

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего
образования
«Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина»

На правах рукописи



Трусов Евгений Павлович

Стабильность электрофизических свойств тонких аморфных пленок
полупроводниковых соединений $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$

Специальность 1.3.11. – Физика полупроводников

Диссертация
на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук,
доцент В.Г. Литвинов

Рязань

2026

Оглавление

Введение.....	6
Глава 1. Запоминающие устройства на основе фазового перехода	15
1.1. Запоминающие устройства с изменяемым фазовым состоянием	15
1.1.1 История изучения халькогенидных полупроводников и создания устройств хранения информации на их основе.....	15
1.1.2 Эффекты переключения в системах на основе халькогенидных полупроводников	18
1.1.3 Кристаллизация и аморфизация структур фазопеременных материалов	20
1.1.4 Конструкции ячеек фазовой памяти.....	22
1.1.5 Области применения фазопеременных запоминающих устройств	27
1.2. Электрическое сопротивление фазопеременных материалов.....	28
1.2.1 Физическая природа дрейфа электрического сопротивления	30
1.2.2 Температурная зависимость удельного сопротивления	33
1.2.3 Взаимосвязь энергии активации проводимости и дрейфа электрического сопротивления.....	36
1.2.4 Влияние энергии активации на дрейф сопротивления аморфных материалов с фазовым переходом.....	37
1.2.5 Электрические параметры полупроводниковых соединений вдоль квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$	41
1.3. Исследования электрофизических свойств полупроводниковых тонкопленочных структур на основе фазопеременных материалов.....	43
Выводы.....	47
Глава 2. Экспериментальные методы исследования электрофизических свойств тонких плёнок фазопеременных материалов	48
2.1. Описание экспериментальных образцов.....	48
2.2. Алгоритмы исследования электрофизических свойств полупроводниковых тонких пленок фазопеременных материалов	50

2.3. Методики проведения электрофизических измерений фазопеременных материалов	52
2.3.1 Электрофизические измерения методом температурного сканирования	52
2.3.2 Электрофизические измерения методом температурного сканирования с высокотемпературной выдержкой	54
2.3.3 Электрофизические измерения при квазитермической выдержке	56
2.3.4 Параметры квазитермического температурного профиля	57
2.4. Измерительно-аналитический комплекс для исследования электрофизических свойств тонких пленок соединений $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$	60
2.4.1 Параметры измерительно-аналитического комплекса	62
2.4.2 Алгоритм измерения вольт-амперных характеристик с помощью измерительного аналитического комплекса	65
2.5. Высокотемпературная выдержка исследуемых структур.....	67
Выводы.....	70
Глава 3. Электрофизические свойства пленок фазопеременных материалов соединений $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$	72
3.1. Методика определения активационных параметров проводимости $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при квазитермической выдержке.....	72
3.1.1 Дрейф удельного сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	73
3.1.2 Квазитермическая выдержка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при 110 °С	75
3.1.3 Коэффициент дрейфа сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	76
3.2. Удельное электрическое сопротивление аморфных полупроводниковых пленок составов $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$	80
3.2.1 Температурная зависимость удельного электрического сопротивления пленок до и после изотермической выдержки при 80 °С.....	80
3.2.2 Температурная зависимость удельного сопротивления пленок до и после изотермической выдержки при 100 °С.....	81

3.2.3 Температурная зависимость удельного сопротивления пленки GeSb_2Te_4 после изотермической выдержки при 120 °С	82
3.2.4 Температурная зависимость удельного сопротивления пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ после изотермической выдержки при 120 °С и 140 °С	83
3.2.5 Температурная зависимость удельного сопротивления после выдержки при комнатной температуре для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7	84
3.2.6 Дрейф сопротивления при высокотемпературной выдержке	85
3.2.7 Спектр комбинационного рассеяния света состава Sb_2Te_3	89
3.3. Определение энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя	91
3.3.1 Определение дифференциальных параметров уравнения Аррениуса	91
3.3.2 Температурная зависимость энергии активации проводимости	93
3.3.3 Температурная зависимость эффективной энергии активации после изотермической выдержки образцов при 80 °С и 100 °С	95
3.3.4 Температурная зависимость эффективного предэкспоненциального множителя после изотермической выдержки при 80 °С и 100 °С	97
3.3.5 Температурная зависимость эффективных параметров уравнения Аррениуса после длительной выдержки при комнатной температуре	98
3.3.6 Корреляция эффективных дифференциальных параметров уравнения Аррениуса	100
Выводы	101
Глава 4. Расчет положения уровня Ферми в фазопеременных материалах соединений $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$	102
4.1. Температурная зависимость положения уровня Ферми	102
4.1.1 Положения уровня Ферми после изотермической выдержки при 80 °С и 100 °С	106
4.1.2 Положения уровня Ферми в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_4 после изотермической выдержки при 120 °С	109

