

Министерство образования и науки  
Российской Федерации  
Федеральное государственное  
бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ  
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,  
НАНОСТРУКТУР  
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

*МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ*

**выпуск 7**

ТВЕРЬ 2015

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

**Рецензенты:**

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой прикладной физики  
Тверского государственного технического университета

*А.Н. Болотов*

Кандидат физико-математических наук, доцент кафедры физики конденсированного  
состояния Тверского государственного университета

*Н.Н. Большакова*

**Рецензирование осуществляется на основании Положения об рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».**

**Официальный сайт издания в сети Интернет:**

**[www.physchemaspects.ru](http://www.physchemaspects.ru)**

**Ф50** Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]: межвуз. сб. науч. тр. / под общей редакцией В.М. Самсонова, Н.Ю. Сдобнякова. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2015. – Вып. 7. – 588 с.

ISBN 978-5-7609-1071-4

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011

Сборник составлен из оригинальных статей теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

ISBN 978-5-7609-1071-4

ISSN 2226-4442

© Коллектив авторов, 2015

© Тверской государственной  
университет, 2015

УДК 532.6:539.23

## О ПЕРСПЕКТИВАХ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ АМОРФНЫХ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ ПЛЕНОК $GeSbTe$

С.А. Батуркин

ФГБОУ ВПО «Рязанский государственный радиотехнический университет»

390005, Рязань ул. Гагарина, 59/1

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер. 35

*baturkin84@mail.ru*

**Аннотация:** Данная работа является обзором работ, посвященных структурному переходу халькогенидных пленок  $GeSbTe$  из аморфного состояния в кристаллическое и связанному с ним эффекту памяти: длительному сохранению проводящего состояния даже в отсутствие напряжения. Кроме того, представлен обзор результатов автора, связанных с совершенствованием технологии получения многослойных пленок.

*Ключевые слова:* халькогенидные пленки, составы германий-сурьма-теллур, эффект памяти, полислойные пленки, технология получения.

В некоторых полупроводниковых материалах проводящее состояние может сохраняться в течение длительного времени даже при отсутствии напряжения [1]. Данный эффект получил название эффекта памяти, он связан с переходом материала из аморфного стеклообразного состояния в кристаллическое с низким сопротивлением [2]. Стеклообразное состояние является термодинамически неустойчивым, но при комнатной температуре время перехода материала в кристаллическое состояние огромно. Однако если импульсом тока нагреть активную область выше температуры размягчения, то кристаллизация происходит за очень малое время, например в материалах системы  $GeSbTe$  время кристаллизации составляет порядка 100 нс. Чтобы снова перевести материал в аморфное состояние необходимо разогреть его выше температуры плавления и быстро охладить. При этом материал не успевает закристаллизоваться и остается аморфным. Фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние также может быть произведен путем нагрева активной области импульсом света, что было продемонстрировано в [2]. Физика эффекта переключения обсуждалась во многих работах, однако до настоящего времени вопрос о природе этого явления остается открытым. Тем не менее, известно, что проводящее состояние, которое возникает при переключении, отличается, в том числе и по величине проводимости, от кристаллического. Обзор и анализ основных моделей эффекта переключения можно найти в [3-4].

В работах [5, 6] измерены высокоомные ветви вольт-амперной характеристики (ВАХ) тонкой пленки состава  $SiTeAsGe$  при различных значениях внешней температуры  $T_0$  и показано, что на ВАХ наблюдается участок экспоненциальной зависимости тока от напряжения.

Характеристики эффекта переключения одними из первых исследовали Коломиец, Лебедев и Таксами [7]. Они измерили зависимость порогового электрического поля  $F_{th}$  от толщины пленки  $D$  и температуры окружающей среды  $T_0$  [8], а также временные характеристики эффекта переключения [9]. Зависимость величины порогового электрического поля  $F_{th}$  от толщины пленки  $D$  показана на рис. 1. В области толстых пленок ( $D > 10$  мкм) данные хорошо описываются теорией теплового пробоя. В области ВС пороговое электрическое поле  $F_{th} \sim (D - 0,5)$ . В тепловой теории такая зависимость свидетельствует о том, что температуру можно считать одинаковой во всех точках пленки. В области CD пороговое поле обратно пропорционально толщине  $F_{th} \sim (D - 1)$ , в рамках тепловой теории такая зависимость означает, что температура пленки зависит от координаты  $z$ , перпендикулярной плоскости пленки.

