарным расположением электродов с зазором ~100 мкм. В качестве материала электродов использовался алюминий. Электроды наносились на подложки

методом термического испарения в вакууме. Температура пленок при нагреве регистрировалась медь-константановой термопарой. Скорость нагрева образцов в процессе измерений составляла 2 °С/мин. Измерительная камера размещалась в вакуумной установке ВУП-5. Измерения проводили в атмосфере аргона при давлении ~ 1 Па.

На рисунке 3.2 приведена температурная зависимость электрического сопротивления пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с разной концентрацией примеси. Из рисунка следует, что у всех пленок в области фазового перехода происходит резкое уменьшение их электрического сопротивления, структура переходит из аморфного в кристаллическое состояние.

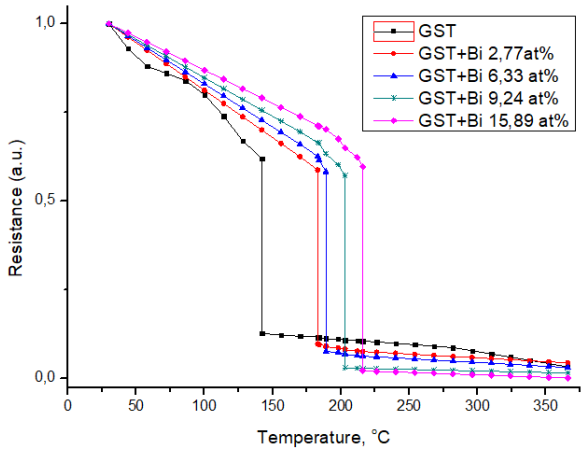


Рисунок 3.2 – Температурные зависимости электрического сопротивления тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>

Для чистых пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ без примеси, полученных методом ионно-плазменного распыления, температура фазового перехода составляет 142 °С, что хорошо согласуется с результатами других исследователей, в которых использовали данный метод получения пленок. Из данных, приведенных в таблице 3.1 видно, что внедрение висмута в пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ с концентрацией 2,8 ат. % приводит к резкому увеличению температуры фазового перехода до 183 °С, то есть происходит увеличение термической стабильности структуры пленок.

Таблица 3.1 – Зависимость температуры фазового перехода от концентрации примеси Bi

Концентрация примеси, ат.%	Температура кристаллизации, °С
0	142
2,8	183
6,3	194
9,2	201
15,9	216

Далее, с увеличением концентрации примеси Bi в пленках их температура фазового перехода растет. Даже при концентрации примеси висмута 15,9 ат.% в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> сохраняется фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние.

На рисунке 3.3 показана концентрационная зависимость температуры фазового перехода пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Можно видеть, что с увеличением концентрации примеси висмута в тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ увеличение T_c происходит практически по линейному закону.

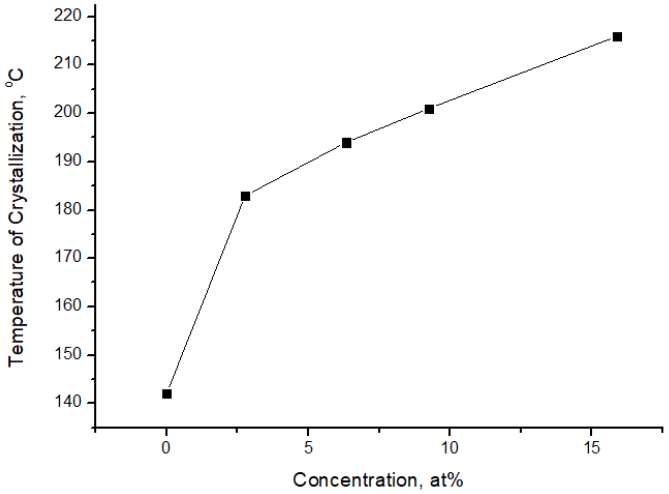


Рисунок 3.3 – Зависимость температуры фазового перехода тонких пленок, $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> от концентрации висмута

Таким образом, в ходе изучения кристаллизационных процессов в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> было установлено, что температура фазового перехода у немодифицированных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, полученных ионно-плазменным высокочастотным распылением, составляет ~142°C, что значительно превышает T_c у пленок, полученных термическим испарением в вакууме, T_c у которых составляет ~ 112 °C. Модифицирование пленок состава $Ge_2Sb_2Te_5$ примесью Bi приводит к существенному увеличению температуры фазового перехода до 216 °C. Важно отметить, что материалы с линейной зависимостью возрастания T_c с увеличением концентрации примеси являются перспективными для использования в ячейках фазовой памяти с заданными характеристиками [55, стр. 22].

3.2 Структура модифицированных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ по данным КРС

Известно [34, стр. 1067], что в процессе регистрации рамановских спектров на тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ при определенной мощности лазерного облучения происходит их кристаллизация. Причем аморфная фаза сначала переходит в метастабильное кристаллическое состояние с кубической структурой. При дальнейшем облучении наблюдается переход в кристаллическое состояние с гексагональной структурой, которое является термодинамически устойчивым.

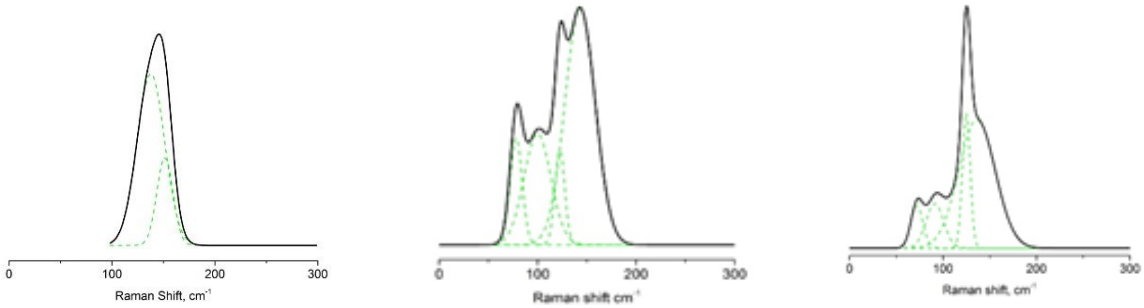
Для выявления наличия промежуточной метастабильной фазы в структуре аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при кристаллизации

были проведены исследования кинетики их структуры под действием лазерного излучения в процессе регистрации спектров комбинационного рассеяния света.

Спектры КРС регистрировались на спектрометре Solver Spectrum 600/600 в режиме отражения на 180°. В качестве источника возбуждения использовался He-Ne лазер с длиной волны λ = 633 нм. Подаваемая величина мощности подбиралась таким образом, чтобы зарегистрировать спектры с хорошим разрешением и варьировалась от 0,6 до 3,0 мВт. Диаметр облучаемого участка на пленке составлял ~2 мкм. Величина погрешности регистрации частоты составляла ±1 $см^{-1}$. Максимальное время воздействия лазерного излучения на пленки достигало 10 минут. Анализ спектров проводился с помощью программы OriginPRO 9.1. Сглаживание спектров проводилось по методу Савитского-Голея при использовании полинома второго порядка. Для анализа экспериментальных спектров проводили их разложение на минимальное количество составляющих гауссиан при достоверности не хуже 0,97.

Изменения в спектрах КРС пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> под действием лазерного излучения регистрировались *in situ*. Отметим, что при воздействии лазерного облучения на пленки в течение 0,5 минут изменений в их спектрах и, соответственно, в их структуре не наблюдалось.

На рисунке 3.4 приведены спектры комбинационного рассеяния света пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ при воздействии лазерного излучения в течение времени от 0,5 до 10 минут.



а) 0,5 мин б) 5 мин в) 10 мин

Рисунок 3.4 - Спектры КРС пленок $Ge_2Sb_2Te_5$
при лазерном облучении разной длительности

Вид спектра на рисунке 3.4 (а) является типичным для аморфной структуры пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и характеризуется главным пиком при 148 $см^{-1}$.

В работах [55, стр. 16, 56] сообщалось о наличии в спектрах КРС пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ плеча, расположенного при 126 $см^{-1}$, связанного, по мнению авторов, с колебаниями гетерополярной связи в тетраэдрическом образовании типа GeTe и пирамидальном образовании Sb_2Te_3. Пик, расположенные при 148

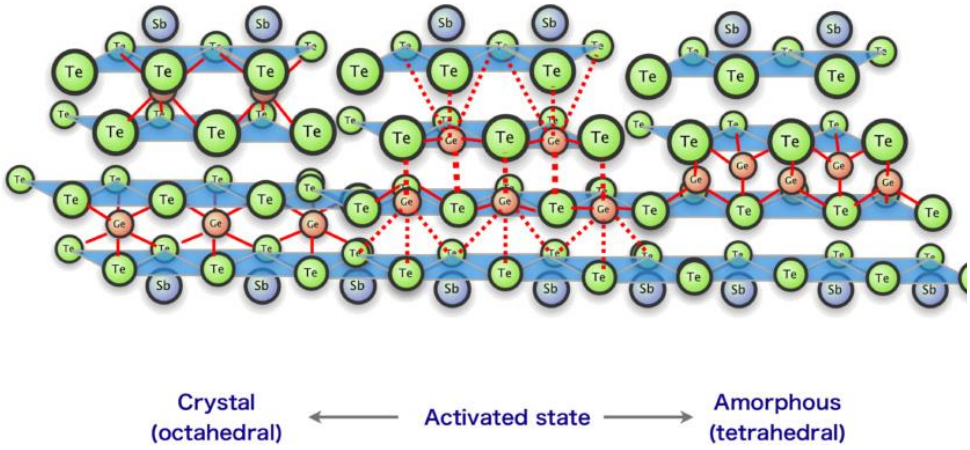
см$^{-1}$ обусловлен колебаниями связей Sb−Sb в комплексе (Te_2) Sb(Te_2), в котором атомы Sb соединены с четырьмя атомами Te [57, 58].

С увеличением времени воздействия лазера на пленку $Ge_2Sb_2Te_5$ происходят существенные структурные изменения. На рисунке 3.4 (б) приведен спектр комбинационного рассеяния света пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, полученный при 5 минутах воздействия лазера.

Из рисунка следует, что в спектре КРС основной пик при 148 см$^{-1}$ смещается в высокочастотную область до 145 см$^{-1}$ и появляются два новых пика при 76 и 125 см$^{-1}$. Такой вид спектра КРС характерен для метастабильной кубической структуры пленок $Ge_2Sb_2Te_5$. При дальнейшем увеличении времени облучения пленок до 10 минут в спектрах КРС наблюдаются увеличение интенсивности пика при 125 см$^{-1}$, существенное уменьшение интенсивности пика при 142 см$^{-1}$, трансформация пика из области 72 см$^{-1}$ в область 80 см$^{-1}$ и структура пленок переходит в стабильную кристаллическую гексагональную структуру [59] (рисунок 3.6 (в)).

Появление пика в области 125 см$^{-1}$для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ связывают с колебаниями тетраэдров $GeTe_{4-n}Ge_n$ (n=1, 2), связанных между собой вершинами [56, стр 4]. Наличие колебаний таких тетраэдров ведет к образованию связей Te-Te из насыщенных связей подсистемы GeTe [57, стр.3, 58, стр.5]. Пик в области 72 см$^{-1}$ характерен для колебания структурных единиц типа тетраэдра$GeTe_4$ [60].

На рисунках 3.5 и 3.6 приведены модели 3D структуры пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ с расположением атомов Te, Sb и Ge и ее трансформация при фазовом переходе из кристаллического состояния в аморфное состояние [60, стр.2].



кристаллическое состояние: атомы Ge в октаэдрической координации с 6 связями
аморфное состояние: атомы Ge в тетраэдрической координациис 4 связями

Рисунок 3.5– Модель 3D структуры фазового перехода из кристаллического состояния в аморфное для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ [60, стр.2]

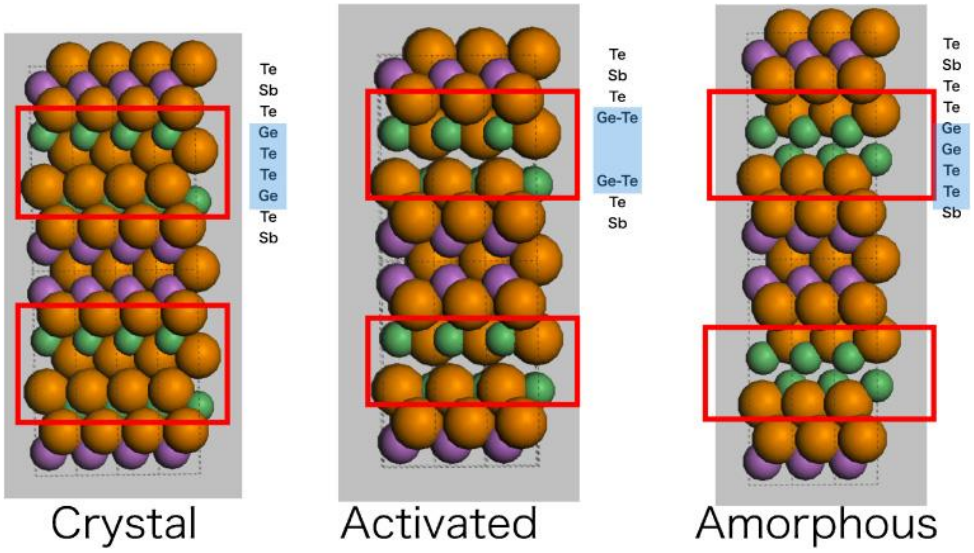
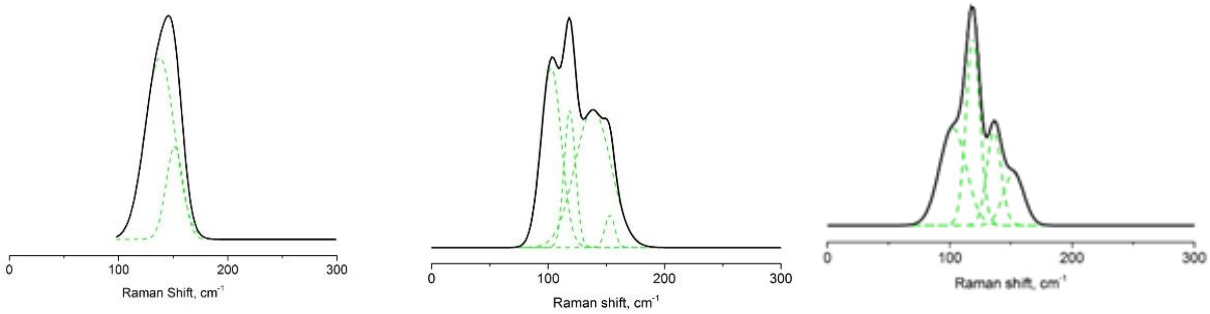


Рисунок 3.6– Расположение атомов Te, Sb и Ge при фазовом переходе из кристаллического состояния в аморфное для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ [60, стр.2]

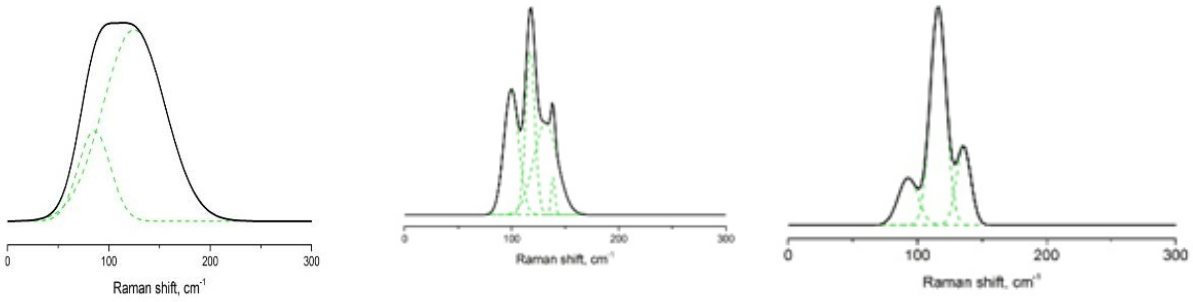
Следует отметить, что в интерпретации пиков КРС и их расположения для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ имеются некоторые расхождения в зависимости от их фазового состояния или условий осаждения [61].

На рисунках 3.7 – 3.10 паказаны спектры КРС пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Из рисунков следует, что при модифицировании пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ примесью висмута наблюдается существенное уширение спектров, связанное, по-видимому, с образованием частью атомов Bi химических соединений с Te и Sb [25, стр.232, 26, стр.954].



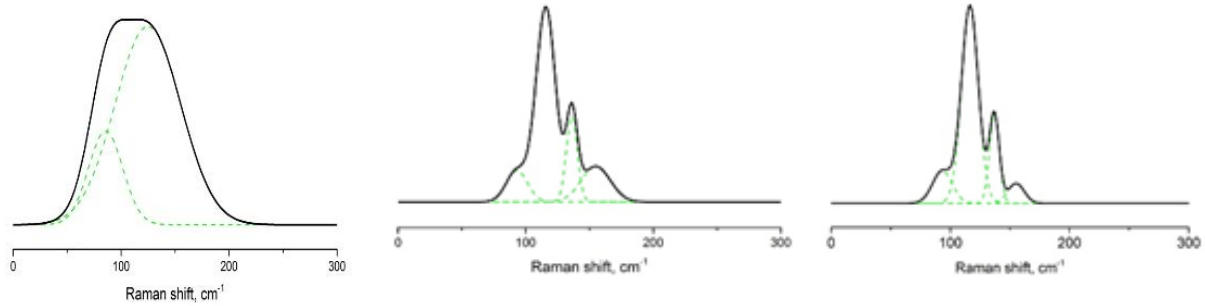
а) 0,5 мин б) 5 мин в) 10 мин

Рисунок 3.7 – Спектры КРС пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<2,8 ат. % Bi> при лазерном облучении разной длительности



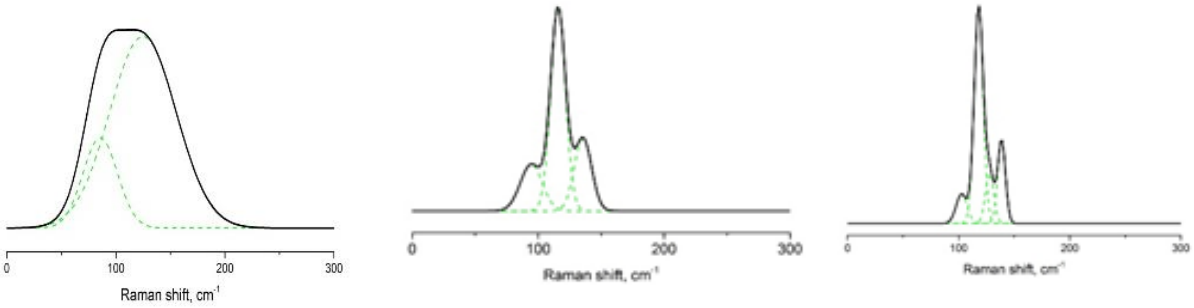
а) 0,5 мин б) 5 мин в) 10 мин

Рисунок 3.8– Спектры КРС пленок GST<6,3 ат. % Bi>
при лазерном облучении разной длительности



а) 0,5 мин б) 5 мин в) 10 мин

Рисунок 3.9– Рамановские спектры пленок GST<9,2 ат. % Bi>
при лазерном облучении разной длительности



а) 0,5 мин б) 5 мин в) 10 мин

Рисунок 3.10– Рамановские спектры пленок GST<15,9 ат. % Bi>
при лазерном облучении разной длительности

На рамановских спектрах пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с концентрацией висмута 2,8 ат.% наблюдается промежуточная метастабильная кубическая фаза. Увеличение концентрации висмута в пленках приводит к тому, что при лазерном облучении их структура переходит из аморфного состояния в

стабильное кристаллическое состояние с гексагональной структурой без промежуточного кристаллического состояния с кубической структурой.

Таким образом, в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ без примеси при переходе из аморфного состояния в кристаллическое наблюдаются два фазовых перехода. В отличие от этого, в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с концентрацией висмута выше 2,8 ат.% реализуется только один фазовой переход. Особенности фазового перехода из аморфного состояния в кристаллическое в модифицированных тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> связаны с особенностями встраивания примесных атомов висмута в матрицу $Ge_2Sb_2Te_5$

3.3 Структура пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состоянии по данным РФЭС

Исследование химического состояния элементов пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> осуществлялось методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на установке ESCALAB 250 XPS на базе исследовательского центра WATLAB университета Ватерлоо (Ватерлоо, Канада). Метод РФЭС позволяет регистрировать спектр каждого элемента пленок, который представляет собой совокупность значений энергий связи от электронных оболочек атомов, составляющих материал. Это позволяет делать качественный и количественный анализ состава поверхности и судить о природе химических связей элемента, т.е. определить находится ли этот элемент в свободном состоянии или же в составе химического соединения, которое можно установить, используя международную базу стандартных данных рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [62].