4.1.3 Положения уровня Ферми после выдержки при комнатной температуре для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7	110
4.1.4 Влияние процессов кристаллизации и дрейфа на удельное сопротивление.....	111
4.2. Методика определения глубоких энергетических уровней в фазопеременных материалах	113
4.2.1 Моделирование положения уровня Ферми в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	121
4.2.2 Моделирование положения уровня Ферми в GeTe	123
4.2.3 Моделирование положения уровня Ферми в GeSb_2Te_4	124
Выводы.....	125
Заключение.....	127
Список использованных источников.....	130
Приложение А. Копии свидетельств о регистрации программ для ЭВМ	146
Приложение Б. Акты об использовании результатов диссертационной работы ..	149

Введение

Актуальность темы

Способы хранения информации, а соответственно и запоминающие устройства, всегда занимали важное место в развитии научно-технического прогресса. Без таких ключевых функций, как хранение, накопление и передача данных, не было бы возможным развитие современных технологий. Основными характеристиками запоминающих устройств (ЗУ) являются: надежность хранения информации, скорость выполнения операций записи-чтения, энергопотребление. Длительность надежного хранения информации в ЗУ зависит от различных факторов. Повышенные температуры, электромагнитное и радиационное излучение снижают время хранения информации. Любое ЗУ, в зависимости от типа, имеет свой перечень процессов, влияющих на время надежного хранения информации.

Современное состояние технологий постоянно требует ускорения обработки информации, повышения надежности хранения данных. И как следствие этих требований разработка запоминающих устройств нового поколения является актуальной задачей.

Фазопеременная память (ФП), основанная на быстром и обратимом фазовом переходе аморфное – кристаллическое – аморфное фазовое состояние вследствие внешних воздействий, может удовлетворить все более жесткие требования информационных технологий. Явные различия физических свойств материала, находящегося в разных фазовых состояниях, позволяют безошибочно дифференцировать их, тем самым обеспечивается двоичное хранение информации. Современные ЗУ на основе ФП демонстрируют превосходные показатели быстродействия и энергонезависимости, превосходя существующие и разрабатываемые аналоги устройств памяти. А наличие высокой радиационной стойкости у фазопеременных материалов делает перспективным использование устройств памяти на их основе в приборах специального назначения.

Для широкого использования устройств ФП необходимо оценить их стабильность. Оценка стабильности хранения информации происходит с помощью изучения физических явлений, способных повлиять на хранимую информацию.

В устройствах ФП самопроизвольное увеличение (дрейф) электрического сопротивления может стать причиной потери или появления ложной информации в ЗУ на основе многоуровневых ячеек фазопеременных материалов. Таким образом, изучение механизмов и зависимостей, приводящих к дрейфу электрического сопротивления с построением физико-математических моделей этих процессов, позволит в перспективе улучшить надежность ФП.

Степень разработанности темы

Физическое происхождение дрейфа электрического сопротивления в фазопереклюкающихся материалах связывают с внешними механизмами, наиболее значимым из которых является структурная релаксация аморфной фазы [1]. Явления дрейфа имеют важное практическое значение, поскольку они приводят к спонтанным изменениям удельного электрического сопротивления, используемого для записи и считывания информации в ФП [2].

Структурная релаксация — это процесс, при котором свойства аморфного материала изменяются со временем. Аморфное состояние в фазопеременных материалах образуется за счёт перестройки ближнего порядка, при которой материал оказывается в метастабильном состоянии с высоким напряжением. Последующая релаксация этого напряжённого состояния сопровождается укорочением и усилением ковалентных связей [3]. При этом отмечается влияние истории материала на его старение. Структурная релаксация аморфного состояния в материалах квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ связана с постепенным устранением структурных дефектов, таких как гомополярные связи Ge-Ge и координационные искажения. В процессе релаксации происходит упорядочение атомной сетки, что приводит к сужению хвостов плотности состояний и увеличению энергии активации проводимости и является причиной постепенного роста удельного сопротивления [4].

Снижение механических напряжений — это второй механизм, объясняющий дрейф электрического сопротивления, также связанный с изменением свойств аморфного материала во времени. Снижение механических напряжений связано с расширением запрещенной зоны. Такое поведение экспериментально наблюдается в целом для всех материалов PCRAM, вызвано увеличением запрещенной зоны и энергии активации электрической проводимости. При этом отмечается, что увеличение энергии активации электрической проводимости является одной из причин дрейфа сопротивления в GeTe и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [5].