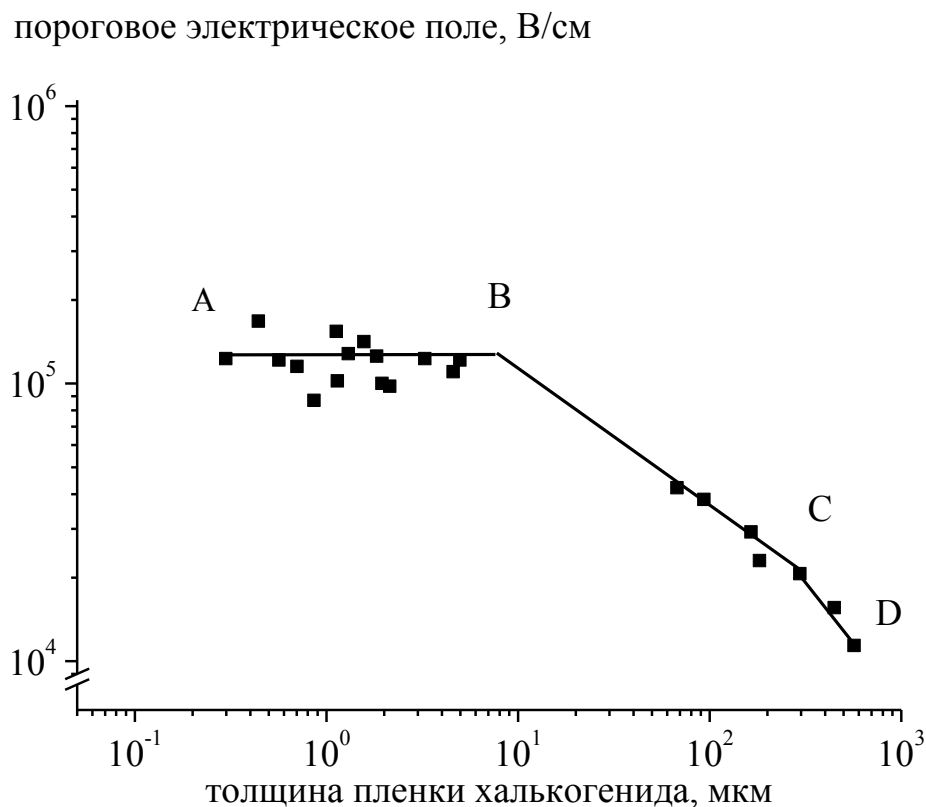


Рис. 1. Зависимость порогового электрического поля от толщины пленки состава  $SiTeAsGe$ .

Наибольший интерес представляет случай тонких пленок. Зависимость порогового напряжения от толщины для пленок состава  $Ge_2Sb_2Te_5$  была исследована в работах [10, 11]. Показано, что пороговое электрическое поле практически не зависит от толщины пленки.

Аналогичные результаты для тонких пленок состава  $SiTeAsGe$  были получены в работе [12].

Зависимость порогового напряжения от толщины для пленок состава  $Ge_2Sb_2Te_5$  показана на рис. 2. Точки, отмеченные треугольными маркерами, получены на свеженапыленных образцах, а точки отмеченные кружками – на образцах, аморфизированных из кристаллической фазы при помощи электрического импульса.