Спектры РФЭС пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> регистрировали при их облучении монохроматическим рентгеновским излучением с одновременным измерением кинетической энергии электронов и числом электронов, вырванных из приповерхностного слоя пленок толщиной до 10 нм. При регистрации спектров РФЭС пленки помещались в камеру с высоким вакуумом ($5\cdot10^{-10}$ мбар), в которой для возбуждения электронных оболочек атомов использовался алюминиевый источник рентгеновских лучей AlKα с энергией 1486,7 эВ. В начале регистрировался общий спектр всех присутствующих химическихэлементов на поверхности пленок, а затем повторно регистрировались спектры высокого разрешения для конкретного элемента. Погрешность в определении положения пиков составляет не более ±0,5 эВ для общего спектра, и ±0,05 эВ для спектров высокого разрешения.

Для исследований пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> методом РФЭС они осаждались на предварительно очищенные от окисла подложки из монокристаллического кремния. Толщина пленок составляла ~500 нм. Кристаллизация свежеприготовленных аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> проводилась при их нагреве при температуре ~ 350 ºС в вакууме $\sim10^{-3}$ Па в течение 30 мин. Перед регистрацией спектров РФЭС производилась ионная очистка поверхности пленок в плазме аргона при энергии ионов ~ 600 эВ. Толщина удаленного слоя при травлении составляла ~100 нм. Кристаллизация аморфных пленок проводилась по методике, приведенной в § 3.1.

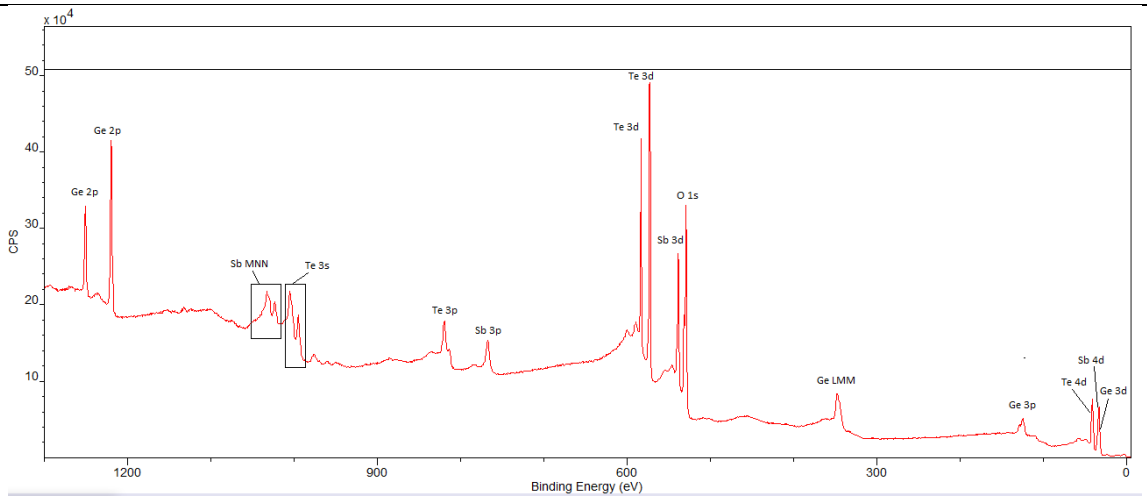
Полученные спектры пленок обрабатывались по стандартной программе CasaXPS с собственной библиотекой. Анализ спектров проводился с помощью программы OriginPRO 9.1. Пики РФЭС обрабатывались функцией обнаружения скрытых пиков путем нахождения второй производной. Использовался принцип разложения спектра на минимальное количество составляющих гауссиан. Вычитание фона производилось методом XPS Shirleybackground. Сглаживание спектров проводилось по методу Савитского-Голея при использовании полинома второго порядка. Для идентификации химического состояния элементов использовалась международная база данных по РФЭС [62].

3.3.1 Общие спектры РФЭС аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>

На рисунке 3.11 представлены общие спектры РФЭС пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с разными концентрациями висмута. Аббревиатуры LMM и MNN означают пики (или серии пиков) в спектрах, связанных с Оже процессами [63], наблюдаемыми в исследуемых пленках.

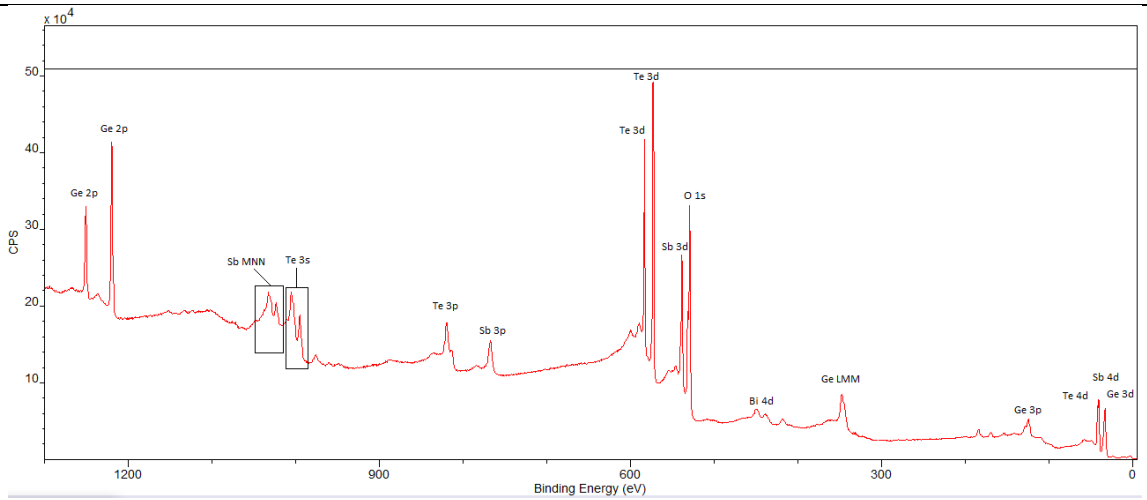
На рисунке 3,11 (а) показан общий вид спектра чистых пленок $Ge_2Sb_2Te_5$. Из рисунка видно, что в спектре регистрируется линии, соответствующие химическим элементам пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ - Ge, Sb и Te, а также линии кислорода. Важно отметить, что полученный общий спектр чистых пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ хорошо совпадает с литературными данными.

Из анализа общих спектров пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> (рисунок 3,11 (б)) следует, что в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,8ат.%>, помимо пиков основных химических элементов Ge, Sb и Te, регистрируется двойной пик, соответствующий атомам висмута Bi4d с энергиями связей 439,9 эВ и 464,1 эВ. В пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> (рисунок 3,11 в) появляется новый двойной пик, соответствующий Bi4f с энергиями связей 157,6 эВ и 163 эВ. При дальнейшем увеличении концентрации примеси висмута в пленках, наблюдается существенное увеличение интенсивности пиков Bi4d и Bi4f, и регистрируется новый пик малой интенсивности от атомов висмута Bi4p.

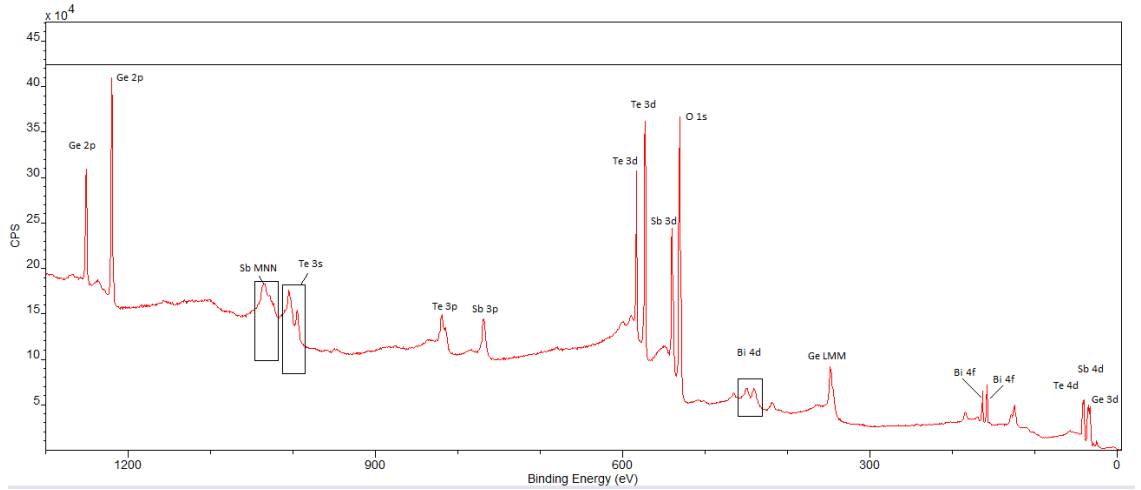


а) $Ge_2Sb_2Te_5$

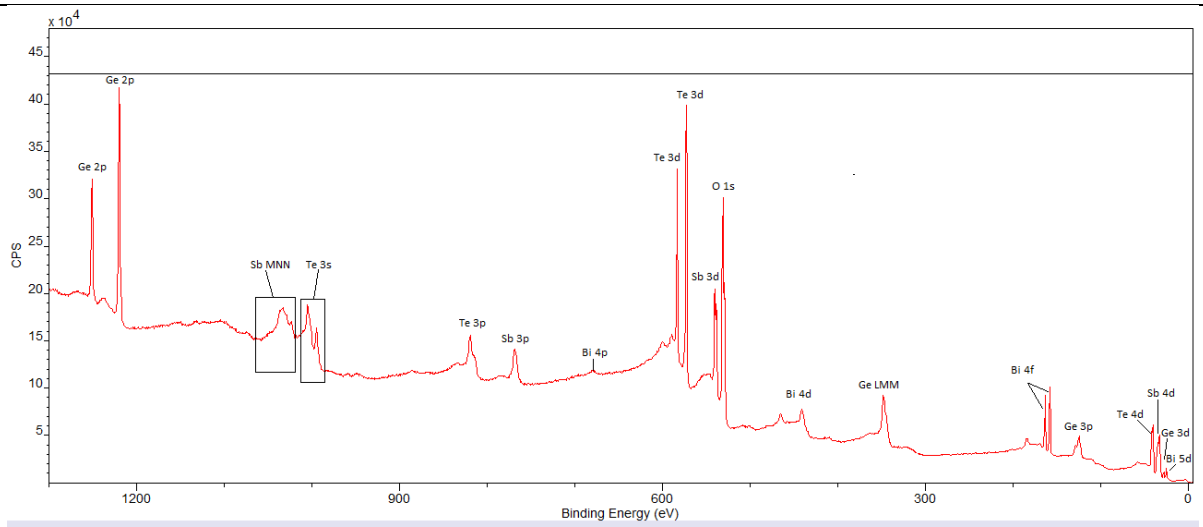
Рисунок 3.11 – Общие РФЭС спектры аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, лист 1



б) $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,8ат.%>

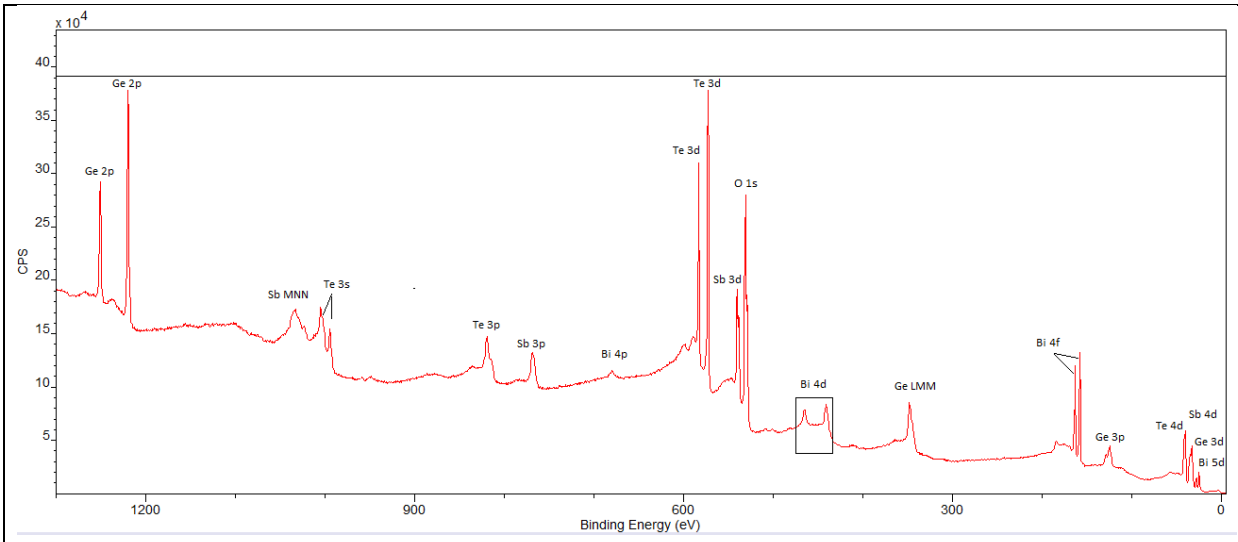


в) $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%>



г) $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%>

Рисунок 3.11, лист 2



д) $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%>

Рисунок 3.11, лист 3

Отметим, что во всех спектрах пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> отсутствуют пики примесных атомов, не входящих в состав исследуемых пленок, кроме атомов кислорода. Наличие кислорода в пленках (O1s с энергией связи 529,3 эВ), по-видимому, связано в основном с диффузией кислорода в объем образцов при хранении их на воздухе.

3.3.2 Химическое состояние элементов в аморфных и кристаллических пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>

В данном разделе рассматриваются и обсуждаются результаты исследования химического состояния элементов пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> на основе анализа спектров РФЭС высокого разрешения (ВР).

Аморфные пленки $Ge_2Sb_2Te_5$. Рассмотрим химическое состояние атомов германия в аморфных пленках $Ge_2Sb_2Te_5$. Характеристическими линиями атомов чистого германия в спектрах РФЭС ВР являются линии Ge2p и Ge3d [NIST]. Отметим, что спектры РФЭС ВР линии Ge3d содержат существенно большую информацию о химическом состоянии элементов пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, по сравнению со спектрами РФЭС ВР линии Ge2p.

На рисунке 3.12 (а) показан спектр РФЭС ВР атомов германия Ge2p для аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$. В спектре наблюдаются два пика при энергиях связей 1219,9 эВ и 1250,9 эВ. Эти пики смещены относительно пиков чистого германия (1217,4 эВ и 1249,1 эВ) в сторону больших энергии и их энергетическое положение [64] соответствует химическому соединению атомов германия с кислородом - GeO_2.

На рисунке 3.12 (б) приведен спектр ВР РФЭС атомов германия линии Ge2рдля кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$. В спектре наблюдается два пика при энергиях связи 1220,10 эВ и 1251,15 эВ, которые, как и в аморфном состоянии, соответствуют химическому соединению атомов германия с атомами кислорода - GeO_2.

При переходе пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ из аморфного в кристаллическое состояние в спектрах пленок, также наблюдаются уменьшение интенсивности пиков и небольшой (~0,15 эВ) сдвиг максимумов в более энергетическую область спектра.

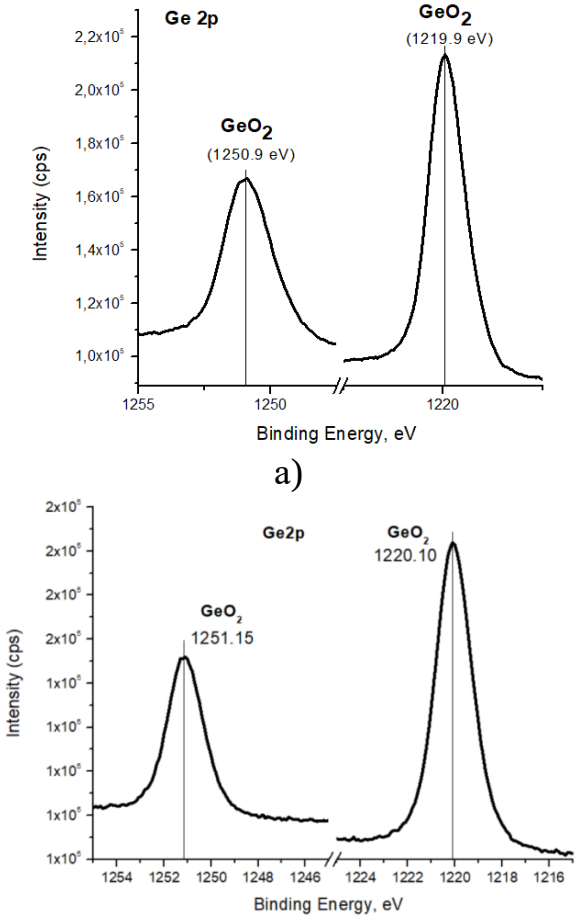


Рисунок 3.12 – Спектр ВР РФЭС Ge2p для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ в аморфном (а) и кристаллическом (б) состоянии

В спектре (рисунок 3.13 (а)) ВР линий Ge3d можно выделить пик, соответствующий химической связи Sb-Sb (Sb4d с энергией связи 32,66 эВ), и четыре пика разной интенсивности, соответствующих химическим соединениям Sb_2O_3 (34,06 эВ), Sb_2O_4 (34,89), GeTe (40,18 эВ) и Sb_2Te_3 (41,63 эВ). Из соотношения площадей под пиками, которые пропорциональны концентрации соответствующих элементов с учетом их коэффициентов чувствительности, следует, что концентрация химического соединения Sb_2O_4 в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ не значительна.

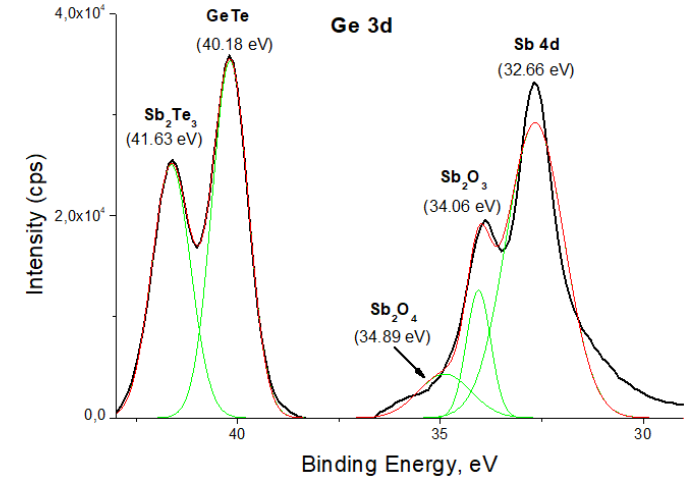
Появление пиков химических элементов Sb и Te в спектре ВРРФЭС Ge3d обусловлено высоким коэффициентом чувствительности линии Ge3d, то есть в этом энергетическом диапазоне наблюдаются основные химические элементы и соединения элементов, входящих в состав пленок $Ge_2Sb_2Te_5$.

Спектр кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ для линии Ge3d приведен на рисунке 3.13 (б) и характеризуется двумя группами пиков, расположенных при

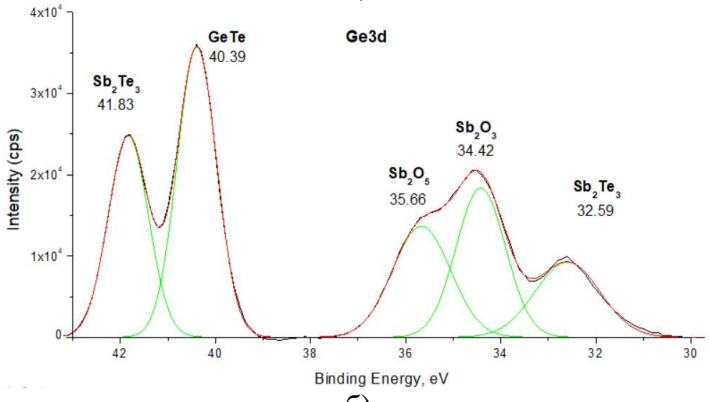
энергиях связей от 30 до 37 эВ, и от 37 до 47 эВ, соответственно. Из рисунка следует, что основные изменения в спектре пленок при их кристаллизации происходят в первой группе пиков. Эти изменения связаны с исчезновением химического элемента Sbв аморфной пленке и образованием химического соединения Sb_2Te_3 при ее кристаллизации. Также наблюдается трансформация химического соединения Sb_2O_4 в Sb_2O_5. Химическое соединение Sb_2O_3 при кристаллизации практически не изменяется, однако наблюдается увеличение энергии связи на 0,36 эВ.