Применение ФП с многоуровневым хранением в настоящее время, затруднено из-за временной нестабильности уровней электрического сопротивления. Сопротивление материала в аморфной фазе изменяется со временем, что приводит к наложению соседних уровней и снижению надёжности хранения информации [6].

Основополагающими работами, оказавшими влияние на проведенные теоретические и экспериментальные исследования, являются труды Коломийца Б.Т., Мотта Н.Ф., Элиотта С.Р., Хана Р.С., Попова А.И., Цэндина К.Д., Карпова И.В., Колобова А.В., Козюхина С.А., Шерченкова А.А., Казанского А.Г., Овшинского С.Р., Штерна Ю.И. и других исследователей.

Цель и задачи диссертации

Целью работы являлось определение параметров стабильности электрофизических свойств тонких пленок аморфных полупроводников в системе GeTe — Sb_2Te_3 .

Для достижения цели в работе решаются следующие основные задачи:

1. Проанализировать существующие методы исследования электрофизических свойств и стабильности аморфных полупроводниковых материалов и структур.
2. Разработать методику измерения временных зависимостей параметров уравнения Аррениуса для электропроводности аморфных полупроводников.
3. Исследовать и проанализировать температурную зависимость удельного сопротивления материалов системы GeTe — Sb_2Te_3 .

4. Разработать математическую модель температурной зависимости положения уровня Ферми для материалов системы $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$.

5. Определить энергетическое положение локализованных состояний в запрещённой зоне относительно её краёв для исследуемых материалов на основе проведенных исследований.

6. Разработать рекомендации по выбору состава материала, обладающего устойчивостью к изменению электрофизических свойств в условиях повышенной температуры.

Предмет и объект исследования

Предметом исследования являются физические явления в тонких пленках аморфных полупроводниковых соединений по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$, связанные с дрейфом электрического сопротивления этих материалов при изменении температуры и времени.

Объектом исследования выбраны тонкопленочные структуры на основе халькогенидных полупроводниковых соединений: GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , Sb_2Te_3 толщиной 130 нм, полученных методом магнетронного распыления на термически окисленных кремниевых подложках.

Методология и методы исследования

Для исследования стабильности электрофизических свойств тонких полупроводниковых пленок GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , Sb_2Te_3 использовался метод измерения температурной зависимости вольт-амперных характеристик.

Контроль элементного состава и измерение профиля распределения элементов осуществлялось с помощью времяпролетного масс-спектрометра вторичных ионов и Оже-спектрометра.

Контроль аморфного состояния осажденных пленок выполнялся методом рентгенофазового анализа.

Научная новизна результатов, полученных в диссертации

1. Предложена методика определения изменения параметров уравнения Аррениуса от времени для удельного сопротивления фазопеременных материалов по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ в процессе квазиизотермической температурной выдержки, особенностью которой является использование температурного профиля, сочетающего постоянную составляющую и циклическую составляющую в виде комбинации увеличения и уменьшения температуры с постоянной скоростью, с минимальной амплитудой и максимальной скоростью сканирования, обеспечивающими максимизацию соотношения сигнал/шум.

2. В результате варьирования содержания компонентов в системе $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$, установлен состав материала – GeSb_2Te_4 , обеспечивающий наибольшую стабильность удельного сопротивления при изотермических выдержках при 80 °C и 100 °C в течение двух часов, за счет компенсации дрейфа сопротивления частичной кристаллизацией.

3. Показано, что нелинейный характер температурной зависимости электрической проводимости в координатах Аррениуса фазопеременных материалов по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ объясняется нелинейной температурной зависимостью положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны. По результатам измерения температурной зависимости удельного сопротивления фазопеременных материалов вычислены коэффициенты аппроксимации температурной зависимости уровня Ферми полиномом 2-го порядка.

4. Определены параметры распределения плотности разрешенных энергетических состояний донороподобных и акцептороподобных глубоких уровней, концентрации глубоких дефектов и плотности состояний на краях разрешённых зон в фазопеременных материалах по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ в рамках разработанной модели температурной зависимости положения уровня Ферми.

Теоретическая и практическая значимость работы

1. Разработана методика измерения электрического сопротивления фазопеременных материалов при квазиизотермической выдержке, позволяющая разделить вклад предэкспоненциального множителя и энергии активации в процессе дрейфа электрического сопротивления.

2. Результаты измерения дрейфа электрического сопротивления материалов по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ при выдержке при температурах 80 и 100 °С позволяют выбрать материал для элемента фазовой памяти в зависимости от температурного режима работы.