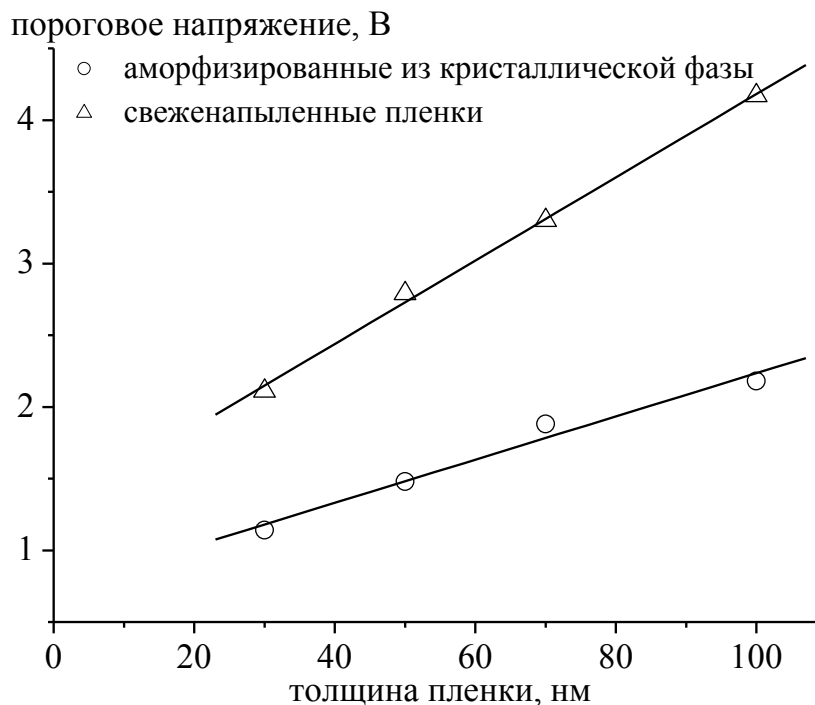


Рис. 2. Зависимость порогового напряжения от толщины пленки состава  $Ge_2Sb_2Te_5$  при комнатной температуре. Точки, отмеченные треугольными маркерами, получены на свеженапыленных пленках, точки отмеченные круглыми маркерами, – на пленках, аморфизированных с помощью электрического импульса [13].

Зависимость порогового напряжения от температуры для тонких пленок (см. рис. 3) существенно отличается от зависимости для случая толстых пленок. Также следует отметить, что в тонких пленках величина порогового электрического поля значительно больше, чем в случае толстых пленок и слабо зависит от толщины. Это указывает на то, что в тонких пленках эффект переключения связан с электронными процессами.

Существует более десяти моделей, описывающих нелинейность ВАХ неупорядоченных полупроводников в сильном электрическом поле и эффект переключения. Для того, чтобы судить о справедливости каждой из моделей, необходимо провести детальное сравнение выводов модели с экспериментальными зависимостями. Большинство моделей эффекта

переключения были разработаны только на качественном уровне, сравнить с экспериментальными данными можно только пять моделей, разработанных количественно. Тепловая модель согласуется с экспериментальными данными по зависимости порогового электрического поля от толщины пленки и температуры для пленок толщиной более 10 мкм. Вместе с тем, согласно данной модели величина проводимости в пороговой точке приблизительно в 3 раза отличается от проводимости в слабом поле. Однако в эксперименте наблюдается увеличение проводимости на порядок и более.

Феноменологическая электронно-тепловая модель хорошо описывает нелинейность ВАХ, однако данная модель не объясняет какие процессы могут приводить к экспоненциальной зависимости проводимости электрического поля [14, 15].