При отжиге пленок в спектрах второй группы пиков, которые соответствуют химическим соединениям GeTe и Sb_2Te_3, существенных изменении не наблюдается. Регистрируются сдвиг спектров (~0,21 эВ) в область высоких энергии и незначительные по интенсивности два новых пика с энергиями связи 43,56 эВ и 45,20 эВ, которые соответствуют соединениям атомов теллура с кислородом TeO_2 и TeO_3.

Рассмотрим химическое состояние атомов сурьмы и теллура в аморфных пленках $Ge_2Sb_2Te_5$. Характеристической линией атомов сурьмы в спектрах РФЭС ВР является линия Sb3d, а атомов теллура - Te3d [65].



а)



б)

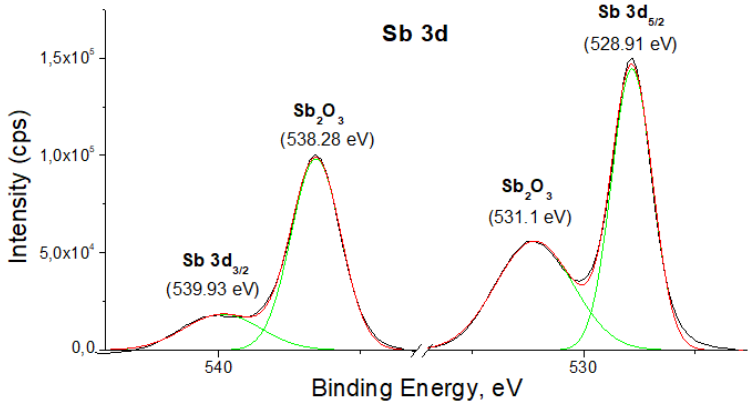
Рисунок 3.13 – Спектр ВР РФЭС Ge3d для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ в аморфном (а) и кристаллическом (б) состоянии

Рассмотрим химическое состояние атомов сурьмы и теллура в аморфных пленках $Ge_2Sb_2Te_5$. Характеристической линией атомов сурьмы в спектрах РФЭС ВР является линияSb3d, а атомов теллура - Te3d [65].

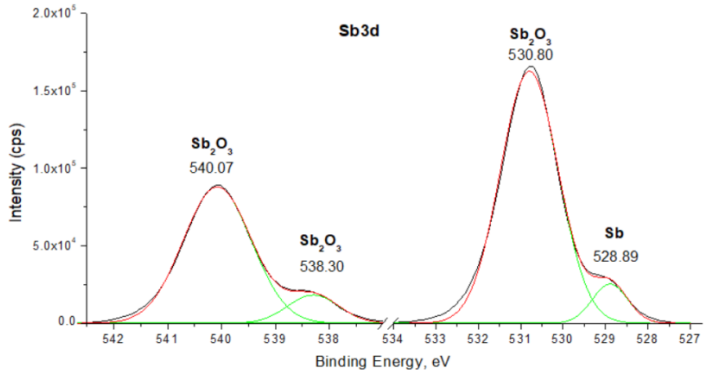
На рисунке 3.14 (а) показан спектр ВРРФЭССb3d для аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$. Из анализа спектра следует, что атомы сурьмы образуют химические связи между собой Sb-Sb (дублет $Sb3d_{5/2}$и $Sb3d_{3/2}$ с энергиями связей 528,91 эВ и 539,93 эВ) и кислородом - химическое соединение оксида сурьмы Sb_2O_3 (с энергиями связей 531,1 эВ и 538,28 эВ).

Спектр (рисунок 3.14 (б)) Sb3d также характеризуется двумя группами пиков с энергиями связи соответственно от 528 до 532 эВ и от 536 до 542 эВ, которые соответствуют химическому элементу Sb и соединению Sb_2O_3.

При кристаллизации пленок наблюдается существенное уменьшение концентрации Sb и значительное увеличение концентрации Sb_2O_3.



а)



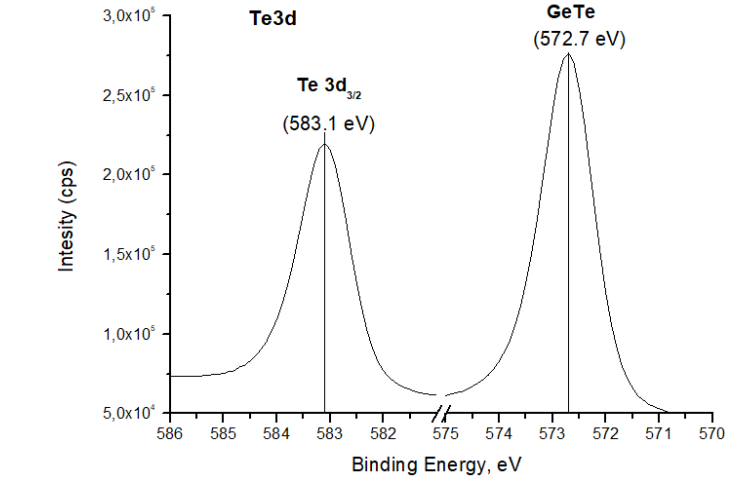
б)

Рисунок 3.14 – Спектр ВР РФЭС Sb3dдля пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ в аморфном (а) и кристаллическом (б) состоянии

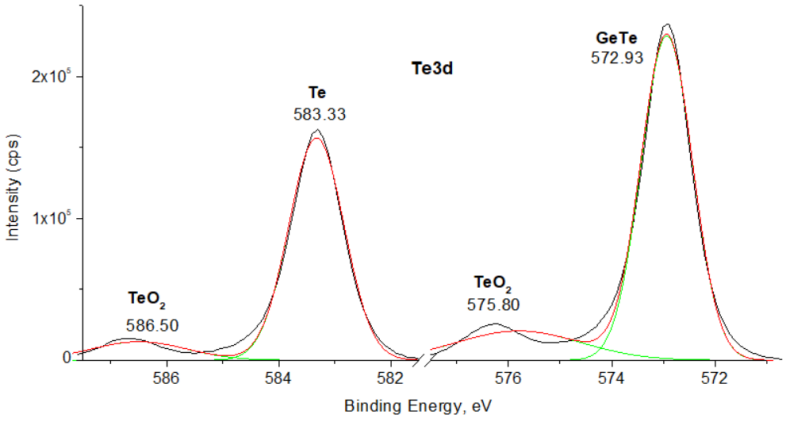
На рисунке 3.15 (а) показан спектр ВРРФЭС атомов теллура (Te3d) для аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$. В спектре наблюдаются два пика, соответсвующие химическому соединению GeTe (энергия связи 572,7 эВ) и химическому элементу Te (энергия связи 583,1 эВ).

На рисунке 3.15 (б) приведены спектры линии Te3d пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ в аморфном и кристаллическом состоянии, которые относятся к атомам теллура

Te и химическому соединению GeTe. При кристаллизации пленок наблюдаются увеличение энергии связи (~ 0,23 эВ) Te и GeTe, а также появляется не значительная концентрация химического соединения TeO_2.



а)



б)

Рисунок 3.15– Спектр ВР РФЭС Te3dдля пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ в аморфном (а) и кристаллическом (б) состоянии

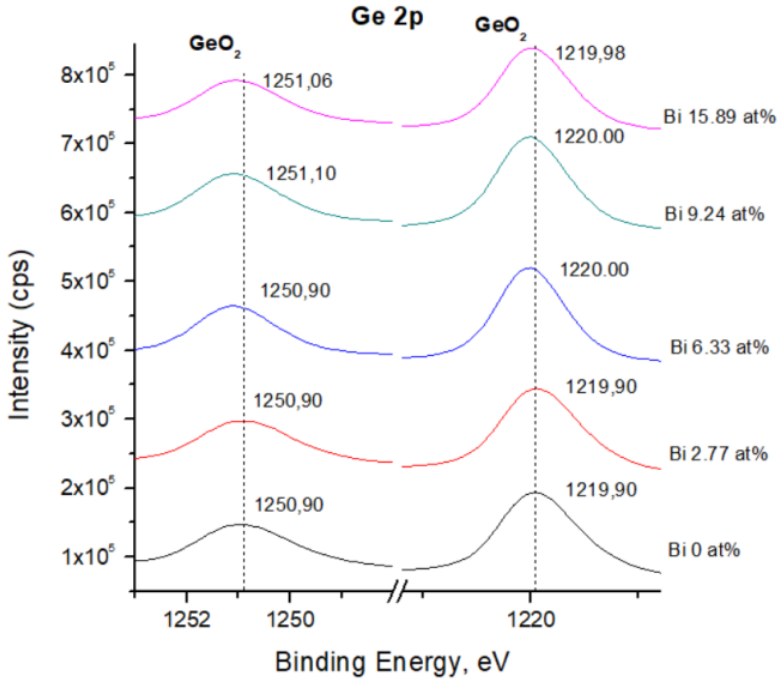
Важно отметить, что полученные результаты по химическому состоянию атомов Ge, Sb и Te в аморфных пленках $Ge_2Sb_2Te_5$, полученных методом ионно-плазменного высокочастотного распыления, хорошо коррелируют с результатми работ по получению пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ другими методами [65], а присутствие кислорода в пленках, по-видимому, является неотъемлемой особенностью всех халькогенидных полупроводников [66-69].

Таким образом, анализ спектров ВР РФЭС аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, полученных методом ионно-плазменного высокочастотного распыления в атмосфере аргона показывает, что структура пленок определяется химическими соединениями GeTe и Sb_2Te_3, а также химическими элементами Sb и Te. Кроме того, в структуре аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ присутствуют химические соединения атомов германия и сурьмы с кислородом GeO_2 и Sb_2O_3.

Отжиг пленок приводит к кристаллизации, как химических элементов, так и химических соединении, составляющих матрицу пленок c-$Ge_2Sb_2Te_5$. При кристаллизации концентрация c-GeO_2, c-GeTe и c-Te практически не меняется. При отжиге пленок в их составе наблюдаются существенное уменьшение концентрации c-Sb и увеличение концентрации c-Sb_2Te_3, а также происходит трансформация химического соединения Sb_2O_4 в Sb_2O_5 и появляется не значительная концентрация TeO_2 и TeO_3.

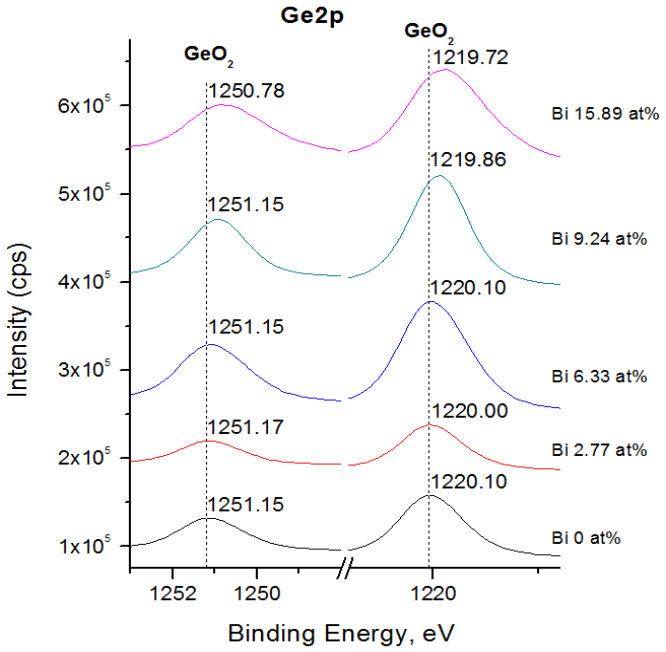
3.3.4 Аморфные и кристаллические пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>

Рассмотрим химическое состояние атомов германия в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. На рисунке 3.16 (а) показаны спектры ВР РФЭС атомов Ge2p для аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Спектр пленок характеризуется двумя пиками, которые соответствуют состояниям дублета атомов германия $Ge2p_{3/2}$ и $Ge2p_{1/2}$. В среднем энергия связи дублета для $Ge2p_{3/2}$ составляет 1220 эВ и для $Ge2p_{1/2}$ 1250 эВ. Согласно данным NIST такие энергетические положения дублета соответствуют химическому соединению атомов германия с кислородом - GeO_2. Причем изменение концентрации примеси висмута в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ в широких пределах слабо влияет на концентрацию GeO_2.



а)

Рисунок 3.16 – Спектры ВР РФЭС Ge2p для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном (а) и кристаллическом б) состояниях, лист 1



б)

Рисунок 3.16, лист 2

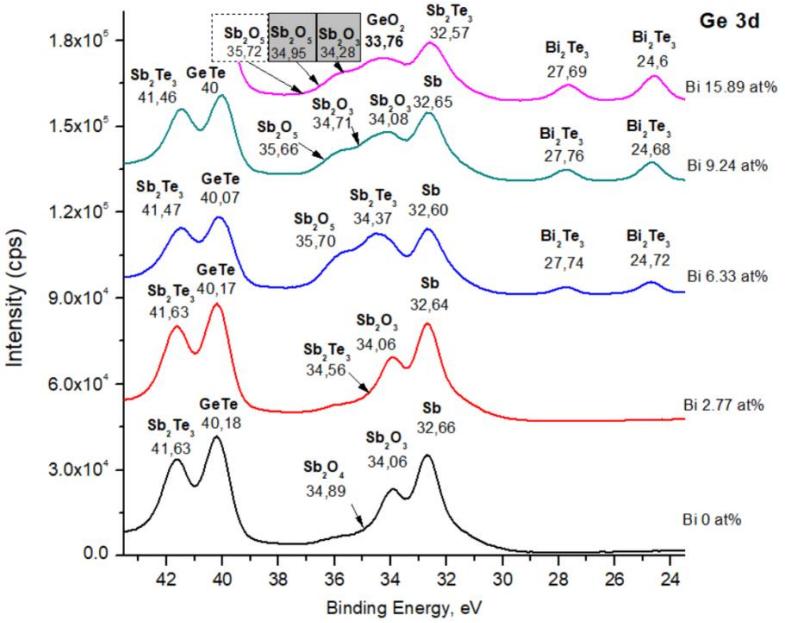
На рисунке 3.16 (б) показаны спектры ВР РФЭС атомов Ge2p для кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Спектр кристаллических пленок также, как и аморфных пленок характеризуется двумя пиками, которые соответствуют состояниям дублета атомов германия $Ge2p_{3/2}$ и $Ge2p_{1/2}$.

Из анализа спектров на рисунках 3.12 и 3.16 следует, что GeO_2 присутствует как в аморфных, так и в кристаллических пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>

На рисунке 3.17 приведены спектры ВР РФЭС Ge3d для аморфных и кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Можно видеть, что спектр ВР РФЭС пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,7 ат.%> практически идентичен спектру чистых пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$. Однако наблюдается трансформация химического соединения Sb_2O_4 (34,89 эВ) в Sb_2Te_3 (34,56 эВ). В спектрах пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$ с концентрацией висмута 6,3 ат.% появляются два новых пика с энергиями связей 24,72 эВ и 27,74 эВ, которые соответствуют образованию химического соединения атомов висмута с теллуром - Bi_2Te_3, и наблюдается рост интенсивности пика оксида сурьмы Sb_2O_5 (35,70 эВ). Дальнейшее увеличение концентрации висмута в пленках a- $Ge_2Sb_2Te_5$ до 15,9 ат.% приводит к заметному увеличению интенсивности пиков Bi_2Te_3 и уменьшению интенсивностей пиков Sb_2O_5. На основании этих результатов и с учетом данных, имеющихся в литературе [62], можно заключить, что при увеличении концентрации примеси висмута в аморфных пленках a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> от 2,7 ат.% до15,9 ат.% атомы висмута замещают атомы сурьмы.

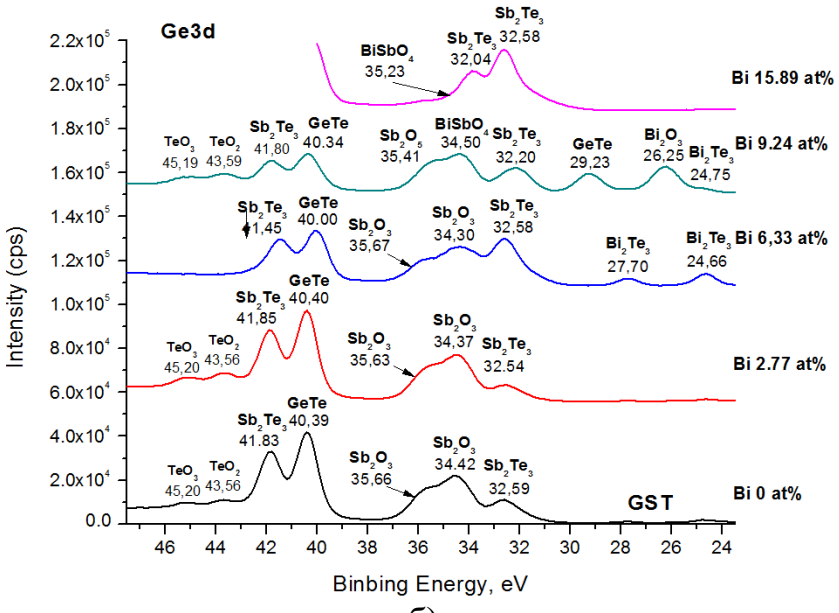
Отметим, что при увеличении концентрации примеси висмута в пленках a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> от 6,3 ат.% до 9,2ат.% происходит исчезновение химического соединения Sb_2Te_3 (34,37 эВ) и наблюдается появление нового химического

соединения оксида сурьмы Sb_2O_3 (34,08 и 34,71 эВ). При увеличении концентрации примеси висмута в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> от 9,2 ат.% до 15,9 ат.% происходит исчезновение химического элемента Sb и появление двух химических соединении GeO_2 (33,76 эВ) и Sb_2Te_3 (32,57 эВ). На основании этих результатов можно заключить, что в аморфных пленках a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при увеличении концентрации примеси висмута от 9,2 ат.% до 15,9 ат.% происходит процесс замещения атомов германия атомами сурьмы.



а)

Рисунок 3.17 – Спектр ВР РФЭС Ge3d для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном (а) и кристаллическом (б)



б)

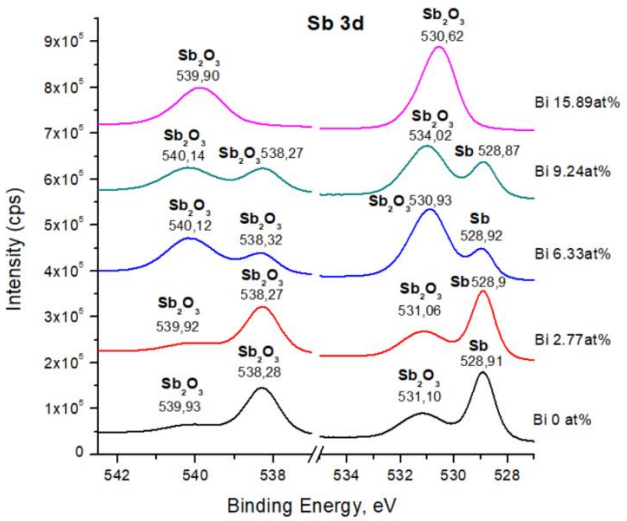
Рисунок 3.17 – Спектр ВР РФЭС Ge3d для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном (а) и кристаллическом (б) состояниях

На рисунке 3.17 (б) приведены спектры ВР РФЭС Ge3d для кристаллических пленок c-$Ge_2Sb_2Te_5$ и c-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Рассмотрим сначала изменения в спектрах кристаллических пленок c-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с увеличением концентрации висмута. Можно видеть, что спектр ВР РФЭС пленок c-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,7 ат.%> практически идентичен спектру чистых пленок c-$Ge_2Sb_2Te_5$. При концентрации примеси висмута в пленках c-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> равной 6,3 ат.% наблюдаются увеличение интенсивности пика Sb_2Te_3 (32,58 эВ), появление двух новых пиков Bi_2Te_3 (24,66 и 27,76 эВ) и исчезновение двух пиков TeO_2 (43,56 и 45,20 эВ). Дальнейшее увеличение концентрации примеси висмута до 9,2 ат.% приводит к тому, что вместо Bi_2Te_3 (27,70 эВ) появляется два новых соединения Bi_2O_3 (26,25эВ) и GeTe (29,23 эВ), Sb_2O_3 (34,30 эВ) трансформируется в $BiSbO_4$ (34,50 эВ), также Sb_2O_3 (35,67 эВ) переходит в Sb_2O_5 (35,41 эВ) и снова появляются два новых пика небольшой интенсивности TeO_2 (43,59 и 45,19 эВ). В кристаллических пленках c-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%> регистрируется два пика большой интенсивности от Sb_2Te_3 (32,58 и 34,04 эВ) и пик не значительной интенсивности от $BiSbO_4$ (35,23эВ). Из этих результатов можно заключить, что при увеличении концентрации примеси висмута в кристаллических пленках c- $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> от 2,7 ат.% до 9,2 ат.% атомы висмута также, как и в аморфных пленках, замещают атомы сурьмы. Кроме того, при увеличении концентрации от 6,3 ат.% до 9,2 ат.% наблюдается трансформация Bi_2Te_3 в Bi_2O_3 и GeTe.