3. По результатам измерения температурной зависимости удельного сопротивления фазопеременных материалов $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ вычислены коэффициенты аппроксимации температурной зависимости уровня Ферми полиномом 2-го порядка, что позволяет моделировать зонные диаграммы полупроводниковых структур.

4. Разработана методика определения энергетического положения глубоких донороподобных, акцептороподобных уровней, позволяющая вычислить параметры распределения плотности разрешенных энергетических состояний в фазопеременных материалах по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$, что упрощает подбор составов на этапе физико-математического моделирования параметров фазопеременных материалов.

5. Разработаны рекомендации по выбору состава материала, обладающего устойчивостью к изменению электрофизических свойств в условиях повышенной температуры.

Обоснованность и достоверность результатов исследования

Обоснованность результатов исследования обеспечивается: использованием общеизвестного математического аппарата физики полупроводников, физики наносистем; непротиворечивостью полученных результатов основным представлениям физики; соответствием полученных результатов исследования результатам работ других авторов, опубликованных в независимых источниках.

Достоверность результатов исследования обеспечивается применением метрологически аттестованного измерительного оборудования Регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования РГРТУ (г. Рязань), центра коллективного пользования «Микросистемная техника и электронная компонентная база» (г. Зеленоград, МИЭТ).

Положения и результаты, выносимые на защиту

1. Разработанная методика оценки стабильности электрофизических свойств полупроводниковых халькогенидных материалов, заключающаяся в измерении электрического сопротивления при циклическом температурном сканировании и квазиизотермической выдержке, позволяет определить временные зависимости дифференциальных параметров удельного электрического сопротивления полупроводникового материала (предэкспоненциальный множитель и энергию активации) от температуры.

2. Удельное электрическое сопротивление аморфного полупроводникового материала системы $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ при изотермической выдержке при 80 °С и 100 °С длительностью 2 часа возрастает на 50–60 % при увеличении содержания GeTe и уменьшается на 40–60 % при увеличении содержания Sb_2Te_3 , при этом наибольшую стабильность имеет соединение GeSb_2Te_4 , в котором изменения удельного электрического сопротивления не превышали 5%.

3. Для корректного описания температурной зависимости удельного сопротивления фазопеременных тонкоплёночных материалов по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ необходим учет нелинейной температурной зависимости положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны.

4. Моделирование температурной зависимости положения уровня Ферми с учетом глубоких энергетических уровней в запрещённой зоне и хвостов разрешённых энергетических зон на основе экспериментальной температурной зависимости удельного сопротивления позволяет рассчитать параметры

энергетического распределения плотности локализованных состояний в фазоперемежных тонкоплёночных материалах по линии квазибинарного разреза GeTe — Sb₂Te₃.

Внедрение результатов

Полученные результаты использованы при подготовке промежуточного и итогового отчетов о НИР 3-19Г, промежуточного отчета о НИР 3-24Г. Разработанные методы исследования внедрены в работу лаборатории электрофизических исследований регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования при ФГБОУ ВО «РГРТУ».

Апробация работы

Основные результаты работы представлялись на следующих конференциях: The Seventh Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (2025, Владивосток); 12-я, 13-я, 14-я международные конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (2021, 2023, 2025, Санкт-Петербург); 4-й, 7-й, 8-й, международные научно-технические форумы «Современные технологии в науке и образовании» (2021, 2024, 2025, Рязань); XXIX Всероссийская научно-техническая конференция «НИТ-2024» (2024, Рязань), 6-я школа молодых учёных в рамках Российского форума «Микроэлектроника 2024» (2024, Сириус); 1st International Conference “Functional Chalcogenides: Physics, Technology and Applications” (2024, Москва, Зеленоград), Международная научно-практическая конференция «Материаловедение, формообразующие технологии и оборудование 2021» (2021, Ялта).

Публикации

По теме диссертации опубликовано 18 работ, включая 2 публикации в изданиях, входящих в базы данных Web of Science и Scopus (Q1), 1 публикация в издании, входящем в базу данных Scopus и 12 публикаций в материалах всероссийских и международных конференций, 3 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Личный вклад автора

Автором сформулированы цель и задачи по проведению экспериментальных исследований. Планирование экспериментов по измерению электрофизических параметров и характеристик образцов осуществлялось автором самостоятельно.

Эксперименты с использованием метода измерения температурной зависимости вольт-амперных характеристик, спектроскопии комбинационного рассеяния света проводились автором самостоятельно. Обработка экспериментальных результатов, разработка теоретических моделей и методик выполнены автором самостоятельно. Обсуждение полученных результатов проводилось совместно с доцентом, к.ф.-м.н. А.В. Ермачихиным (РГРТУ), н.с., к.ф.-м.н. Ю.В. Воробьевым (РГРТУ), доцентом, д.ф.-м.н. В.Г. Литвиновым (РГРТУ).