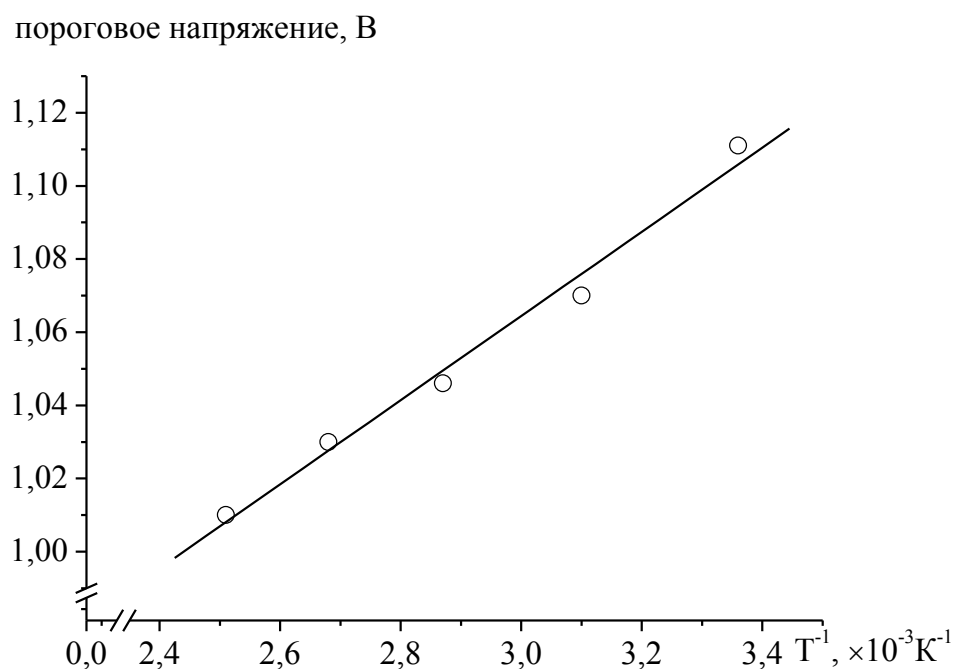


Рис. 3. Зависимость порогового напряжения от температуры для пленки состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  толщиной 30 нм [13].

Для модели, основанной на ударной ионизации в материале с  $U$  – минус центрами, детальное сравнение с экспериментальными данными не проводилось. Также очевидно, что данная модель имеет несколько очевидных недостатков. Во-первых, халькогенидные стеклообразные полупроводники имеют неупорядоченную структуру, поэтому характерное значение длины свободного пробега в этих материалах порядка постоянной решетки. Во-вторых, в тонких пленках пороговое напряжение сравнимо с шириной запрещенной зоны. Наконец, следует обратить

внимание на то, что инжектированный в материал электроны и дырки рекомбинируют в объеме материала. В тонких пленках увеличивается величина пороговой плотности тока и уменьшается объем, в котором происходит рекомбинация. По этим причинам механизм, основанный на ударной ионизации, представляется маловероятным.

Модель, основанная на прыжковой проводимости по локализованным состояниям, хорошо описывает высокоомную ветвь ВАХ и ее зависимость от температуры [16]. Однако эта модель неправильно описывает зависимость величины порогового напряжения и пороговой плотности тока от толщины пленки [17]. Для того, чтобы объяснить эти зависимости, была предложена модель, в которой заряженные ловушки случайно распределены по материалу. В работе [18] модель была использована для описания времени задержки переключения от величины напряжения, однако рассчитанная зависимость не смогла описать экспериментальные данные. Также следует обратить внимание на то, что предположение о существовании в ХСП значительной концентрации локализованных состояний противоречит многим экспериментальным данным. Это стало основой для создания модели  $U$  – минус центров.

В [7] исследована модель нуклеации и показано, что она качественно описывает зависимость величины порогового напряжения от толщины пленки и температуры, а также зависимость времени задержки от температуры и величины приложенного напряжения. Следует также обратить внимание на то, что модель нуклеации объясняет только эффект переключения, но не может описать нелинейность вольтамперной характеристики. Подводя итог следует отметить, что все существующие модели, описывающие нелинейность вольтамперных характеристик и эффект переключения в ХСП, имеют существенные недостатки. Для того, чтобы сделать вывод о справедливости каждой из моделей, необходимо провести подробное сравнение предсказаний модели с экспериментальными данными. Однако к настоящему моменту такое сравнение проведено недостаточно полно.

Отличие электрических свойств пленок от соответствующих свойств массивного материала связано с тремя следующими основными факторами: появлением дополнительных поверхностных уровней, влиянием сильного электрического поля, переносом зарядов. Поверхностные уровни (поверхностные состояния) в пленках принято делить на три основных типа: уровни Тамма, уровни Шокли, уровни, обусловленные наличием адсорбированных атомов и различных поверхностных дефектов пленки.

Поверхность пленки – это обрыв периодической структуры кристаллической решетки. Исследования И.Е. Тамма показали, что обрыв