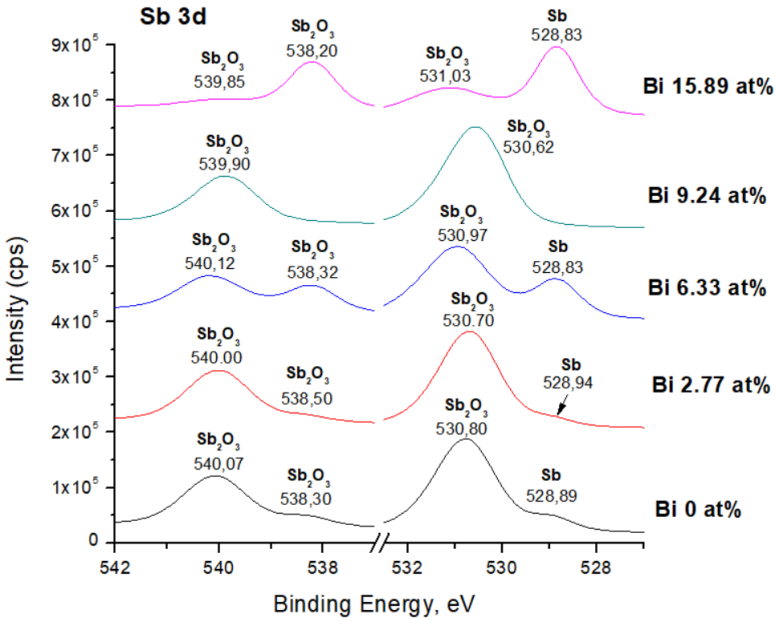
Рассмотрим изменения в спектрах пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при переходе их структуры из аморфного состояния в кристаллическое. При кристаллизации пленок a- $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,7 ат.%> происходит переход Sb (32,64 эВ) в Sb_2Te_3 (32,54 эВ) и Sb_2Te_3 (34,56 эВ) в Sb_2O_3 (35,63 эВ). В пленках a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> при их кристаллизации наблюдается такие же переходы Sb (32,60 эВ) в Sb_2Te_3 (32,58 эВ) и Sb_2Te_3 (34,37 эВ) в Sb_2O_3 (34,30 эВ) а также Sb_2O_5 (35,70 эВ) в Sb_2O_3 (35,67 эВ). Кристаллизация пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi+9,2 ат.%> приводит к трансформации Bi_2Te_3 (27,76 эВ) в Bi_2O_3 (26,25 эВ) и GeTe (29,23 эВ), а также Sb (32,65 эВ) в Sb_2Te_3 (32,20 эВ). Кроме того, происходит переход Sb_2O_3 (34,08 и 34,71 эВ) в $BiSbO_4$ (34,50 эВ). При кристаллизации аморфных пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%>, в структуре которых содержатся соединения Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, GeO_2, Sb_2O_3 и Sb_2O_5, происходит существенное изменение их фазового состава. В пленках c-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%> регистрируется только два пика большой интенсивности Sb_2Te_3 (32,58 и 34,04 эВ) и пик с малой интенсивностью $BiSbO_4$ (35,23эВ). Важно отметить, что при кристаллизации пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$ и a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при увеличении концентрации висмута до 9,2 ат.% происходит переход Sb в Sb_2Te_3.

На рисунке 3.18 приведены спектры ВР РФЭС атомов Sb3d для аморфных и кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Рассмотрим спектры ВР РФЭС атомов Sb3d для аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> (рисунок 3.18 (а)). Из рисунка следует, что спектры чистых пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с концентрацией 2,8 ат.% практически одинаковы и характеризуются четырьмя пиками разной интенсивности, которые

соответствуют Sb (528.91 эВ) и химическому соединению Sb_2O_3 (531,10; 538,28; 539,93 эВ). В пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%>, по сравнению с пленками $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,8 ат.%>, происходит перераспределение интенсивностей пиков, соответствующих Sb_2O_3, и уменьшение интенсивности пика Sb. При увеличении концентрации примеси висмута до 15,9 ат.% в спектрах наблюдаются только два пика разной интенсивности, которые соответствуют химическому соединению Sb_2O_3.



а)



б)

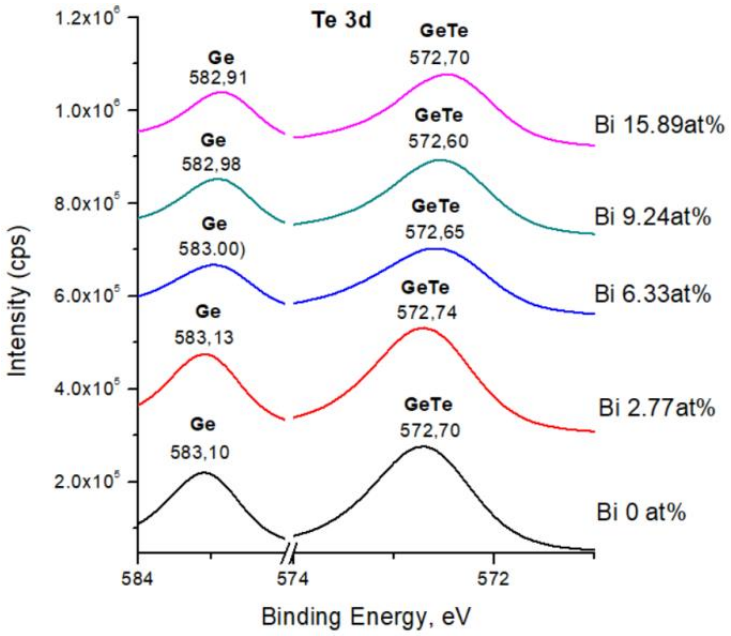
Рисунок 3.18 – Спектр ВР РФЭС Sb3d для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном (а) и кристаллическом (б) состояниях

В кристаллических пленках (рисунок 3.20 (б)) c-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> спектры чистых пленок c-$Ge_2Sb_2Te_5$ и c-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,7 ат.%> практически одинаковы. В спектре c- $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> наблюдается увеличение интенсивности пиков, соответствующих Sb (528,33 эВ) и Sb_2O_3 (538.32 эВ), и

уменьшение интенсивности пиков Sb_2O_3 (530,97 и 540,12 эВ). В пленках c-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%> регистрируются только два пика, соответствующих Sb_2O_3 (530,62 и 539,90 эВ). Дальнейшее увеличение концентрации примеси висмута до 15,9 ат.% приводит к появлению пиков Sb (528,83 эВ) и Sb_2O_3 (538,20 эВ), и к существенному уменьшению интенсивности пиков Sb_2O_3 (531,03 и 539,85 эВ).

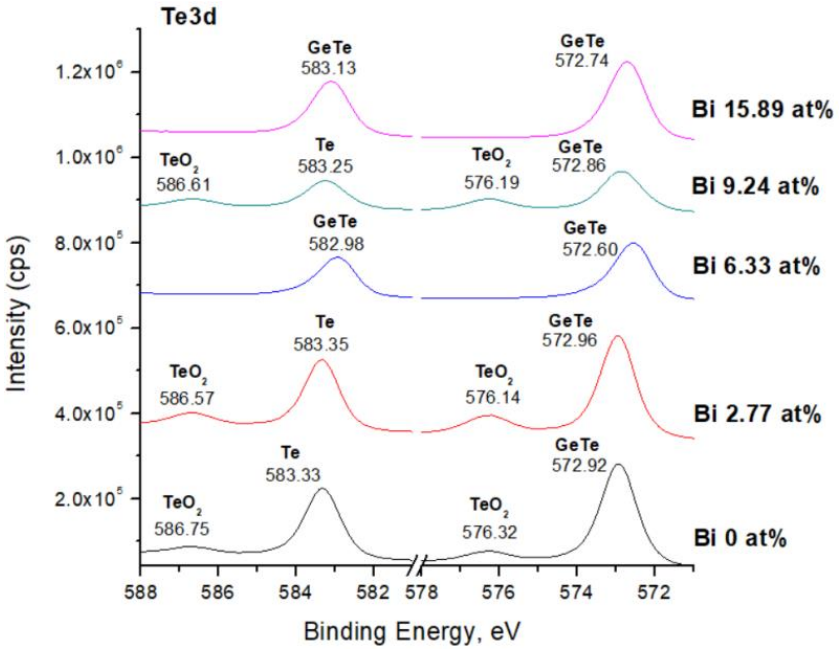
При кристаллизации аморфных пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,7 ат.%> происходит существенное уменьшение интенсивности пиков Sb (528,94 эВ) и Sb_2O_3 (538,50 эВ). При этом интенсивность пиков Sb_2O_3 (530,70 и 540,00 эВ) значительно возрастает. В спектрах пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> при кристаллизации наблюдается не значительные изменения. Кристаллизация пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%> приводит к исчезновению пиков Sb (528,87 эВ) и Sb_2O_3 (538,27 эВ). В то же время наблюдается существенное возрастание интенсивности пиков Sb_2O_3 (530,62 и 530,90 эВ). В кристаллических пленках c-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%> вместо двух пиков в аморфном состоянии регистрируется четыре пика. Два из них имеют значительную интенсивность и соответствуют Sb (528,83 эВ) и Sb_2O_3 (537,70 эВ). Два других пика характеризуются малой интенсивностью и соответствуют Sb_2O_3 (531,03 и 539,85 эВ). Анализ спектров линии Sb3d пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> показывает, что при увеличении примеси висмута и кристаллизации происходит перераспределение интенсивностей пиков Sb и Sb_2O_3.

Спектры ВР РФЭС атомов Te3d для аморфных и кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> приведены на рисунке 3.19. Спектры аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> (рисунок 3.19 (а)) характеризуются двумя отчётливыми пиками, энергетические положения которых практически не зависит от концентрации висмута в пленках.



а)

Рисунок 3.19– Спектр ВР РФЭС Te3d для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном (а) и кристаллическом (б) состояниях, лист 1



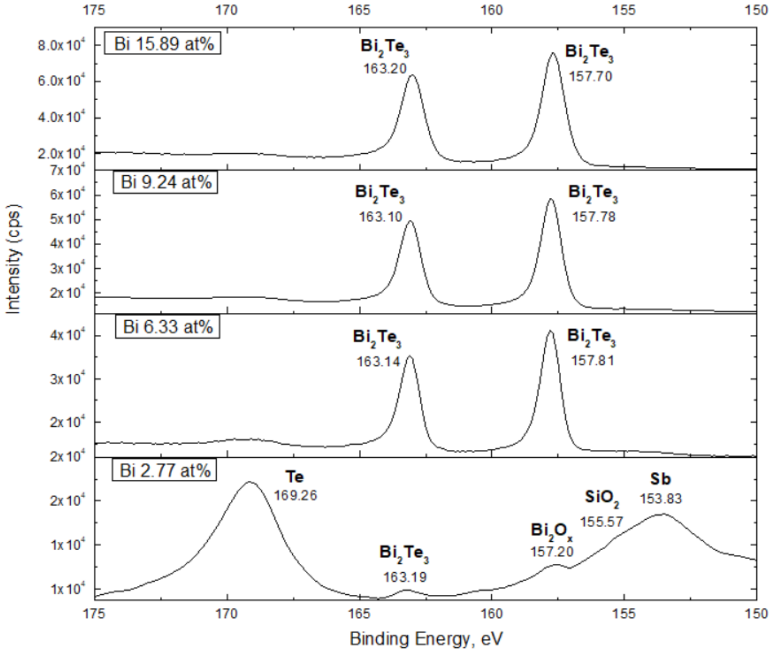
б)

Рисунок 3.19, лист 2

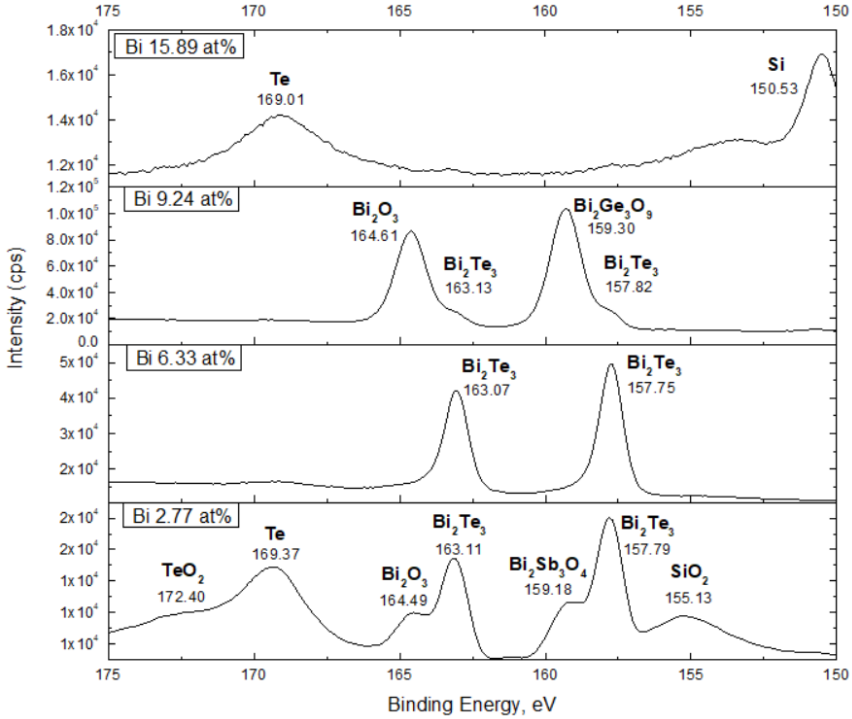
Спектры кристаллических пленок с- $Ge_2Sb_2Te_5$ и с- $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,7 ат.%> (рисунок 3.21 (б)) практически одинаковы и они коррелируют со спектром с-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%>, в котором интенсивность пиков GeTe (572,86 эВ) и Te (583,25 эВ) заметно меньше. В спектре кристаллических пленок с-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> регистрируется только два пика, соответствующие GeTe (572,60 и 582,98 эВ), и он коррелирует со спектром пленок с-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%>, в котором интенсивность этих пиков заметно выше. При кристаллизации пленок а-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,8 ат.%> и а-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%> в спектрах появляются два дополнительных пика малой интенсивности, соответствующие TeO_2. В отличие от этого, при кристаллизации пленок а-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> и а-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%> новые пики в спектрах не появляются, а интенсивность пиков GeTe не значительно возрастает.

Рассмотрим спектры ВР РФЭС атомов висмута Bi4f для аморфных и кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> (рисунок 3.20). На рисунке 3.20 (а) показаны спектры аморфных пленок а-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при разных концентрациях примеси. В спектре пленок а- $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,8ат.%> регистрируются пять пиков с существенно разной интенсивностью. Анализ спектра показывает, что эти пики соответствуют в основном химическим элементам Sb (153,83 эВ) и Te (169,26 эВ), а также окиси висмута BiO_x (155,57 эВ) и химическому соединению атомов висмута с теллуром Bi_2Te_3 (157,20 эВ и 163,19 эВ). При изменении концентрации примеси висмута от 6,3 до 15,9 ат.%. В их спектрах регистрируются только два четко выраженных пика, энергетическое положение которых практически не зависит от концентрации висмута. Из анализа спектров следует, что в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при

концентрации висмута от 6,3 до 15,9 ат.% образуется химическое соединение - Bi_2Te_3 (157,80 и 163,02 эВ), концентрация которого увеличивается с ростом концентрации висмута.



а)



б)

Рисунок 3.20 – Спектр ВР РФЭС Bi4f для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном (а) и кристаллическом (б) состояниях

На рисунке 3.20 (б) приведены спектры Bi4f кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Спектр пленок c-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,7 ат.%> имеет сложную

структуру и характеризуется шестью пиками разной интенсивности, которые соответствуют Te (172,40 эВ), Bi_2Te_3 (157,79 и 163,11 эВ), $Bi_2Sb_3O_4$ (159,18 эВ), Bi_2O_3 (164,49эВ), TeO_2 (169,37 эВ). В спектрах кристаллических пленок с- $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> наблюдаются только два пика Bi_2Te_3 (157,75 и 163,07 эВ). Спектр пленок с-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%> существенно отличается от спектра пленок с-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%>. В спектре появляются два новых пика большой интенсивности $Bi_2Ge_3O_9$ (159,30 эВ) и Bi_2O_3 (164,61 эВ), а интенсивности пиков Bi_2Te_3 существенно уменьшаются. В спектрах пленок с-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.% > регистрируется только пик Te (169,01 эВ). Отметим, что пики SiO_2 и Si в спектрах с- $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, по-видимому, связаны с сигналом от кремниевых подложек.

Выводы по разделу

Модифицирование пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ примесью Bi приводит к существенному увеличению температуры кристаллизации с 142 до 216°C. При этом T_c в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> возрастает с увеличением концентрации Bi практически по линейному закону, что открывает перспективы их использования в ячейках фазовой памяти с заданными характеристиками.

Методом КРС установлено, что свежеприготовленные пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>имеют аморфную структуру. Показано, что при воздействии лазерного излучения на пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при концентрации Bi, превышающей 2,8 ат.%, в их структуре происходит фазовый переход из аморфного состояния в стабильное кристаллическое состояние с гексагональной структурой, минуя промежуточную метастабильную кубическую фазу, характерную для немодифицированных пленок.

Методом РФЭС ВР изучено химическое состояние атомов в аморфных пленках $Ge_2Sb_2Te_5$. Показано, что структура пленок определяется химическими соединениями GeTe и Sb_2Te_3, а также химическими элементами Sb (гомополярная связь) и Te (металлическая связь). Кроме того, в структуре аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ присутствуют химические соединения атомов германия и сурьмы с кислородом GeO_2 и Sb_2O_3. Эти результаты хорошо коррелируют с литературными данными [64-69].

Отжиг пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ приводит к кристаллизации как химических элементов, так и химических соединении, составляющих матрицу пленок с-$Ge_2Sb_2Te_5$. При кристаллизации концентрация с-GeO_2, с-GeTe и с-Te практически не меняется. При отжиге пленок в их составе наблюдаются существенное уменьшение концентрации с-Sb (уменьшение связей может быть связано с образованием соединения Sb_2Te_3) и увеличение концентрации с-Sb_2Te_3, а также происходит трансформация химического соединения Sb_2O_4 в Sb_2O_5 и появляется незначительная концентрация TeO_2 и TeO_3.

Из анализа спектров ВР РФЭС аморфных пленок а-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, следует, что структура пленок при малых концентрациях висмута, до 2,8 at%, в основном определяется химическими соединениями Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, GeTe и Sb_2O_3,GeO_2 и химическими элементами Ge, Sb, Te, а также BiO_x.

При увеличении концентрации примеси висмута структура пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> характеризуется химическими соединениями Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, $GeTeGeO_2$, Sb_2O_3, Sb_2O_5 и химическими элементами Ge и Sb. При концентрации примеси висмута, равной 15,9 ат%, структура пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> содержит химические соединения Bi_2Te_3, Sb_2Te_3, GeTe, GeO_2, Sb_2O_3, Sb_2O_5 и химический элемент Ge. Важно отметить, что в структуре аморфных и кристаллических пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> не содержатся кластеры или наночастицы Bi. Также впервые установлено, что при кристаллизации аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, при концентрации висмута, равной 6,3 at%, атомы висмута образуют химическое соединение только с атомами теллура

При кристаллизации пленок a-$Ge_2Sb_2Te_5$ и a- $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> наблюдается образование новых химических соединении TeO_2, Bi_2O_3, $BiSbO_4$, $Bi_2Sb_2O_4$ и $Bi_2Ge_3O_9$ при концентрации примеси висмута от 2,8 ат.% до15,9 ат.% и в чистых пленках, кроме 6,3 ат.%.