Автор диссертации принимал участие в написании научных статей в составе авторского коллектива и подготовке их к публикации, представлял доклады по теме диссертации на конференциях.

Результаты, выносимые на защиту и составляющие научную новизну диссертационной работы, получены автором лично.

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и изложена на 151 странице машинописного текста, включает 7 таблиц, 78 рисунков, список цитируемых источников из 165 наименований, а также 2 приложения.

Глава 1. Запоминающие устройства на основе фазового перехода

1.1. Запоминающие устройства с изменяемым фазовым состоянием

1.1.1 История изучения халькогенидных полупроводников и создания устройств хранения информации на их основе

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) были открыты Б.Т. Коломийцем и Н.А. Горюновой в 1955 году. У ХСП было обнаружено сочетание полупроводниковых свойств и стеклообразного состояния [7]. До 1955 года считалось, что электрическая проводимость оксидных стекол не превышает $10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$, а из-за ионного типа проводимости такие стекла было практически невозможно использовать в электронике. В то же время ХСП обладают электронным типом проводимости, а значение электрической проводимости находится в диапазоне $10^{-13} \text{ — } 10^{-3} \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ [8]. Это дало старт исследованиям физических свойств ХСП, установившим их дырочную проводимость [9] и возможность структурных превращений [10]. Уже в 1960-х годах Коломиец и Лебедев обнаружили в системе Tl-As-Se(Te) эффект переключения — скачкообразный переход в состояние с низким сопротивлением при подаче импульсного напряжения. Время перехода составляло десятки микросекунд и уменьшалось с ростом приложенного напряжения. После снятия напряжения образцы возвращались в исходное состояние [11].

Открытие эффекта переключения в ХСП сразу привлекло внимание к нему как к многообещающему материалу для применения в устройствах хранения информации. В 1970 году была создана первая микросхема памяти на основе фазопеременных материалов [12,13]. Позднее, в 1971 году был открыт недостающий пассивный электрический элемент — мемристор, и далее представлен пример его реализации с использованием ХСП [14]. В СССР разработкой начальных устройств активно занимались, в том числе, сотрудники Рязанского радиотехнического института [15–18]. Основным недостатком первых устройств

было достаточно высокое энергопотребление, что ограничивало их распространение и дальнейшее исследование. Так, первая микросхема памяти на основе ХСП, выпущенная в 1970-х годах, имела объем 256 бит [13,19].

Однако следующие попытки создания элементов памяти на основе фазопеременных материалов, phase-change memory (PCM), не увенчались коммерческим успехом. Быстрая деградация структуры, нестабильность работы привели к снижению интереса к электрическим запоминающим устройствам этого типа. В начале 1990-х материалы с фазовым переходом нашли широкое применение в устройствах оптической памяти. Благодаря различию в оптической отражательной способности аморфной и кристаллической фаз, такие материалы стали основой для CD, DVD и Blu-Ray дисков [20–22]. В малых объемах эти устройства хранения информации используются и в настоящее время. Принцип работы этих носителей основан на локальном нагреве материала лазерным излучением, что позволяет управлять его фазовым состоянием [23].

Успех оптической памяти привел к новому витку интереса к PCM. А современные возможности оборудования фотолитографии позволили уменьшить размер ячеек памяти и, как следствие, уменьшить энергопотребление запоминающих устройств на основе ХСП, повысив их конкурентоспособность [19]. С начала 2000-х годов такие компании, как Intel, Samsung, STMicroelectronics и SKhynix, Numonux, Micron, начали разрабатывать свои собственные чипы памяти. В 2008 году компания Numonux представила память, изготовленную по 90-нм техпроцессу, емкостью 128 Мбит. В 2012 году уже компания Micron представила память, изготовленную по 45-нм техпроцессу, емкостью 1 Гбит. В 2015 году две компании Intel и Micron представили память 3D Xpoint. В 2018 году была выпущена энергонезависимая память под брендом Intel Optane емкостью до 64 ГБ с временем записи около 30 нс [23,24].

Стремительное развитие искусственного интеллекта и когнитивных вычислений стимулирует поиск эффективных решений для хранения и обработки данных. Нейроморфные вычислительные системы часто строятся на основе ячеек памяти, поэтому достижения в области PCM могут быть востребованы в

нейроморфной архитектуре. Такие применения предъявляют повышенные требования к скорости, долговечности и энергоэффективности устройств. Перспективным направлением также представляется использование РСМ в нейроморфной фотонике. Тем не менее, ключевыми проблемами, ограничивающими дальнейшее развитие РСМ, остаются изменение сопротивления со временем и относительно высокое энергопотребление [25].