решетки приводит к тому, что в ограниченном кристалле появляются разрешенные дискретные уровни в тех областях энергии, которые запрещены для неограниченного кристалла. Электроны, занимающие такие уровни, не могут проникать вглубь кристалла и локализируются у его поверхности. Эти уровни, названные уровнями Тамма, не являются дополнительными, а отщепляются от одной из зон. Поверхностная плотность таких уровней составляет  $10^{18} - 10^{19} \text{ м}^{-2}$ . Взаимодействие между ними может приводить к образованию поверхностной зоны, в которой электроны могут двигаться только вдоль поверхности. Уровни Тамма могут быть донорными, акцепторными и служить центрами рекомбинации. Рассмотренная картина образования уровней наблюдается во всех случаях нарушения периодичности, независимо от того, чем оно вызвано: примесными атомами, дислокациями, наличием границ зерен или их свободными поверхностями. Дополнительные уровни образуются и при сорбции на поверхности частиц инородного вещества. Если частица приводит к появлению акцепторного уровня, то при ее удалении уровень «уходит» в зону проводимости. Донорный уровень уходит в валентную зону. Наличие на поверхности кристалла поверхностных уровней (зон) приводит к появлению электронных переходов из валентной зоны на акцепторные уровни или с донорных уровней – в зону проводимости. В результате переходов на поверхности кристалла локализируются электрические заряды той или иной полярности. Проникновение их вглубь кристалла и даже миграция практически исключены.

При электростатическом взаимодействии локализованных на поверхности зарядов с носителями в объеме в приповерхностном слое конечной толщины возникает объемный заряд противоположной полярности. Этот заряд компенсирует заряд поверхностных состояний. У поверхности образуется двойной заряженный слой. В металлах этот слой очень тонкий и не оказывает влияния на его электронные свойства. В полупроводниках и диэлектриках из-за относительно малой концентрации свободных носителей для компенсации заряда необходима большая толщина слоя объемного заряда. Так, при концентрации свободных носителей  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  и поверхностных уровней  $10^{11} - 10^{12} \text{ см}^{-2}$  нейтрализация поверхностного заряда (обогащение или обеднение носителями) произойдет на расстоянии  $10^{-4} - 10^{-3} \text{ см}$ , т.е. 1–10 мкм от поверхности. В таком слое с измененными свойствами практически невозможно сформировать элементы с определенными характеристиками.

Электропроводность многослойных пленок и механизмы переноса в ней носителей зависят от вещества слоя пленки, ее структуры, толщины, способа нанесения, направления протекания тока (вдоль пленки или нормально к ее поверхности) и других факторов. Для каждого слоя,

многослойных наноразмерных пленок в качестве соотношения для электропроводности  $\sigma_m$  массивного материала можно использовать выражение, следующее из электронной теории металлов:

$$\sigma_m = \frac{e^2 n \lambda_m}{2m\nu}, \quad (1)$$

где  $n$  – концентрация электронов,  $m$  – их масса,  $\nu$  – скорость,  $\lambda_m$  – длина свободного пробега в массивном материале. Для  $d / \lambda_m \ll 1$

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \frac{4\lambda_m}{3d \ln(\lambda_m/d)}, \quad (2)$$

а для  $d / \lambda_m \gg 1$

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = 1 - \frac{3\lambda_m}{d}. \quad (3)$$

Интерес к механизмам переноса заряда в разнообразных пленочных структурах обусловлен необходимостью управления электропроводностью тонких и диспергированных (островковых) пленок, увеличения времени наработки пленочных конденсаторов и изолирующих слоев, а также возможностью создания пленочных активных элементов. Механизмы переноса зависят от толщины, электрофизических свойств контактирующих материалов и целого ряда других факторов.

К таким известным механизмам переноса зарядов в наноразмерных пленочных структурах можно отнести следующие: генерацию и перенос носителей, обусловленных термоэмиссией; перенос за счет токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ); поверхностно-барьерный эффект Шоттки; туннельное прохождение электронов. Генерация и перенос носителей за счет токов термоэмиссии были исторически первым механизмом объясняющим перенос между островками. При этом для объяснения малой энергии активации (значительно меньшей работы выхода материала островков) были выдвинуты следующие предположения: работу выхода понижают силовые поляризаационные поля островков, островки как небольшие частицы обладают меньшей работой выхода, чем массивные образцы материала. Форма небольшой частицы обуславливает пониженную работу выхода.