Таким образом, при модифицировании аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ примесью висмута при всех исследуемых концентрациях (от 2,8 ат.% до15,9 ат.%) атомы висмута замещают атомы сурьмы. При увеличении концентрации примеси висмута в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> от 9,2 ат.% до15,9 ат.% висмут стимулирует процесс замещения атомов германия атомами сурьмы.

Метод ионно-плазменного высокочастотного со-распыления комбинированной мишени из $Ge_2Sb_2Te_5$ и Bi в атмосфере аргона позволяет вводить в матрицу пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ большие концентрации примеси висмута избегая кристаллизации и образования кластеров металла.

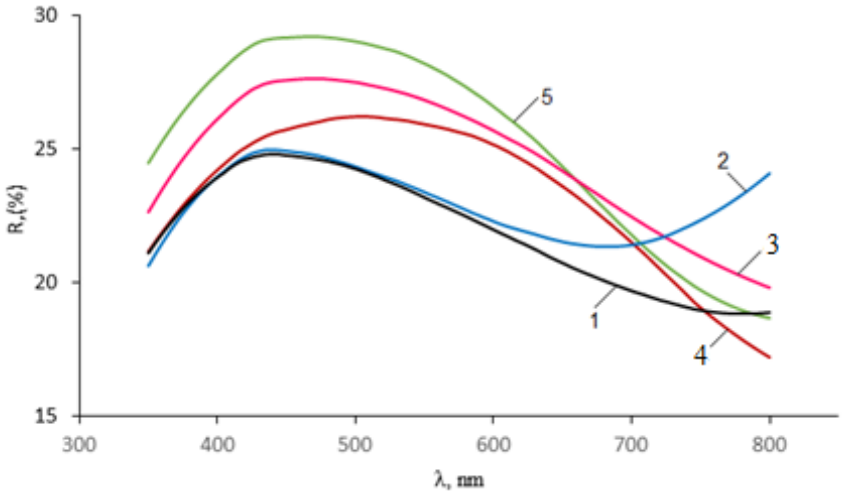
4. ЭЛЕКТРОННЫЕ СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $Ge_2Sb_2Te_5$ В АМОРФНОМ И КРИСТАЛЛИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

В данной главе приводятся результаты исследований оптических и электрических свойств пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состоянии, а также результаты изучения эффекта переключения и памяти.

4.1 Влияние примеси висмута на оптические свойства $Ge_2Sb_2Te_5$ (пропускание, отражение, оптический контраст, оптическая ширина запрещенной зоны)

Для определения влияния примеси висмута на оптический контраст пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ были исследованы спектральные зависимости коэффициентов отражения $R = f(\lambda)$ пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состоянии. Спектры отражения регистрировались на спектрофотометре Shimadzu UV2000.

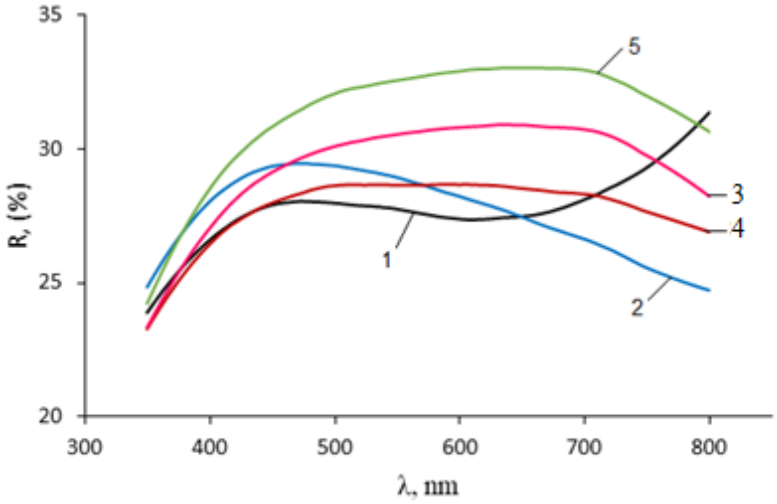
На рисунке 4.1 приведены спектральные зависимости коэффициентов отражения аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Из рисунка следует, что примесь висмута при концентрации, превышающей 2,3 at. %, заметно увеличивает отражение пленок в видимой области спектра.



концентрация Bi (ат.%): 1 – 0;. 2 –2,8; 3 – 6,3; 4 – 9,2; 5 – 15,9

Рисунок 4.1 – Спектральные зависимости коэффициентов отражения пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном состоянии

Спектральные зависимости коэффициентов отражения кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> показаны на рисунке 4.2.



концентрация Bi (ат.%): 1 – 0;. 2 –2,8; 3 – 6,3; 4 – 9,2; 5 – 15,9

Рисунок 4.2 – Спектральные зависимости коэффициентов отражения пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>в кристаллическом состоянии

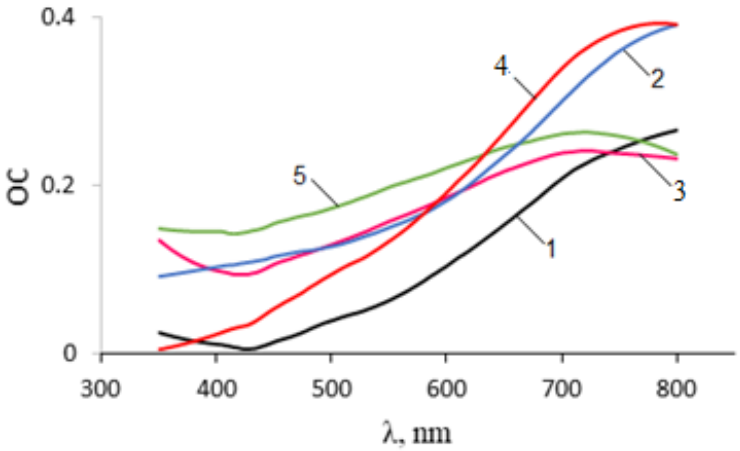
Оптический контраст (*OC*) материала с фазовой памятью определяется соотношением

$$OC = \frac{Rc - Ra}{Rc}, \qquad 4.1$$

где *Rc* и *Ra* – коэффициенты отражения материала в кристаллическом и аморфном состоянии, соответственно.

На рисунке 4.3 показана спектральные зависимости оптического контраста пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Можно видеть, что во всем диапазоне видимого света величина оптического контраста у пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> существенно больше, чем у пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ без примеси. Причем, пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с концентрацией примеси висмута, равной 6,3 ат.%, характеризуются наибольшим оптическим контрастом в спектральном диапазоне от 630 до 800 нм, а пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%> - в диапазоне от 360 до 600 нм.

Таким образом, модифицирование пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ примесью висмута приводит к значительному увеличению оптического контраста пленок $Ge_2Sb_2Te_5$.



концентрация Bi (ат.%): 1 – 0;. 2 –2,8; 3 – 6,3; 4 – 9,2; 5 – 15,9

Рисунок 4.3 – Спектральные зависимости оптического контраста у пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>

В таблице 4.1 приведен оптический контраст пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> для длины волны лазеров, которые используются при записи информации в оптических дисках: 405 нм (Blu Ray Disk), 650 нм (DVD) и 780 нм (CD disk), полученные из спектральных зависимостей ОС (рисунок 4.3).

Таблица 4.1 – Оптический контраст (%) пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> для лазерного излучения с разной длинной волны

Состав пленок	405 нм	650 нм	780 нм
$Ge_2Sb_2Te_5$	0,03	0,17	0,26
$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,8 ат.%>	0,10	0,25	0,38
$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%>	0,09	0,20	0,24
$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%>	0,06	0,25	0,40
$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%>	0,15	0,30	0,26

Исследование фазового контраста пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> показывает, что с увеличением концентрации примеси висмута увеличивается оптический контраст. Как указывалось, выше, наиболее интересными областями с точки зрения фазовой памяти являются длины волн 780 нм (CD disk) и 405 нм (Blu Ray Disk). При длине волны 780 нм наблюдается увеличение фазового контраста на ~0,12-0,14 при концентрациях висмута $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,8 ат.%> и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%>, и уменьшение на ~ 0,2 при концентрации висмута $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%>, также при концентрации висмута $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%> оптический контраст не изменяется. При длине волны 650 нм оптический контраст для немодифицированных пленок равняется 0,17, и с ростом концентрации Bi наблюдается рост оптического контраста до 0,3. При длине волны 405 нм можно видеть, что в области

исследуемых концентраций примеси висмута оптический контраст увеличивается на величину от 0,03 до 0,15.

Одним из основных фундаментальных электронных параметров полупроводниковых материалов, в том числе и материалов на основе $Ge_2Sb_2Te_5$, связанных с фазовым состоянием их структуры, являются величины их запрещенной зоны E_g и проводимость. В связи с эти были проведены исследования по определению E_g и проводимости пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состоянии.

Для определения величины запрещенной зоны тонких пленок халькогенидных полупроводников используют квадратичный закон поглощения Тауца [35, 36] $(\alpha h\upsilon)^{1/2} \sim (h\upsilon - E_g)$, где α - коэффициент поглощении, $h\upsilon$ – энергия квантов света. Спектральная зависимость коэффициента поглощения $\alpha(\lambda)$ определяется из спектральных зависимостей коэффицентов пропускания $T(\lambda)$ и отражения $R(\lambda)$ света пленок. При известных значениях толщины пленок d, $T(\lambda)$ и $R(\lambda)$ коэффициент поглощения α определяется выражением

$$\alpha(\lambda) = -(1/d)\cdot \ln\{T(\lambda)/(1-R(\lambda)^2\}. \qquad 4.2$$

Величина оптической ширины запрещенной зоны E_g определяласть из спектральных зависимостей коэффициента поглощения α в области, соотвествуещей краю полосы фундаментального поглощения, путем экстрополяции экспериментальных зависимостей $(\alpha h\upsilon)^{1/2}=f(h\upsilon)$ на ось энергий.

Аморфные пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> переводились в кристаллическое состояние в результате отжига при температуре, превышающей температуру перехода в устойчивую гексагональную кристаллическую структуру.

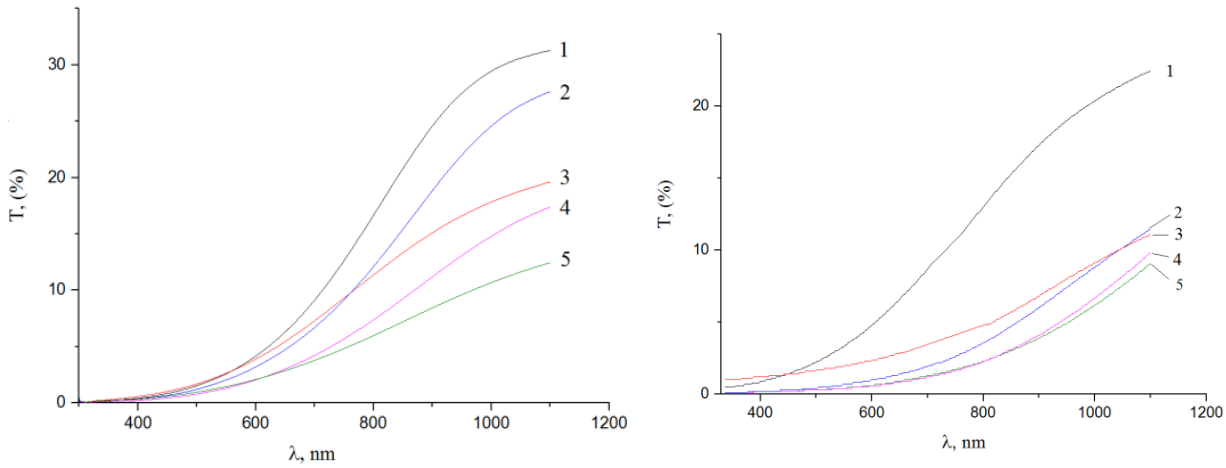
На рисунке 4.4 приведены спектры оптического пропускания пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состояниях.

Из рисунка следует, что величина пропускания пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном состоянии существенно уменьшается с ростом концентрации примеси висмута в пленках. Кроме того, пропускание пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в кристаллическом состоянии значительно меньше, чем в аморфном состоянии.

На рисунке 4.5 показан край фундаментального поглощения пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состояниях. Можно видеть, что примесь висмута в аморфных и кристаллических пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> приводит к смещению края фундаментального поглощения в область меньших энергий.

Значения оптической ширины запрещенной зоны пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном (E_{ga}) и кристаллическом (E_{gc}) состояниях показаны на рисунке 4.6 в таблице 4.2.

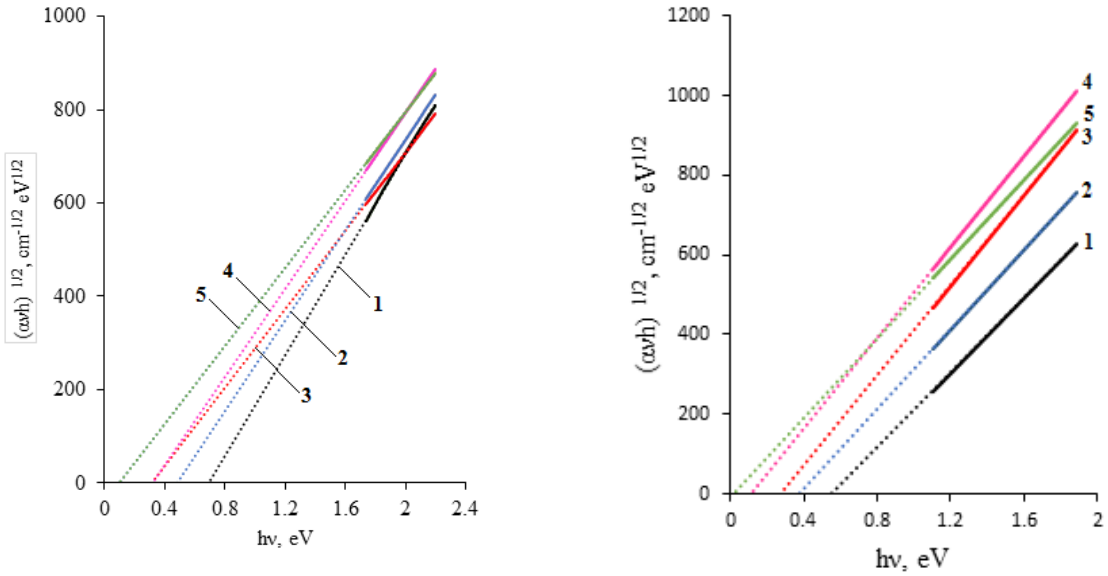
Погрешность в значениях оптической ширины запрещенной зоны определялась разбросом значений от образца к образцу составляла $\Delta E_g = \pm 0.01$ эВ.



а) б)

концентрация Bi (ат.%): 1 – 0;. 2 –2,8; 3 – 6,3; 4 – 9,2; 5 – 15,9

Рисунок 4.4 – Спектры оптического пропускания пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном (а) и кристаллическом (б) состоянии.



а) б)

концентрация Bi (ат.%): 1 – 0;. 2 –2,8; 3 – 6,3; 4 – 9,2; 5 – 15,9

Рисунок 4.5 – Край фундаментального поглощения пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном (а) и кристаллическом (б) состояниях

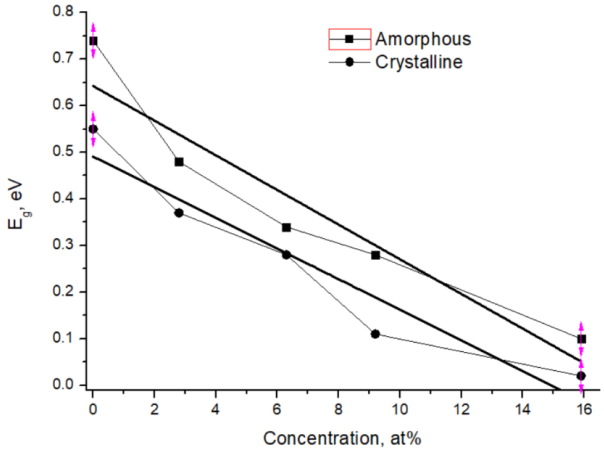


Рисунок 4.6 – Концентрационныезависимости оптической ширины запрещенной зоны аморфных и кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>

Таблица 4.2 – Значения оптической ширины запрещенной зоны пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном (E_{ga}) и кристаллическом (E_{gc}) состояниях

Концентрация Bi, ат. %	0	2,8	6,3	9,2	15,9
E_{ga}, эВ	0,74	0,48	0,34	0,28	0,10
E_{gc}, эВ	0,55	0,37	0,28	0,11	0,02

Из таблицы следует, что величина запрещенной зоны пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ без примеси в кристаллическом состоянии заметно меньше, чем в аморфном состоянии. Увеличение концентрации примеси Bi в аморфных и кристаллических пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> приводит к уменьшению их запрещенной зоны [55, стр.21].

По результатам исследования оптических свойств тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> можно увидеть, что модифицирование приводит к существенному уменьшению оптической ширины запрещенной зоны.

Установленные закономерности изменения запрещенной зоны пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> определяются особенностями их структуры в аморфном и кристаллическом состоянии [70].

4.2 Электрические свойства тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состояниях

Температурные зависимости электропроводности тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> исследовались в интервале температур от 300 до 400 *K* на постоянном токе при напряженности электрического поля 10^2 В/см в области линейности вольтамперной характеристики [72-74]. Эти измерения были проведены на установке, показанной на рисунке 3.1 в параграфе 3.1.

Экспериментальные данные обрабатывались в программной среде OriginLab 9.1, также для точного определения полупроводниковых характеристик экспериментальные кривые получены с использованием

метода наименьших квадратов. Погрешности в значениях проводимости σ и ее энергии активации E_σ определялись разбросом значений от образца к образцу и составляли, соответственно, $\Delta\sigma$ - полпорядка величины, $\Delta E_g = \pm 0.02$ эВ.

На рисунках 4.7 приведены температурные зависимости темновой проводности для аморфных и кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>.

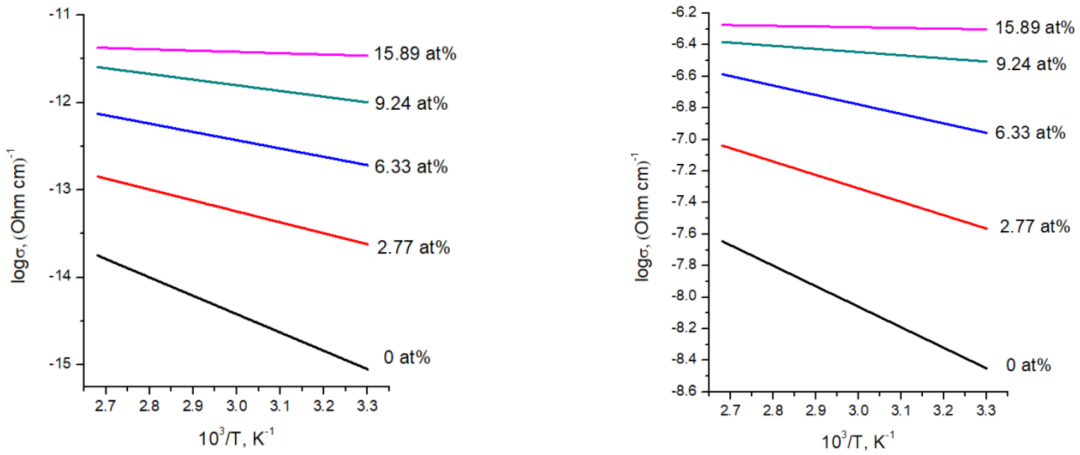


Рисунок 4.7 – Температурные зависимости проводимости аморфных (а) и кристаллических (б) пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>

Из рисунков следует, что в области исследуемых концентраций и температур все зависимостии проводимости от температуры $\sigma(T)$ хорошо подчиняются экспоненциальному закону изменения проводимости с температурой $\sigma(T)=C\cdot\exp(-E_\sigma/kT)$ с одной энергией активации для фиксированной концентрации примеси висмута в пленках [74-77].

На рисунке 4.8 показаны зависимости величины энергии активации проводимости от концентрации висмута.