Различные исследования, начавшиеся после открытия ХСП, показали, что эти материалы могут применяться во многих сферах, за пределами запоминающих устройств. Спрос на эти материалы обусловлен их уникальными свойствами: высокой прозрачностью в инфракрасном диапазоне и управляемым показателем преломления за счет модификации химического состава [22,26].

Одним из технологически значимых свойств ХСП является относительно низкая температура размягчения, что создаёт предпосылки для формирования оптических элементов методами термомеханической обработки — растяжения и прессования. Благодаря прозрачности в инфракрасном диапазоне спектра такие материалы находят применение в оптических системах ночного видения и других устройствах ИК-техники.

Ряд халькогенидных составов характеризуется высоким показателем преломления, превышающим значение 3 [27]. Данное свойство открывает возможности для создания интерференционных многослойных отражающих покрытий, а также для использования в различных сегментах фотовольтаики [26,28]. Отдельного внимания заслуживают стекла на основе системы Ge-Ga-S, легированные редкоземельными элементами: их уникальные оптические характеристики обусловили применение в качестве активной среды в волоконно-оптических линиях передачи [29].

Особый интерес представляют фотоиндуцированные изменения свойств халькогенидных стёкол. Под воздействием света в материалах наблюдаются обратимые изменения целого комплекса параметров: оптической плотности (фотопотемнение), электрической проводимости [30], растворимости [31], а также механических характеристик [32]. Совокупность этих эффектов обеспечивает

основу для разработки функциональных элементов — оптических модуляторов и электрических переключателей нового поколения.

1.1.2 Эффекты переключения в системах на основе халькогенидных полупроводников

Электрическое переключение проявляется уже в простейших планарных структурах. Такие структуры состоят из пары металлических электродов и расположенной между ними полупроводникового халькогенидного материала. Стоит отметить, что такие материалы в слабых электрических полях демонстрируют поведение, характерное для собственного полупроводника [33]. По мере роста напряжённости поля зависимость тока от напряжения перестаёт соответствовать закону Ома, а при достижении критического порога [34] структура резко переходит из высокоомного состояния в низкоомное. Сопротивление при таком переходе снижается до величины, сравнимой с контактным сопротивлением электродов [35]. Поддержание низкоомного состояния обеспечивается протекающим током: при его снижении ниже определённого уровня [36] система возвращается в исходное высокоомное состояние.

С момента открытия эффекта электрического переключения в халькогенидных полупроводниках (ХСП) было предложено несколько конкурирующих теоретических моделей, объясняющих его физическую природу.

Модель двойной инжекции [36].

1. Носители заряда инжектируются в объём аморфной плёнки непосредственно из металлических электродов.
2. Низкая подвижность носителей в ХСП [37] в сочетании с высокой концентрацией ловушек [38] препятствует их дальнейшему распространению вглубь материала.
3. Накопление объёмного заряда у электродов формирует туннельно-прозрачные барьеры и вызывает резкое снижение сопротивления структуры.

Модель ударной ионизации [39,40]:

1. Основана на процессе заполнения ловушечных состояний при высокой напряжённости электрического поля.
2. Ионизация приводит к одновременному увеличению концентрации свободных носителей и нейтрализации ловушек.
3. Нейтрализация ловушек повышает подвижность заряда, что создаёт положительную обратную связь и вызывает лавинообразный рост тока через структуру.

Модель флуктуаций локальной концентрации носителей [41]:

1. Ключевую роль играют пространственные флуктуации концентрации заряда в объёме ХСП.
2. Каждая флуктуация изменяет локальное распределение электрического поля в межэлектродном пространстве.
3. Таким образом формируются изолированные области с повышенной концентрацией носителей, которые при соединении образуют непрерывный токопроводящий канал.

Модель термической активации захваченных носителей [42–44]:

1. Перенос заряда осуществляется посредством термически активированных прыжков носителей между ловушками.
2. Механизм схож с эффектом Пула–Френкеля [45]: сильное электрическое поле снижает эффективную энергию активации проводимости.
3. Носители последовательно продвигаются к краю зоны проводимости; у катода формируется туннельно-прозрачный барьер, что приводит к падению сопротивления структуры.

Модель туннелирования между ловушками [46]:

1. Акцент сделан на квантовом туннелировании термически активированных носителей через потенциальные барьеры, разделяющие соседние ловушечные состояния.
2. Данный механизм дополняет представления о переносе заряда в условиях сильного поля.