Современные исследования наночастиц подтвердили справедливость этих предположений. Токи, ограниченные пространственным зарядом (ТОПЗ), являются основными в многослойных пленочных структурах металл-диэлектрик-металл или металл-высокоомный полупроводник-металл при толщинах диэлектрика (полупроводника) в сотни нанометров и при соответствующих размерах островков пленок. В этом случае возникает инжекция носителей заряда – электронов из металла в диэлектрик или полупроводник. Барьер для инжекции равен половине ширины

запрещенной зоны и меньше работы выхода диэлектрика на величину электронного сродства. В результате инжекции в высокоомном слое образуется пространственный заряд, вызванный как свободными носителями, так и носителями, захваченными локальными уровнями – ловушками. Для поликристаллического тонкого слоя диэлектрика концентрация ловушек может составлять  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ . Ловушки могут располагаться на разной глубине и время жизни (удержания) носителей на них составляет от  $10^{-8} \text{ с}$  до нескольких десятков часов. Вольт-амперная характеристика структуры во многом определяется пространственным зарядом, концентрацией и глубиной ловушек. Такая структура по аналогии с вакуумным диодом называется аналоговым или диэлектрическим диодом.

Металлы электродов могут иметь одинаковые или разные работы выхода. Преимущественная инжекция происходит из металла с меньшей работой выхода. Соответствующий электрод называют инжектирующим электродом, или катодом. Электрод с большей работой выхода называют блокирующим, или анодом. При отсутствии внешнего приложенного напряжения, как и в вакуумном диоде, разность работ выхода металлов создает тормозящее поле для электронов, инжектированных катодом. Кроме того, инжектированные носители совместно с собственными тепловыми носителями высокоомного слоя приводят к образованию минимума потенциала в слое.

Остановимся далее на методах создания пленок. Дополнительный термический отжиг синтезированных соединений при температуре  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой 105 часов в атмосфере аргона позволяет существенно улучшить стабильность свойств материалов при термоциклировании. Полученные результаты указывают на то, что при разработке технологии формирования ячеек фазовой памяти необходимо уделять особое внимание условиям получения материалов системы *GeSbTe*. Для увеличения количества циклов записи/стирания следует проводить дополнительный длительный отжиг синтезированных материалов.

Метод низкочастотного тлеющего разряда использовался для получения гидrogenизированного кремния и сплавов на его основе. Для приготовления образцов *GeSbTe* (GST) различного состава проводилось плавление шихты, составленной из германия, сурьмы и теллура полупроводниковой степени чистоты в кварцевых ампулах с последующим охлаждением на воздухе. Для получения тонких пленок на основе синтезированных материалов использовался метод термического испарения и конденсации. Определение состава пленок GST является достаточно сложной задачей, так как спектры сурьмы и теллура находятся в достаточно близких диапазонах. Наилучшие результаты при определении

состава пленок GST были получены при использовании метода рентгеновского микрозондового анализа.

Основным методом исследования в данной работе является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На основании большого объема экспериментальных работ и анализа имеющейся литературы была разработана комплексная универсальная методика подготовки и ДСК измерений образцов синтезированных материалов и тонких пленок, включающая в себя несколько этапов (подготовка прибора, подготовка образцов, проведение эксперимента). Методика подготовки прибора включает в себя калибровку с использованием ряда эталонов (в частности индия, олова, кадмия и свинца), подбор тиглей близкого веса, фиксирование тиглей в ячейке, фиксирование крышки ячейки. С помощью предложенного комплекса мер удалось снизить погрешность измерений до  $\pm 0,3\%$ . В свою очередь, методика подготовки образца позволила исключить влияние подложки на результаты измерений. Методика измерений включает три этапа: измерение базовой линии; первое и последующие измерения образцов, что позволяет исключить влияние тиглей на результаты и проводить количественную оценку необратимых процессов в тонких пленках неупорядоченных полупроводников.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Минобрнауки Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 3.2448.2014/К).*