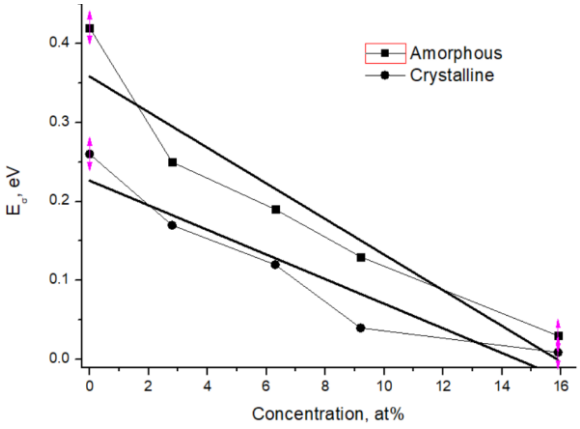


Рисунок 4.8 – Концентрационные зависимости энергии активации проводимости аморфных и кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>

В таблице 4.3 представлены значения полупроводниковых параметров чистых и модифицированных висмутом пленок $Ge_2Sb_2Te_5$.

Таблица 4.3 – Основные полупроводниковые параметры тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состояниях

Концентрация Bi, ат%	E_{ga}, эВ	E_{gc}, эВ	$\sigma_{ка}$, $(Ом·см)^{-1}$	$\sigma_{кс}$, $(Ом·см)^{-1}$	$E_{\sigma a}$, эВ	$E_{\sigma c}$, эВ	ΔE_{Fa}, эВ	ΔE_{Fc}, эВ
0	0,74	0,55	$7,6·10^{-9}$	$1,2\ 10^{-5}$	0.42	0,26	-0,05	0,02
2,8	0,48	0,37	$6,3·10^{-7}$	$5,5·10^{-4}$	0,25	0,17	-0,01	0,02
6,3	0,34	0,28	$5,2·10^{-5}$	$8,9·10^{-3}$	0,19	0,12	-0,02	0,02
9,2	0,28	0,11	$7,6·10^{-5}$	$11,1·10^{-3}$	0,13	0,04	0,01	0,02
15,9	0,1	0,02	$4,0·10^{-5}$	$13,4·10^{-1}$	0,03	0,009	0,02	0,00

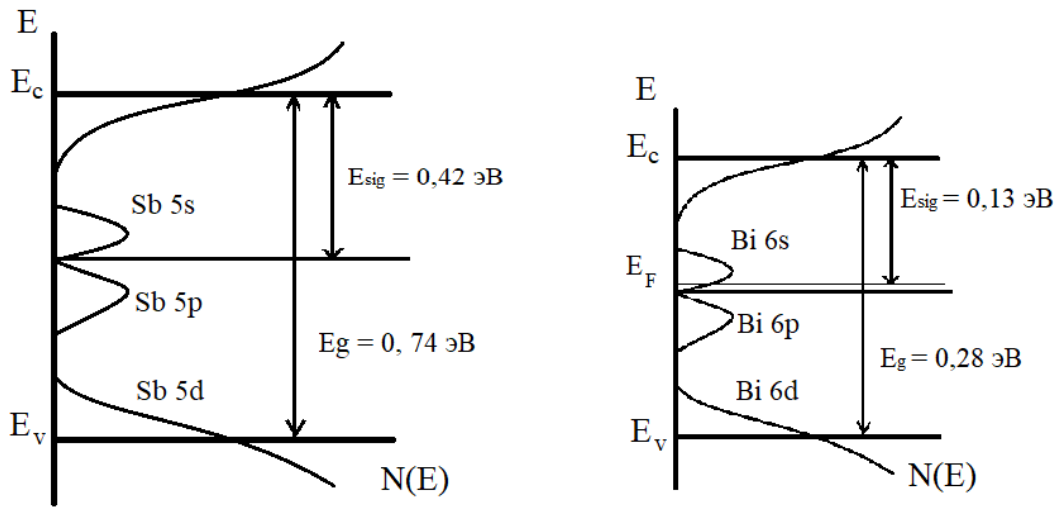
Из результатов, приведенные на рисунках 4.7 – 4.8 и в таблице 4.3 видно, что увелечение концентрации примеси висмута в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ приводит к существенному изменению полупроводниковых параметров пленок в аморфном и кристаллическом состояниях. Например, с ростом концентрации примеси висмута наблюдается рост удельной проводимости в аморфных пленках до $4,0·10^{-5}$ $(Ом·см)^{-1}$, в кристаллических пленках до $13,4\ 10^{-1}$ $(Ом·см)^{-1}$. При этом энергия активации проводимости пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> уменьшается до 0,03 эВ и до 0,009 эВ, соответственно, у аморфных и кристаллических пленок. Также наблюдается существенное уменьшение оптической запрещенной зоны аморфных и кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, соответственно, до значений 0,1 эВ и 0,02 эВ [77-81]. Уровень Ферми у пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> практически остается закрепленным в середине запрещенной зоны. Об этом свидетельствует незначительное смещените уровня Ферми относительно середины запрещенной зоны $\Delta E_F=E_g/2-E_\sigma$.

Для объяснения механизма по влиянию примеси висмута на электронные свойства пленок можно обратится к модельным представлениям, предложенным в работе [82-85]. По этим модельным представлениям часть атомов висмута при модифицировании образуют химические соединения с атомами матрицы и не являются электрически активными. Среди химических связей доминируют связи Bi с Te, так как энергия этой связи имеет минимальное значение и известно устойчивое соединение Bi_2Te_3. Поскольку химические соединения висмута с элементами матрицы пленок являются узкозонными полупроводниками, то это и приводит к уменьшению оптической ширины запрещенной зоны с увеличением концентрации примеси висмута. Так как с увеличением концентрации примеси уровень Ферми остается закрепленным примерно в середине запрещенной зоны, то за счет

уменьшение E_g происходит уменьшение энергии активации проводимости и, как следствие, увеличение проводимости.

Следует отметить, что в теоретической работе [13, стр. 7296; 86] было проведено исследование по влиянию примеси висмута на спектр электронных состояний состава $Ge_2Sb_2Te_5$ с использованием метода молекулярной динамики. Было установлено, что в чистых пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ спектр электронных состояний определяется антисвязывающими состояниями 5s, 5p и 5d- электронов атомов Sb. Причем антисвязывающие состояния Sb 5d формируют край валентной зоны, а антисвязывающие состояния Sb 5p и Sb 5s расположены в запрещенной зоне симметрично относительно ее середины и закрепляют уровень Ферми. При модифицировании состава $Ge_2Sb_2Te_5$ примесью Bi спектр электронных состояний существенно трансформируется. В этом случае край валентной зоны формируется за счет антисвязывающих электронных состояний Bi 6d, а состояния внутри зоны, симметричные относительно ее середины и удерживающие уровень Ферми, формируются антисвязывающими электронными состояниями Bi 6p и Bi 6s. При таком механизме формировании спектра электронных состояний в $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> наблюдается уменьшение ширины запрещенной зоны и переход от *p*-типа к *n*-типу проводимости, что наблюдается и в наших пленках.

Принимая во внимания результаты рассмотренной теоретической работы можно предложить модель плотности электронных состояний для пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, полученных ионно-плазменным ВЧ со-распылением (рисунок 4.9).



а) б)

Рисунок 4.9 – Спектр электронных состояний в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ (а) и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%> (б)

В пользу применимости данной модели к нашим пленком может свидетельствовать установленный нами факт смены типа проводимости с дырочного на электронный в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с концентраицей висмута, превышающей 9,2 ат.%.

4.3. Эффект переключения и памяти в тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>

Для исследования эффекта переключения образцы приготавливались в виде «сэндвич» структур. Нижним электродом служила сплошная алюминиевая пленка, нанесенная методом термического испарения на стеклянную подложку. В качестве верхнего электрода использовался точечный прижимной контакт из золота, диаметр контактной площадки которого составлял 54,4 мкм (рисунок 4.10).

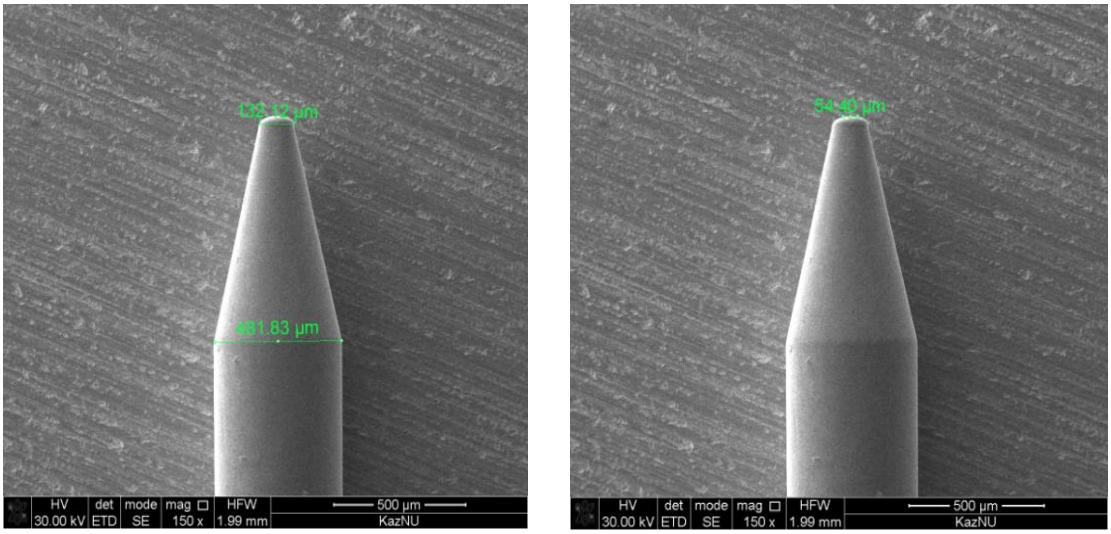


Рисунок 4.10– Микрофотографии золотого точечного контакта

Вольт-амперные характеристики пленок исследовались на установке, общий вид которой показан на рисунке 4.11.



Рисунок 4.11– Общий вид измерительной установки для регистрации ВАХ пленок

Блок-схема измерительной установки представлена на рисунке 4.12 [68].

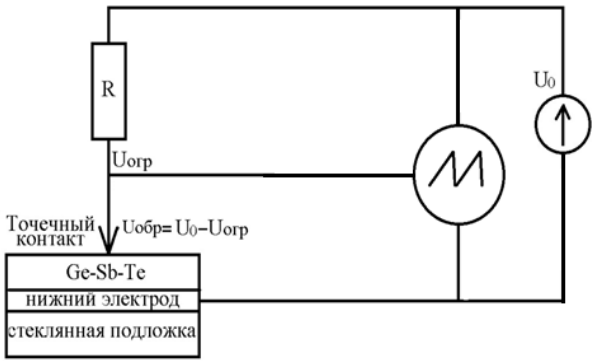


Рисунок 4.12– Блок-схема установки для исследования ВАХ пленок [68]

На образцы подавалось пилообразное напряжение с амплитудой до 10 В от генератора Актаком АНР-1011. ВАХ регистрировались осциллографом Gwinstek GDS-71062A.

На рисунках 4.13 – 4.17 показаны типичные экспериментальные ВАХ пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> с разной концентрацией примеси висмута. Можно видеть, что форма ВАХ имеет *S*-образный вид, характерный для эффекта переключения. На ВАХ наблюдается участок быстрого роста тока, происходящего за время переключения материала t_{sw} из высокоомного состояния «АВ» в проводящее низкоомного состояние «ВС» при достижении порогового напряжения U_{th}. Также на ВАХ показаны значения тока в низкоомном состоянии I_{on}, ток обратного перехода I_h, ток перехода из высокоомного состояние в низкоомное состояние I_{th} и минимальное напряжение обратного перехода U_h, при котором сохраняется проводящее состояние [87-90].

На ВАХ, приведенных на рисунках 4.13 – 4.17, можно выделить 4 характерных участка: *AB* - участок высокоомного состояния пленок $Ge_2Sb_2Te_5$; BB^I - участок эффекта переключения с образованием токопроводящего шнура; B^IC – участок, характеризующийся практически постоянным напряжением $U_{под}$ при нарастающей величине тока, зависящий от толщины; *CD* – участок, при котором сохраняется низкоомное состояние. Важно отметить, что параметр $U_{под}$ отвечает за формирования канала проводимости.

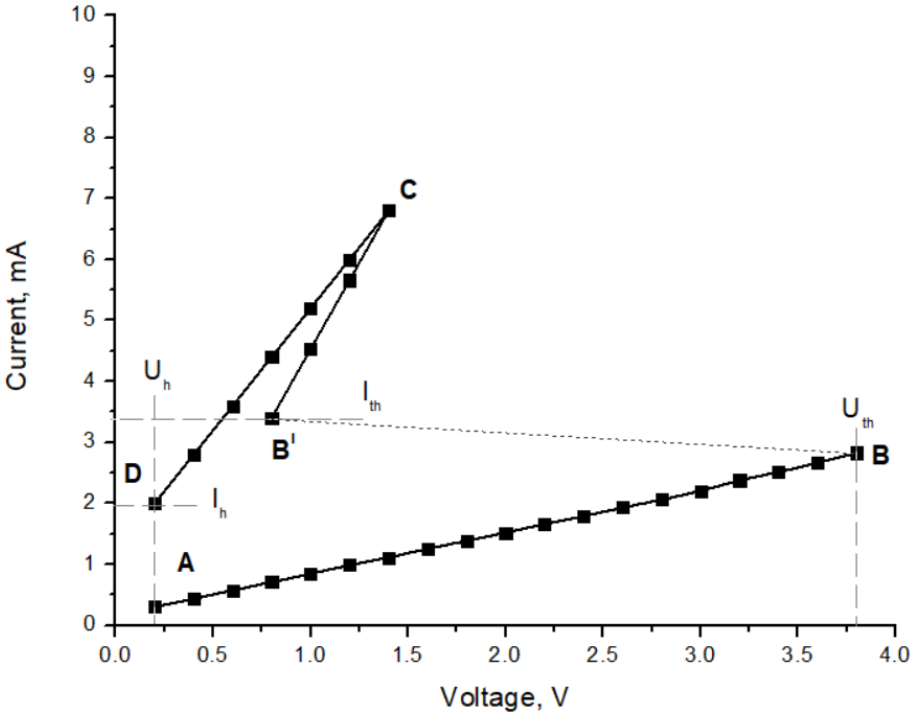


Рисунок 4.13 – ВАХ пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

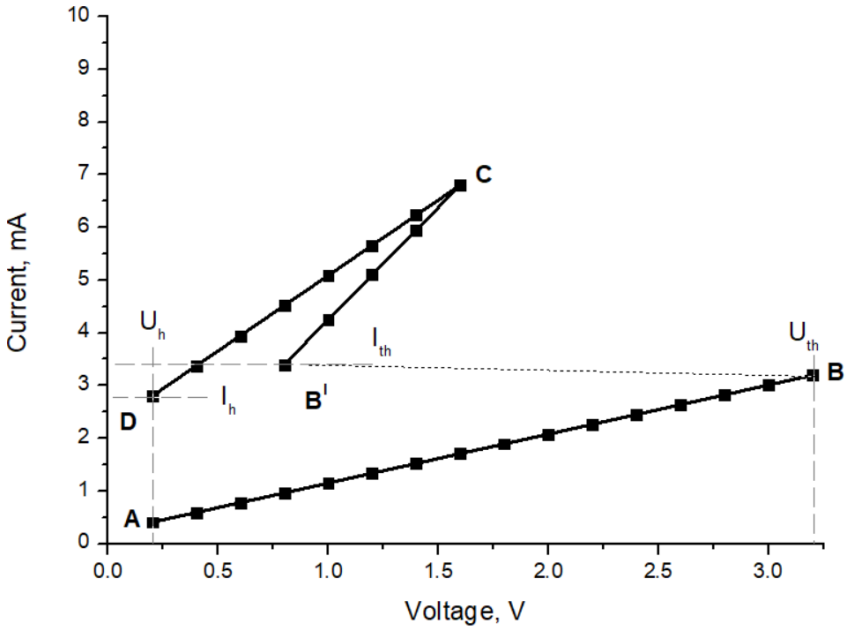


Рисунок 4.14 – ВАХ пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 2,8 ат.%>

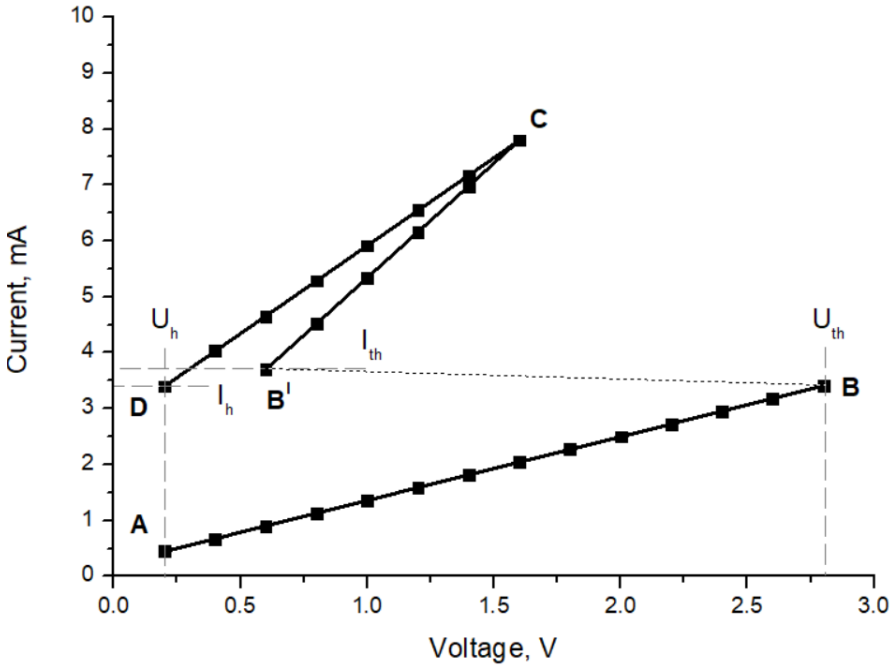


Рисунок 4.15 – ВАХ пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%>

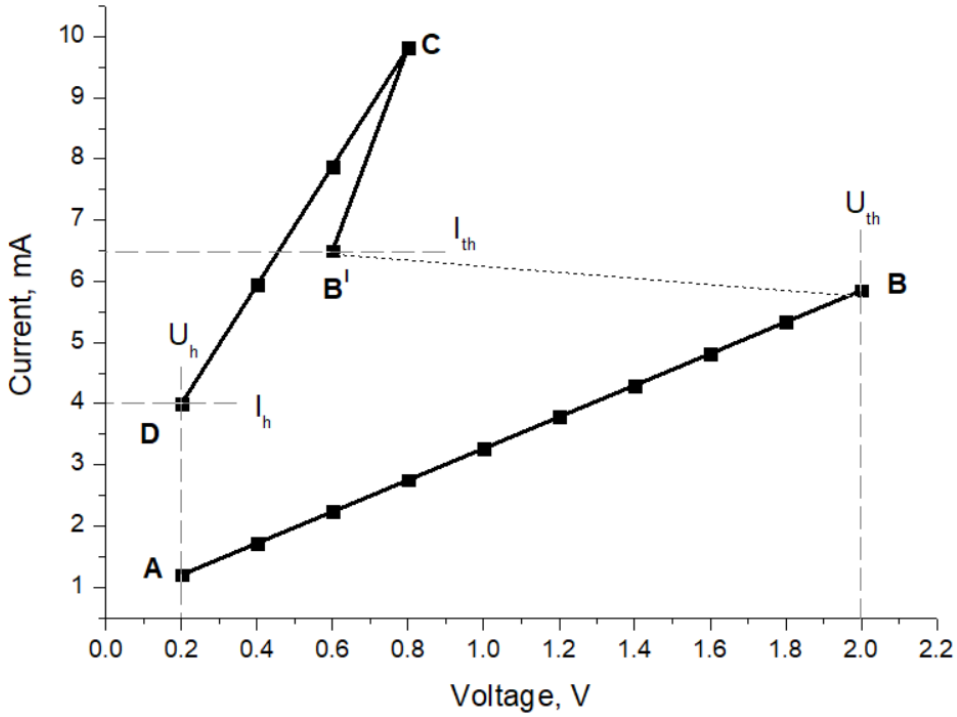


Рисунок 4.16 – ВАХ пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 9,2 ат.%>