Многообразие имеющихся гипотез подчёркивает сложность физических процессов, лежащих в основе электрического переключения в ХСП. На современном этапе развития науки единой общепринятой теории данного явления не существует.

Среди халькогенидных полупроводников выделяют два типа поведения после снятия напряжения: в одних материалах происходит спонтанное восстановление высокоомного состояния, в других — низкоомное состояние сохраняется. Последнее явление получило название «эффект памяти» и связывается с обратимым фазовым переходом между аморфной (стеклообразной) и кристаллической фазами [22,47–51]. Переход инициируется джоулевым разогревом материала при протекании тока. Хотя подобные фазовые превращения наблюдаются во многих веществах, в халькогенидных системах с эффектом переключения для их реализации требуется сравнительно низкое напряжение — всего несколько вольт [52,53].

1.1.3 Кристаллизация и аморфизация структур фазопеременных материалов

Для реализации эффекта памяти материал должен обладать возможностью обратимого переключения между аморфным и кристаллическим состояниями, причём процесс кристаллизации должен иметь низкую энергию активации, что обеспечивает высокую скорость переключения при умеренном нагреве.

Перевод материала в аморфное состояние осуществляется с помощью короткого импульса высокой амплитуды (рисунок 1.1) [54].

Аморфизация материала из кристаллического состояния производится путем его разогрева до температуры плавления. Хотя фаза плавления длится всего несколько десятков пикосекунд [53], полный цикл аморфизации, включая нагрев и охлаждение, занимает десятки наносекунд. Для разогрева материала подаётся импульс с высоким напряжением (RESET) с крутыми фронтами [23]. Суммарная рассеиваемая мощность должна быть достаточно высокой, чтобы температура материала достигала значения, превышающего температуру плавления. Такие материалы для операции RESET плавятся при температурах выше 1000 К [55].

Индукцированное плавление нарушает периодическое расположение атомов. Чтобы зафиксировать неупорядоченное состояние, фазопеременный материал после расплавления необходимо быстро охладить. Таким образом, быстрое охлаждение позволяет "заморозить" атомы, не дав им перестроиться и занять наиболее энергетически выгодную конфигурацию, во время охлаждения формируя аморфное состояние [23]. В работах [3,56] показано, что материал $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ может переходить в стеклообразное состояние без расплавления, за счёт перестройки ближнего порядка атомов германия при оптическом воздействии.



Рисунок 1.1 – Режим работы ячейки фазовой памяти

Кристаллизация аморфной фазы (операция SET) достигается подачей более длительного импульса умеренной амплитуды, обеспечивающего нагрев материала до температуры в диапазоне 500–600 К — выше температуры кристаллизации, но ниже температуры плавления [55]. При этом атомы получают достаточную подвижность для формирования упорядоченной кристаллической структуры. Время кристаллизации, как правило, составляет от десятков до сотен наносекунд, что значительно дольше, чем время аморфизации.

Ряд исследований [57–62] демонстрирует возможность кристаллизации халькогенидных материалов без прохождения стадии расплавления. Ключевую роль в этом процессе играет сильное электрическое поле, которое стимулирует

образование кристаллических зародышей и инициирует последующую кристаллизацию аморфной фазы.

Сочетание эффектов переключения и памяти определило ХСП как одного из наиболее перспективных классов материалов для создания энергонезависимых запоминающих устройств [22]. Принцип записи и хранения информации в таких системах базируется на управляемом переходе активного элемента между аморфной и кристаллической фазами, что обусловило их название — устройства *фазовой памяти*. К числу ключевых преимуществ фазовой памяти относятся: длительный срок сохранения записанной информации, высокая скорость операций записи/чтения, высокая технологическая масштабируемость и относительная простота архитектуры ячеек памяти [63].

1.1.4 Конструкции ячеек фазовой памяти

Для построения устройств фазовой памяти наиболее широко применяется халькогенидный сплав на основе системы Ge–Sb–Te [64], обладающий высоким контрастом сопротивления между фазовыми состояниями. Типичная ячейка РСМ спроектирована так, чтобы минимальный объём фазопеременного материала полностью перекрывал путь прохождения тока. Таким образом, необходимый для перезаписи ячейки ток сводится к минимуму, что повышает энергоэффективность ячейки памяти. Уменьшение объема материала не только уменьшает энергопотребление [65], но также увеличивает быстродействие [66] и плотность записи.