### Библиографический список:

1. **Matsunaga, T.** The order-disorder transition in *GeTe*: Views from different length-scales / T. Matsunaga, P. Fons, A.V. Kolobov et al. // *Applied Physics Letters*. – 2011. – V. 99. – I. 23. – P. 231907.
2. **Krbal, M.** Intrinsic complexity of the melt-quenched amorphous *Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>* memory alloy / M. Krbal, A.V. Kolobov, P. Fons et al. // *Physical Review B*. – 2011. – V. 83. – I. 5. – P. 054203-1-054203-8.
3. **Sousa, V.** Chalcogenide materials and their application to non-volatile memories / V. Sousa // *Microelectronic Engineering*. – 2011. – V. 88. – I. 5. – P. 807-813.
4. **Krebs, D.** Characterization of phase change memory materials using phase change bridge devices / D. Krebs, S. Raoux, C.T. Rettner et al. // *Journal of Applied Physics*. – 2009. – V. 106. – I. 5. – P.054308-1-054308-7.
5. **Bruns, G.** Nanosecond switching in *GeTe* phase change memory cells / G. Bruns, P. Merkelbach, C. Schlockermann et al. // *Applied Physics Letters*. – 2009. – V. 95. – I. 4. – P. 043108-1-043108-3.
6. **Lai, S.** Current status of the phase change memory and its future / S. Lai // *Electron Devices Meeting, 2003. IEDM '03 Technical Digest. IEEE International, Washington, USA, 8-10 December 2003: conference publications*. – Washington, 2003. – P. 10.1.1-10.1.4.

7. **Ha, Y.H.** An edge contact type cell for phase change RAM featuring very low power consumption / Y.H. Ha, J.H. Horii, J.H. Park et al. // Symposium on VLSI Technology. Digest of Technical Papers: conference publications, Kyoto, Japan, 10-12 June 2003. – Kyoto, 2003. – P. 175-176.
8. **Pirovano, A.** Scaling analysis of phase-change memory technology / A. Pirovano, L.A. Lacaita, A. Benvenuti et al. // Electron Devices Meeting, 2003. IEDM '03 Technical Digest. IEEE International, Washington, USA, 8-10 December 2003: conference publications. – Washington, 2003. – P. 29.6.1-29.6.4.
9. **Czubatyj, W.** Properties of small pore ovonic memory devices / W. Czubatyj, S. Kostylev. In book: Physics and Applications of Disordered Materials; ed. by M.A. Popescu. – Bucharest: INOE, 2002. – P. 277-285.
10. **Lacaita, L.A.** Phase-change memories / L.A. Lacaita, D.J. Wouters // Physica Status Solidi A - Applications and Materials Science. – 2008. – V. 205. – I. 10. – P. 2281-2297.
11. **Kresse, G.** Ab initio molecular dynamics for liquid metals / G. Kresse, J. Hafner // Physical Review B. – 1993. – V. 47. – I. 1. – P. 558-561.
12. **Bloch, P.E.** Projector augmented-wave method / P.E. Bloch // Physical Review B. – 1994. – V. 50. – I. 24. – P. 17953-17979.
13. **Heyd, J.** Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential / J. Heyd, G.E. Scuseria, M. Ernzerhof // The Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 118. – I. 18. – P. 8207-8215.
14. **Kojima, R.** Nitrogen doping effect on phase change optical disks / R. Kojima, S. Okabayashi, T. Kashihara et al. // Japanese Journal of Applied Physics. – 1998. – Vol. 37. – № 4B. – P. 2098-2103.
15. **Horii, H.** A novel cell technology using N-doped  $GeSbTe$  films for Phase Change RAM / H. Horii, J.H. Yi, J.H. Park et al. // Symposium on VLSI Technology. Digest of Technical Papers: conference publications, Kyoto, Japan, 10-12 June 2003. – Kyoto, 2003. – P. 177-178.
16. **Privitera, S.** Amorphous-to-crystal transition of nitrogen- and oxygen-doped  $Ge_2Sb_2Te_5$  films studied by in situ resistance measurements / S. Privitera, E. Rimini, R. Zonca // Applied Physics Letter. – 2004. – V. 85. – I. 1. – P. 3044-3046.
17. **Lee, T.Y.** Low thermal conductivity in  $Ge_2Sb_2Te_5-SiO_x$  for phase change memory devices / T.Y. Lee, K.H.P. Kim, D.-S. Suh et al. // Applied Physics Letter. – 2009. – V. 94. – I. 24. – P. 243103-1-243103-3.
18. **Lee, T.Y.** Separate domain formation in  $Ge_2Sb_2Te_5-SiO_x$  mixed layers / T.Y. Lee, S.S. Yim, D.B. Lee et al. // Applied Physics Letters. – 2006. – V. 89. – I. 16. – P. 163503-1-163503-3.