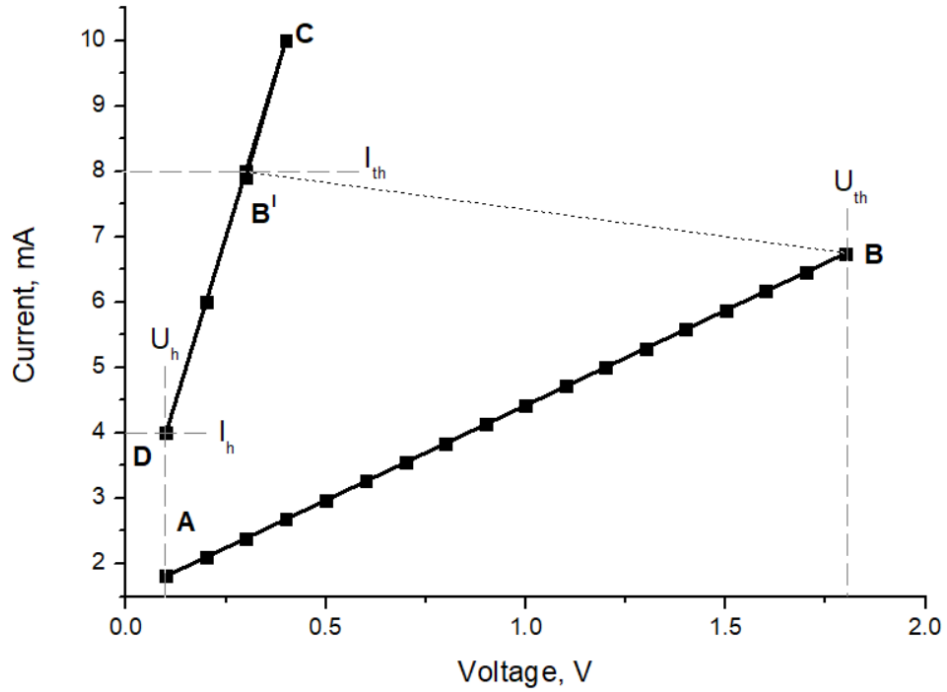


Рисунок 4.17 – ВАХ пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 15,9 ат.%>

Из ВАХ на рисунках 4.13-4.17 следует, что пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> находится в высокоомном состоянии при величине напряжения от 3,8 до 1,8 В. Параметры эффекта переключения и памяти приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Параметры эффекта переключения и памяти тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>в аморфном и кристаллическом состояниях

Состав ат.%	U_{th}, В	I_{th}, мА	P_{th}, мВт	U_h, В	I_h, мА	P_h, мВт	t_{sw}, нс
0	3,8	3,35	12,5	0,2	1,96	0,4	80
2.8	3,2	3,22	10,3	0,2	2,8	0,6	<50
6.3	**2,8**	**3,72**	**9,5**	**0,2**	**3,4**	**0,7**	**<30**
9.2	2,0	5,86	11,1	0,2	4	0,8	<30
15.9	1,8	7,97	13,5	0,1	4	0,4	<30

Из таблицы 4.4 следует, что параметры эффекта переключения и памяти в тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> определяются концентрацией модифицирующей примеси висмута. Введение примеси висмута в состав $Ge_2Sb_2Te_5$ уменьшает время переключения t_{sw} и пороговое напряжение по сравнению с пленками $Ge_2Sb_2Te_5$. Также на практике важным параметром является потребляемая мощность при записи информации P_{th}. Из таблицы 4.4 следует, что оптимальное значение переключения, то есть минимальная потребляемая мощность, соответствует концентрации висмута 6,3 ат.%. Это, по-видимому, связано с особенностями их структуры в амрфном и кристаллическом состоянии, выявленными в разделе 3.3.

Сопоставляя полученные значения параметров эффекта переключения для наших пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ с пленками, полученными термическим испарением в вакууме, для которых время переключения составляет порядка ~150 нс, можно заключить, что пленки $Ge_2Sb_2Te_5$, приготовленные методом ионно-плазменного высокочастотного распыления, имеют меньшие значения порогового напряжения переключения U_{th} и времени переключения t_{sw}. По видимому установленное улучшение параметров эффекта переключения связанно с более совершенной структурой пленок, полученных методом ионно-плазменного распыления [91-93].

Как показано в параграфе §1.9 эффект переключения в пленках ХСП, в частности, в системе Ge-Sb-Te обусловлен обратимым фазовым переходом «стекло-кристалл». Наиболее полно механизм эффекта переключения объясняется на основе электронно-тепловой модели [20, стр. 599-607, 94]. В этих работах показано, что в основе эффектов переключения и памяти в ХСП лежит многофонноная туннельная ионизация U^- минус центров, которая вместе с джоулевым разогревом является причиной S-образности вольтамперной характеристики. Структурный фазовый переход стекло-кристалл происходит в ХСП из-за джоулева тепла, возросшего благодаря проводимости, резко увеличенной из-за многофонноной туннельной термоионизации собственных дефектов структуры [51, стр. 47, 95].

В настоящее время для улучшенения эффективности работы ячеек памяти PCM проводятся исследования, направленные на уменьшение плотности управляющего тока, так как известна экспериментально установленная универсальная зависимость между плотностью тока (J_{th}) и толщиной пленки $J_{th} \sim L^{-1.4}$. Эта зависимость выполняется для большинства составов, как нелегированных, так и содержащих примеси разной химической природы (рисунок 4.18). Важно отметить, что меньшая плотность тока наблюдается при больших толщинах пленок, что ведет к увеличению порогового напряжения и времени переключения. На этом же рисунке, показаны результаты зависимости плотности тока от толщины, полученные в нашем исследовании. Можно видеть, что в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, независимо от толщины, плотность тока существенно меньше, чем наблюдается в других материалах при практически одинаковом напряжении переключения и существенно меньших временах переключения.

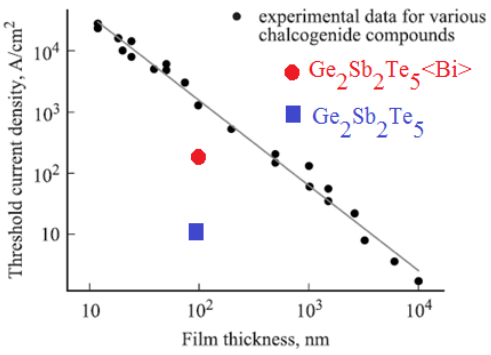


Рисунок 4.18 – Зависимость пороговой плотности тока от толщины ХСП [96]

В настоящее время общепризнанным подходом к объяснению механизма эффекта переключения в халькогенидных полупроводниках вследствие фазового перехода «стекло – кристалл» является подход, в основе которого лежит электронно-тепловой механизм шнурования тока при переключении с участием собственных заряженных центров в запрещенной зоне ХСП с отрицательной энергией корреляции (U^--центры), предложенный в работе [49, стр. 217]. В последних теоретических работах по эффекту переключения на основе электронно-тепловой модели было показано, что для увеличения эффективности работы ячеек памяти на основе ХСП необходимо, чтобы температура, достигаемая в шнуре тока при переключении, должна иметь близкие значения с температурой кристаллизации материала, при которой реализуется устойчивая гексагональная поликристаллическая фаза T_{hex}. [96, 97]. Температуру кристаллизации T_{hex}, халькогенидного полупроводника можно изменять, варьируя его состав. С другой стороны, примесная модификация ХСП с использованием метода ионно-плазменного со-распыления позволяет получать аморфные материалы с широким спектром изменения основных полупроводниковых параметров и, по-видимому, управлять температурой кристаллизации T_{hex} в широких пределах подбором соответствующей модифицирующей примеси и ее концентрации.

Для объяснения наблюдаемого в эксперименте улучшения параметров переключения в модифицированных пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> рассмотрим концентрационные зависимости проводимости пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, показанные на рисунке 4.19. Отметим, что проводимость кубической метастабильной кристаллической фазы пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ составляет ~ 1,5 Ом $^{-1}$·см $^{-1}$.

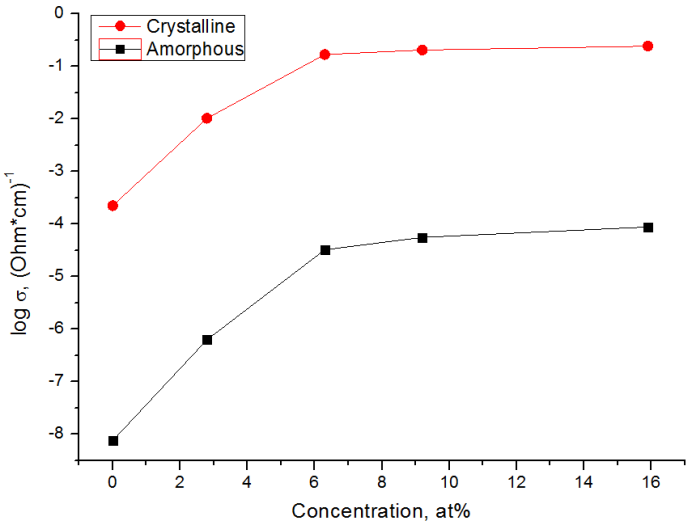


Рисунок 4.19 – Концентрационные зависимости проводимости тонких пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> в аморфном и кристаллическом состояниях

Из рисунка следует, что в модифицированных пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> происходит существенное увеличение проводимости. Это может происходить за счет увеличения проводимости матрицы в следствие образования химических связей частью примеси висмута с ее атомами [98,99]. Очевидно, что перевод такой системы с повышенной проводимостью из аморфного состояния в кристаллическое при приложения электрического импульса должен проходить за существенно меньшее время, чем перевод более высокоомной матрицы чистых пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, что и наблюдается в эксперименте [100 - 102].

Таким образом, проведенными исследованиями электронных свойств пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> установлено, что основными полупроводниковыми характеристиками и параметрами эффекта переключения можно управлять, изменяя концентрацию модифицирующей примеси.

Выводы по разделу

Исследован оптический контраст (ОС) в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Впервые выявлены оптимальные составы пленок с наибольшим значением ОС для лазерного излучения, применяемого для записи информации в оптических дисках.

Исследованы электронные свойства аморфных и кристаллических пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Показано, что в таких пленках при увеличении концентрации Bi происходит существенное уменьшение ширины запрещенной зоны, энергии активации проводимости и увеличение проводимости. Эти изменения в основных электронных параметрах пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> определяются концентрацией примеси висмута.

Развиты модельные представления, позволяющие объяснить существенное изменение полупроводниковых параметров модифицированных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$

Исследован эффект переключения и памяти в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Впервые показано, что при концентрации примеси Bi в пленках, равной 6,3 ат.%, параметры эффекта переключения и памяти имеют оптимальные значения: время переключения <30 нс, потребляемая мощность 9,5 мВт, что по-видимому определяется особенностью структуры этих пленок.

Пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> являются перспективным материалом для применения в ячейках энергонезависимой фазовой памяти.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты и выводы проведенных исследований состоят в следующем:

1. Отработана технология получения тонких пленок квазибинарного состава $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> методом ионно-плазменного высокочастотного распыления с аморфной структурой и соотношением компонент, соответствующим исходному синтезу. Контроль состава пленок и их толщины осуществлялся методом энерго-дисперсионного анализа на СЭМ Quanta 3D 200i. Показано, что максимальное отклонение компонент пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ от формульного соотношения не превышает 2,5 %. Фазовый состав свежеприготовленных пленок контролировался методом КРС. Установлено, исходные пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ и пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> даже при больших концентрациях примеси Bi (до 16 ат.%) имеют аморфную структуру.

2. Установлены температуры фазового перехода «стекло-кристалл» (T_c) у пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Выявлено, что T_c у не модифицированных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ составляет ~142°C, что значительно превышает T_c пленок, полученных термическим испарением в вакууме, у которых T_c составляет ~112°C. Модифицирование пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ примесью Bi приводит к существенному увеличению T_c до 216°C. При этом концентрационная зависимость температуры кристаллизации в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> возрастает практически по линейному закону, что открывает перспективы их использования в ячейках фазовой памяти с заданными характеристиками.

3. Методом КРС установлено, что свежеприготовленные пленки $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>имеют аморфную структуру. Показано, что при воздействии лазерного излучения на пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при концентрации Bi, превышающей 2,8 ат.%, в их структуре происходит фазовый переход из аморфного состояния в стабильное кристаллическое состояние с гексагональной структурой, минуя промежуточную метастабильную кубическую фазу, характерную для не модифицированных пленок.

4. Методом РФЭС ВР установлено, что структура пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ определяется химическими соединениями GeTe и Sb_2Te_3, а также химическими элементами Sb и Te. Кроме того, в структуре аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ присутствуют химические соединения атомов германия и сурьмы с кислородом GeO_2 и Sb_2O_3.

5. Из данных РФЭС ВР следует, что при увеличении концентрации примеси висмута от 2,7 ат.% до 15,9 ат.% в пленках a-$Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> атомы висмута замещают атомы сурьмы и в структуре пленок не содержатся кластеры или наночастицы Bi.

6. Методом РФЭС ВР впервые установлено, что при кристаллизации аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>, при концентрации висмута, равной 6,3 ат.%, атомы висмута образуют химическое соединение только с атомами теллура

7. Установлено существенное увеличение оптического контраста (ОС) в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Впервые выявлены оптимальные составы пленок с наибольшим значением ОС для лазерного излучения, применяемого для записи информации в оптических дисках. Для длины волны лазера 405 нм оптимальной концентрацией висмута является 2,8 ат.% 6,3 ат.% и 15,9 ат.%. При длине волны 650 нм с ростом концентрации висмута наблюдается равномерный рост оптического контраста до 0,30 и при длине волны 780 нм оптимальными концентрациями висмута является 2,8 ат.%, 9,2 ат.% и 15,9 ат.%.

8. Показано, что в аморфных и кристаллических пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при увеличении концентрации Bi происходит существенное уменьшение ширины запрещенной зоны, энергии активации проводимости и увеличение проводимости. Эти изменения в основных электронных параметрах пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> определяются концентрацией примеси висмута.

9. Исследован эффект переключения и памяти в пленках $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi>. Впервые показано, что при концентрации примеси Bi в пленках, равной 6,3 ат.%, параметры эффекта переключения и памяти имеют оптимальные значения: время переключения <30 нс, потребляемая мощность 9,5 мВт, что по-видимому определяется особенностью структуры этих пленок. Пленки $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi 6,3 ат.%> являются перспективным материалом для применения в ячейках энергонезависимой фазовой памяти.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1 Минаев В.С.Неупорядоченные полупроводники /под ред. А.А. Айвазова. – М.: Выс. Шк., 1995. – 352 с.

2 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю. К проблеме управления электронными свойствами некристаллических полупроводников //Вестник КазНУ. Серия физическая. – 2004. – № 2 (17). – С.5 - 24.

3 Бродски М. Аморфные полупроводники /под ред. М. Бродски. –пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 320 с.

4 Ovshinsky S.R. Chemical modification of amorphous chalcogenide. //In: Proc. 7th Internat, Conf. on «Amorph. and liquid semiconductors». – Edinburgh: 1977. – P. 519 - 523.

5 Sherchenkov A., Kozyukhin S., Babich A., LazarenkoP. Thermal properties of phase change material $Ge_2Sb_2Te_5$ doped with Bi //J. Non-Cryst.Solids. – 2013. – Vol.26. – P. 377.

6 KellyA., GrovesG.W., KiddP. Crystallography and Crystal Defects / Kelly A. Edited. – Chichester: Willey, 2000. – 470 p.

7 Matsunaga T., Kojima R., Yamada N., Kifune K., Kubota Yo., Tabata Yo., Takata M. Inorg.Induced Disordering of $Ge_2Sb_2Te_5$//Chem. – 2006. – Vol.45, №5. – P.2235 - 2241.

8 Wuttig M., Lusebrink D., Wamwangi D., Wełnic W., Gilleßen M., Dronskowski R. The role of vacancies and local distortions in the design of new phase-change materials // Nature Materials. – 2007. – Vol.6. – P.122 – 128.

9 Kolobov A.V., Fons P., Tominaga J., Ovshinsky S. R. Vacancy-mediated three-center four-electron bonds in GeTe-Sb_2Te_3 phase-change memory alloys//Phys.Rev.– 2013. – Vol.87 (B). – P.1 – 9.

10 Park T.J., Choi S.Y., Kang M.J. Phase-change control of ferromagnetism in GeTe-based phase change magnetic thin-films//Thin Solid Films. – 2007. – Vol.515. – P.5049 – 5055.

11 Wang K., Wamwangi D., Ziegler S., Steimer C., Wuttig M. Influence of Bi doping upon the phase change characteristics of $Ge_2Sb_2Te_5$ //J.Appl.Phys. – 2004.– Vol.96. – P.5557 – 5562.

12 Noboru T., Yoshitaka Y., Tsutomu., Masami T. Electrical and optical properties of n-type semiconducting chalcogenide glasses in the system Ge-Bi-Se //Appl.Phys. Lett. – 1980. – Vol.51. – P.1048 – 1053.

13 Skelton J. M., Pallipurath A. R., Lee T.H., ElliottS. R. Atomistic Origin of the Enhanced Crystallization Speed and n-Type Conductivity in Bi-doped Ge-Sb-Te Phase-Change Materials//Advanced Functional Materials. – 2014. – Vol.24. – P.7291 – 7300.

14 Almasov N.Zh., Prikhodko O.Yu., TsendinK.D. Sign universion of impurity conduction of As_2Se_3: Bi vitreuos films made by two different methods //Semiconductors. – 2012. – Vol.46, №10. – P.1319 – 1321.

15 Коломиец Б.Т., Горюнова Н.А. Свойства и структура тройных полупроводниковых систем //ЖТФ. – 1955. – Т. 25, №6. – С.984 – 994.

16 Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А. Вольтамперная характеристика точечного контакта со стеклообразным полупроводником //Радиотехника и электроника. – 1963. – Т.8. – С.2097 – 2098.

17 OvshinskyS.R. Reversible Electrical Switching Phenomenain Disordered Structures //Phys.Rev. Lett. – 1968. – V.21, №20. – P.1450.

18 Коломиец Б.Т., Назарова Т.Ф. О роли примеси в проводимости стеклообразного As_2SeTe_2 //ФТТ. – 1960. – Т.2. – С.174 – 176.

19 Mott N.F. Conduction in non-crystalline materials. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence band //Phil.Mag.– 1969. – Vol.19, № 160. – P.835 – 852.

20 БогословскийН.А., ЦэндинК.Д. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках //ФТП. – 2012. Т.46, № 5. – С.577 – 607.

21 Коломиец Б.Т., Лебедев Э.А., Рогачев Н.А. Влияние примесей на электрические и оптические свойства стеклообразного селенида мышьяка //ФТП. – 1974. – Т.8, №3. – С. 545 – 549.

22 Yamada N. High Speed Overwritable Phase Change Optical Disk Material //Jpn.J.Appl.Phys.Suppl. – 1987. – Vol.26, №4. – P.61 – 66.

23 Analysis of world memory market. http://www.marketsandmarkets.com. 12.01.2015.

24 Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах. – Изд.Т.1. – М.: Мир, 1982. – С. 231.

25 Tamura K., Hosokawa S., Inui M., Yao M., Endo H., Hoshino H. EXAFS measurements for liquid As_2Se_3 at high temperatures and pressures //Journal of Non-Crystalline Solids. – 1992. – Vol.150. – P.351 – 355.

26 Abdulhalim I., Beserman R. Raman scattering study of laser induced structural transformations in glassy As_2Se_3//Solid State Communications. – 1987. – Vol.64, № 6. – P.951 – 955.

27 Вайполин А.А., Порай-Кошиц Е.А. Стеклообразное и кристаллическое состояние в системеAs_2Se_3-As_2Te_3 //ФТТ. – 1963. – Т.5, № 1. – С.256 – 262.

28 Loudon R. Theory of the resonance Raman effect in crystals //J.Phys. – 1965. –Vol.26**.** – P.677.

29 Arsenic triselenide 3d modeling. http://www.snipview.com/q/Arsenic_triselenide 05.07.2008.

30 Krbal M.G., Kolobov A.V., Fons P., Tominaga J., Elliott S.R., Hegedus J., Urugat. Intrinsic complexity of the melt-quenched amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ memory alloy//Phys.Rev.B. – 2011. – Vol.83. – P.203.

31 Kolobov A. V., Fons P., Tominaga J. Why Phase Change Media are Fast and Stable: A New Approach to an Old Problem //Jpn.J.Appl.Phys. – 2005. – Vol.44, № 5. – P.3345 - 3349.

32 Kolobov A.V., Taminga J., Fons P., Urugat. Local structure of crystallized GeTe films //Appl.Phys. Lett. – 2003. – Vol.82. – P. 382.

33 Shportko D., Kremers S., Woda M. Resonant bonding in crystalline phase-change materials //Nature Materials. – 2008. – Vol. 7. – P.653.

34 Cohen K.H., Fritzsche H., Ovshinsky S.R. Simple band model for amorphous semiconducting alloys //Phys.Rev. Lett. – 1969. – Vol.22. – P.1065 – 1068.

35 Adler D., Henish H.D., Mott N.F. The mechanism of threshold switching in amorphous alloys //Rev.Mod.Phys. – 1978. – Vol.50, № 2. – P.209 – 220.

36 Mott N.F. Electrons in disordered structures //Adv.Phys. – 1967. – Vol.16. – P.49 – 144.

37 Mott N.F. Conduction in non-crystalline materials. Localized states in a pseudogap and near extremities of conduction and valence band //Phil.Mag. – 1969. – Vol.19, № 160. – P.835-852.

38 Davis E.A., Mott N.F. Conduction in non-crystalline systems. Conductivity, optical absorbtion and photoconductivity in amorphous semiconductors //Phil.Mag. – 1970. – Vol.22, №17. – P.903-922.

39 Marshall J.M., Owen A.E. Field-effect measurements in disordered $As_{30}Te_{48}Si_{12}Ge_{10}$ and As_2Te_3 //Phil.Mag.–1976. – Vol.33, № 3. –P.457-474.

40 ГубановА.И. Квантово-электронная теория аморфных полупроводников. - М.-Л.: Издат-во АНСССР, 1963. – 250 с.

41 Kato T., Tanaka. K. Electronic properties of amorphous and crystalline $Ge_2Sb_2Te_5$ films //Jpn.J.Appl.Phys.–2005. – Vol.44. –P.7340.

42 Prikhodko O.Yu., Almasov N.Zh., Dyusembaev S.A., Korobova N.E., Turmanova K.D., Tsendin K.D. Photo-structural Transformation in Amorphous Chalcogenide Glassy Semiconductor Films//Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2010. – Vol.12, №3-4. –P.279-283.

43 Prikhodko O.Yu., Almasov N.Zh., Dyusembaev S.A., Korobova N.E., Turmanova K.D., Tsendin K.D. Photoelectric Properties in Amorphous Chalcogenide Glassy Semiconductor $As_{40}Se_{30}S_{30}$ Films //Eurasian Chemico-Technological Journal. – 2010. – Vol.12, №3-4. – P.285-290

44 Kuznetsov S.L., MikhailovM.D., PecheritsynI.M., TurkinaE.Y. Structural chemical processes at the synthesis of chalcogenide glasses//J.Non-Cryst.Solids. – 1996. – Vol.213. –P.68-71.

45 Приходько О.Ю., Дюсембаев С.А., Турманова К.Н., Алмасов Н.Ж., Цэндин К.Д. Эффекты Переключения и Памяти в Частично Кристаллизованных Аморфных Пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ //Межд. Науч. Конф., посв. 75-ю академика Абдильдина М. М. «Актуальные Проблемы Современной Физики». – Алматы: 2013. – С.132.

46 Wong P., RaouxS., KimS., LiangJ., ReifenbergJ.P., RajendranB., AsheghiM., GoodsonK.E. Phase Change Memory//Proceedings of the IEEE.– 2010.– Vol.98, №12. – P.2021-2027.

47 Anderson P. W. Model for the Electronic Structure of Amorphous Semiconductors //Phys.Rev. Lett. – 1975. – Vol.34, №15. – P.953.

48 Айвазов А.А., Будагян Б.Г., Вихров С.П., Попов А.И. Неупорядоченные полупроводники: учебное пособие / – М.: МЭИ, 1995. – 352 с.

49 Цэндин К.Д. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / – СПб.: Наука, 1996. – 485 с.

50 Богословский А., Цэндин К.Д. Динамика оптической записи информации на тонких слоях халькогенидных стеклообразных полупроводников //Письма ЖЭТФ. – 1992. – Т.55. – С.635.

51 Разработка фундаментальных физических подходов для получения наноразмерных ячеек памяти с новыми свойствами для записи информации на основе модифицированных халькогенидных стеклообразных полупроводников: отчет по НИР (заключительный) /НИИЭТФ КазНУ им. аль-Фараби: рук. Приходько О.Ю.; испол. Цэндин К.Д., Дюсембаев С.А. и остальные – Алматы. 2014. – 73 с. №ГР 0112РК02877. – Инв. №0214РК02787

52 Богословский Н.А. Электронно-тепловая модель эффектов переключения и памяти, основанная на многофононной туннельной ионизации u- минус центров в халькогенидных стеклообразных полупроводниках: дис. канд. ф.-м.н. :01.04.10. – Физ-тех. Инст.А.Ф. Иоффе РАН, 2013. – 112 с. – Инв. № 472571.

53 Богословский Н.А., Цэндин К.Д. Нелинейность вольтамперных характеристик халькогенидных стеклообразных полупроводников, обусловленная многофононной туннельной ионизацией U- минус центров //Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т.43, №10. – С.1378-1382.

54 Bogoslovskij N.A., Tsendin K.D. Electronic–thermal switching and memory in chalcogenide glassy semiconductors //Journal of Non-Crystalline Solids. – 2011. – Vol.357. – P.992-995.

55 Фундаментальные физические основы управления эффектом электрической памяти в наноразмерных халькогенидных полупроводниках: отчет по НИР (промежуточный) /НИИЭТФ КазНУ им. аль-Фараби: рук. Приходько О.Ю.; испол. Цэндин К.Д., Дюсембаев С.А., Толепов Ж.К. и остальные – Алматы. 2017. – 49 с. № ГР 0215РК01347. – Инв. №0215РК01347

56 Kozyukhin S., Veres M., Nguyen H. P., Ingramd A., Kudoyarova V. Structural changes in doped $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films studied by Raman spectroscopy //Physics Procedia. – 2013. – Vol.44. – P.82-90.

57 Jackson K., Briley A., Grossman S. Raman-active modes of a-GeSe2 and a-GeS2: A first-principles study //Phys.Rev. B: Condens.Matter. – 1999. – Vol.60. – P.22.

58 ShaliniA., LiuY., KatmisF., BraunW., SrivastavaG. P., HickenR. J. Coherent phonon modes of crystalline and amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films: A fingerprint of structure and bonding //J.Appl.Phys. – 2015. – Vol.117. – P.025306.

59 Dyussembayev S.A., Almasov N.Zh., Yang Ruifeng, Prikhodko O.Yu., Tolepov Zh.K., Maksimova S.Ya., Sazonov A.Yu., Bazarkulova A.E., Turmanova K.N. Peculiarities of the structure of bismuth modified $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films obtained by ion plasma high frequency sputtering //ВестникКазНТУ. – 2015. – Т.108, №2. – P.409-413.

60 Tominaga J., Shima T., Fons P., Simpson R., Kuwahara M., Kolobov A. What is the Origin of Activation Energy in Phase-Change Film? // Japanese Journal of Applied Physics. – 2009. – Vol.48. – P.03A05.

61 Nemec P., Moreac A., NazabalV., PavlistaM., Prikryl J., Frumar M. Ge–Sb–Te thin films deposited by pulsed laser: An ellipsometry and Raman scattering spectroscopy study //J.Appl.Phys. – 2009. – Vol.106. – P.103.

62 NIST: National Institute of Standards and Technology// www.nist.gov.

63 Jolm F. Moulder. Handbook of X-Ray Photoelectron spectroscopy // Perkin-Elmer Corporation. Phys. Electronics. Div. – P.262.

64 Zakery A., Elliott S.R. Optical Nonlinearities in Chalcogenide Glasses and their Applications /Ed.W.T.Rhodes. – Ger.: Springer, 2007. – 209 p.

65 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.

66 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.

67 Dyussembayev S.A., Prikhodko O.Yu., Almasov N.Zh., Tolepov Zh.K., Guseinov N.R., Korobova N.E. Structure and electronic properties of nanoscaled $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films obtained by ion plasma sputtering //ВестникКазНТУ. – 2015. – Т.111, №5. – P.181-187.

68 Prikhodko O.Yu., Almasov N.Zh., Dyusembaev S.A., Maksimova S. Ya., Ushanov V.Zh., Kozyukhin S.A. Modification of Stucture and Electronic Properties of Amorphous $As_{40}Se_{30}S_{30}$ Films //The 25th International Conference on «Amorphous and Nanocrystalline Semiconductors». – Toronto, Canada: 2013. – P. 44.

69 Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах: пер. с англ. – Изд.Т.2. – М.: Мир, 1982. – 560 с.

70 Фефелов А., Казакова Л.П., Козюхин С.А., Цэндин К.Д., Арсова Д. Выбор измерительной цепи для исследования эффектов переключения и памяти в полупроводниках системы Ge-Sb-Te // Труды меж. Симпозиума. «Фазовые переходы, упорядоченное состояние и новые материалы». – С.Петербург, Россия, 2013. – С .222-225.

71 Korobova N.E., Mikhaylova S.L., Prikhodko O.Yu., Dyusembaev S.A., Ushanov V.Zh., Tsendin K.D. Thermal properties and stability of amorphous metal doped $Ge_2Sb_2Te_5$ Films // «19th-International Symposium on Non-Oxideand New Optical Glasses-ISNOG 2014». – Jeju, Korea: 2014. – P. 239.

72 Дюсембаев С.А., Толепов Ж.К., Гусейнов Н.Р., Приходько О.Ю., Алмасов Н.Ж., Максимова С.Я., Алпысбаева Б.Е., Кунафина Д.Т. Иследования свойств поверхности пленок $Ge_2Sb_2Te_5$ <Bi> методом атомно-силовой микроскопии // Сборник трудов VIII Международной научной конференции «Современные достижения физики и физическое образование». – Алматы: 2013. – С. 196.

73 Saxena N., Kumar P., Kabiraj D., Kanjilal D. Opto-structural studies of well-dispersed silicon nano-crystals grown by atom beam sputtering //NanoscaleResearchLetters. – 2012. – Vol.7. – P.547.

74 RichterW., Koi-IlerH., BeckerC. R. Raman and Far-Infrared Investigation of Phonons in the Rhombohedra1 V_2-VI_3 Compounds Bi_2Te_3, Bi_2Se_3, Sb_2Te_2 and $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ (0 < x < l), $(Bi_{1-y}Sb_y)_2Te_3$ (0 < y < 1) //Phys.Stat.Sol.(B). – 1977. – Vol.6, №1. – P.619.

75 Shahil K.M., Hossain M.Z., Goyal V., Balandin A.A. Micro-Raman Spectroscopy of Mechanically Exfoliated Few-Quintuple Layers of Bi (2) Te (3), Bi (2) Se (3) and Sb (2) Te (3) //MaterialsJ.Appl.Phys. – 2012. – Vol.111. – P.054305.

76 Kolobov A., Fons P., Tominaga J., Ankudinov A., Yannopoulos S., Andrikopoulos K. Crystallization-induced short-range order changes in amorphous GeTe //J.Phys.: Condens.Matter. – 2004. – Vol.16. – P.5103–5108.

77 Dyussembayev S.A., Prikhodko O. Yu, TsendinK.D., Timoshenkov S.P., KorobovaN.E. Enhanced stability of Bi-doped $Ge_2Sb_2Te_5$ amorphous films // Proced.of the VIII Inter. Conf. «Photonic Fiber and Crystal Devices: Advances in Materials and Innovations in Device Applications». – San Diego, United States, 2014. – Dol:10.1117/12.2059257.

78 Дюсембаев С.А., Алмасов Н.Ж., Yang Ruifeng, Приходько О.Ю., Толепов Ж.К., Максимова С.Я., Сазонов А.Ю., Кунафина Д.Т., Турманова К. Структура и электронные свойства модифицированных висмутом пленок $Ge_2Sb_2Te_5$// Сборник трудов «IX Международной научной посвященной 90-летию академика Е.А. Букетова». – Караганда, 2015. – С. 166-170.

79 Andrikopoulos K. S., Yannopoulos S. N., Kolobov A. V. Raman scattering study of the a-GeTe structure and possible mechanism for the amorphous to crystal transition //J.Phys.: Condens.Matter. –2006. – Vol.18. – P.965.

80 Richter W., Koi-Iler H., Becker C.R. Raman and Far-Infrared Investigation of Phonons in the Rhombohedra1 V_2-VI_3 Compounds Bi_2Te_3, Bi_2Se_3, Sb_2Te_2 and $Bi_2(Te_{1-x}Se_x)_3$ (0 < x < l), $(Bi_{1-y}Sb_y)_2Te_3$ (0 < y < 1) //Phys.Stat.Sol.(B). – 1977. – Vol.6, № 1. – P.619.

81 Prikhodko O.Yu., Almasov N.Zh., Dyusembaev S. A., Maksimova S. Ya. Ushanov V. Zh., Kozyukhin S.A. Structure and electronic properties of amorphous $As_{40}Se_{30}S_{30}$ films prepared by ion-plasma sputtering method // 7th International Conference on «Amorphous and Nanostrutured Chalcogenides». – Cluj-Napoca, Romania: 2015. – P. 40.

82 Prikhodko O.Yu., Almasov N.Zh., Dyusembaev S.A., Maksimova S.Ya. Ushanov V. Zh., Turmanova K.D., Ryaguzov A.P. Structure of amorphous $As_{40}Se_{30}S_{30\ films}$ Prepared by Different Methods // 12th International Conference on the «Structure of Non Crystalline Materials»». – Riva del Carda, Italy: 2013. – P. 271.

83 Prikhodko O.Yu., Almasov N.Zh., Dyusembaev S.A., Maksimova S.Ya. Tolepov Zh.K., Guseinov N.R. Electrical and optical properties of $Ge_2Sb_2Te_5$ films modified by imourties of metal // 19thInternational Symposium on «Non-Oxide and New Optical Glasses». – Jeju, Korea: 2014. – P. 246.

84 Дюсембаев С.А., Толепов Ж.К, Гусейнов Н.Р, Базаркулова А.Е., Приходько О.Ю., Алмасов Н.Ж., Максимова С.Я. Получение аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> методом высокочастотного ионно-плазменного

распыления и исследование их оптических свойств//Сборник трудов VIII Международной научной конференция «Современные достижения физики и физическое образование». – Алматы: 2013. – С. 139.

85 Дюсембаев С.А., Базаркулова А.Е., Толепов Ж.К, Гусейнов Н.Р., Приходько О.Ю., Алмасов Н.Ж., Максимова С.Я. Эффекты переключения в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников систем Ge-Sb-Te легированных медью // Сборник трудов III Международной научной конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния нанотехнологий и наноматериалов-Сарсембиновские чтения». – Алматы: 2014. – С.76-77.

86 Дюсембаев С.А., Толепов Ж.К., Гусейнов Н.Р., Приходько О.Ю., Алмасов Н.Ж., Базаркулова А.Е., Максимова С.Я.Мыспен легирленген $Ge_2Sb_2Te_5$ қабықшаларының оптикалық қасиеттері // Республиканская научно-практическая конференция на тему «Качественное образование, передовая наука, зеленая экономика будущее планеты», посвященная 70-летиюКазахского государственного женского педагогического университета. – Алматы, 16апрель, 2014. – Т.1. – С. 493-494.

87 Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Максимова С.Я. Физические основы модификации электронных свойств некристаллических полупроводников. – Алматы: Қазақ университеті (ISDN 9965-12928-2), 2005. – 341 с.

88 Skelton J.M., Elliott S.R. In silico optimization of phase-change materials for digital memories: a survey of first-row transition-metal dopants for $Ge_2Sb_2Te_5$ //J.Phys.: Condes.Matter. –2013. – Vol.25. – P.205801.

89 Li M., Zhao R., Yeo E., Shi L., Chong T. Characterization of Cu doping on GeTe for phase change memory application //Journal of Applied Physics. —2013. — Vol.114. —P.244311.

90 Dyussembayev S., Prikhodko O., Sazonov A., Tolepov Zh., Almasov N., Maksimova S., Guseinov N., Kozyukhin S. Phase transition “glass-crystal” and switching effect in nanoscaled $Ge_2Sb_2Te_5$ films modified by bismuth impurity/ 13^{th} Inter. Conf. “NON-CRYSTALLINE MATERIALS” (NCM-13). 24-29 jul., Canada, Halifax. – 2016. – P. 65.

91 Prikhodko O.Yu., Almasov N.Zh., Dyusembaev S.A., Maksimova S.Ya. Ushanov V. Zh., Tsendin K.D., Nesterov S.V. Bismuth Impurity Influence on Electronic Properties of Amorphous $As_{40}Se_{30}S_{30}$ Films //Chalcogenide letters Journal. – 2013. – Vol.10, №12. – P.519-523.

92 Prikhodko O.Yu., Almasov N.Zh., Dyusembaev S.A., Maksimova S.Ya. Ushanov V. Zh., Tsendin K.D., Nesterov S.V. Bismuth Impurity Influence on Structure and Electronic Properties of Amorphous $As_{40}Se_{30}S_{30}$ Films //6^{th} International Conference on «Amorphous and Nanostrutured Chalcogenides». – Brasov, Romania:2013. – P. 40.

93 Дюсембаев С.А., Приходько О.Ю., Алмасов Н.Ж., Базаркулова А.Е., Кунафина Д.Т. Модификация электронных свойств аморфных пленок халькогенидных стекообразных полупроводников //Сборник трудов III

Международной научной конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния нанотехнологий и наноматериалов Сарсембиновские чтения». – Алматы:2014. – С.75-76.

94 Патент на изобретение РК № 32699, 18.03.2016 г. «Материал для ячеек энергонезависимой памяти на основе пленок Ge2Sb2Te5, модифицированных висмутом». Приходько О.Ю., Алмасов Н.Ж., Максимова С.Я. Дюсембаев С.А., Толепов Ж.К., Сазонов А.Ю.

95 Дюсембаев С.А., Приходько О.Ю., Толепов Ж.К., Алмасов Н.Ж., Максимова С.Я. Турманова К.Д. Влияние примеси висмута на структуру и электронные свойства наноразмерных пленок Ge2Sb2Te5// Сборник трудов Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (AMS), 4-7 июля Санкт-Петербург, Россия. – 2016. – С. 357

96 A. Sherchenkov S. Kozyukhin N. Borgardta A. Babicha P. Lazarenko, Y. Sybin, Zh. Tolepov, O. Prikhodko. Multiple thermalcycling and phase transitions in Ge-Sb-Te materials // Journal of Non-Crystalline Solids. – 2018. – Vol.501. – P.101-105.

97 Дюсембаев С.А., Толепов Ж.К., Гусейнов Н.Р., Базаркулова А.Е., Приходько О.Ю., Алмасов Н.Ж., Коробова Н.Е., Максимова С.Я. Влияние примеси меди на оптические свойства и эффект переключения в тонких пленках $Ge_2Sb_2Te_5$ //Вестник КазНТУ. – 2015. – Т.110, №4. – С. 258-263.

98 Дюсембаев С.А., Базаркулова А.Е., Толепов Ж.К., Гусейнов Н.Р., Приходько О.Ю., Алмасов Н.Ж., Максимова С.Я. Эффекты переключения в пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников систем Ge-Sb-Te легированных медью//Сборник трудов III Международной научной конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния нанотехнологий и наноматериалов Сарсембиновские чтения». – Алматы: 2014. – С. 76-77.

99 Tolepov Zh., Dyussembayev S., Almasov N., Ruifeng Yang, Prikhodko O., Maksimova S., Sazonov A., Turmanova, K.N. Structure and electronic properties of modified bismuth films $Ge_2Sb_2Te_5$ //Eurasian Physical Technical Journal. –2016, – Vol.13, No.1(25). – P.40-44.

100 Алмасов Н.Ж., Дюсембаев С.А., Толепов Ж.К., Усенбай С.К., Кадиров А.И., Кейкиманова М.Т. Структура и оптические свойства тонких пленок GST // Вестник КазНУ, серия физическая. – 2017. – №2(61). С. 13-17.

101 Толепов Ж.К., Турманова К.Н., Жакыпов А.С., Исмайлова Г.А., Наурызбайкызы Г., Приходько О.Ю. Структура и электронные свойтства пленок GST225, модифицированных металлом // Сборник трудов V Международной научной конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологий и наноматериалов Сарсембиновские чтения». – Алматы: – 2018. – С. 200.

102 Толепов Ж.К., Турманова К.Н., Жакыпов А.С., Исмайлова Г.А., Бедельбаева Г.Е., Приходько О.Ю., Максимова С.Я. Технология получения и оптические свойства наноразмерных пленок GST, модифицированных примесью металла в аморфном и крсиаталлическом состояниях // Вестник

КБТУ, серия физико-математические и технические науки. – 2018. – Т.16, №2. – С.79-86.