Конструкции ячеек РСМ условно делятся на две категории:

- конфигурации с ограничением по площади контакта — активная зона формируется за счёт минимального размера контактной площадки одного из электродов;
- конфигурации с ограничением по объёму (замкнутые структуры) — объём фазопеременного материала минимизирован.

Центральную роль в функционировании ячейки играет зона соприкосновения электрода-нагревателя с халькогенидным материалом. Для изготовления

нагревательного элемента используются проводники с повышенным удельным сопротивлением, среди которых наиболее распространены нитрид титана [44] и вольфрам [67]. При пропускании импульса тока через контактную область выделяется джоулево тепло, достаточное для запуска обратимой трансформации материала из аморфной фазы в кристаллическую и обратно.

Среди решений с ограничением по площади контакта наибольшее распространение получили две архитектуры (рисунок 1.2), столбиковая (вариант а), где минимальным элементом выступает контактная площадка между нижним нагревательным электродом и халькогенидной плёнкой, и поровая (вариант б). При идентичной площади поперечного сечения активной зоны поровые структуры обеспечивают снижение токов перезаписи относительно столбиковых аналогов.

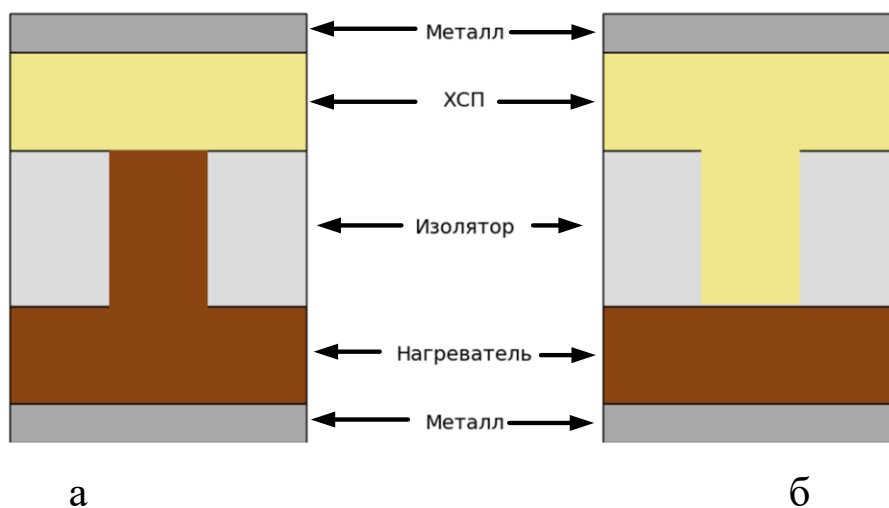


Рисунок 1.2 – Схематическое изображение архитектур ячеек фазовой памяти:

а — столбиковая; б — поровая

В столбиковой архитектуре халькогенидный слой и верхний электрод создаются как элементы сублитографических размеров, размещённые на поверхности массивного нижнего нагревательного электрода [54]. Геометрические параметры активной области напрямую определяются диаметром микростолбика-нагревателя. Максимальная плотность тепловыделения локализована в зоне прямого контакта нагревателя с пленкой ХСП [58]. Распространение тепла от точечного источника в объёме материала обуславливает формирование аморфной области в виде полусферы при операции записи (рисунок 1.3) [68].

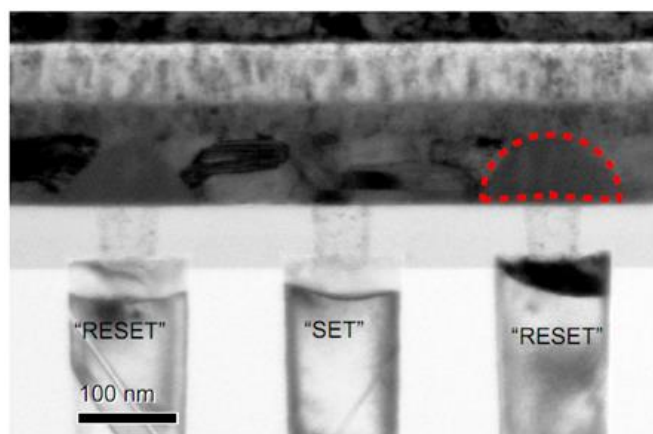


Рисунок 1.3 – Изображение ячеек фазовой памяти в просвечивающем электронном микроскопе [68]

Важными параметрами при проектировании ячеек также являются толщина халькогенидной плёнки и её теплопроводность. Увеличение толщины снижает теплопотери в подложку, что позволяет инициировать фазовый переход при меньшей плотности тока [69].

Характерное время теплового процесса определяется общей тепловой массой системы. Соответственно размещение нагревателя в непосредственной близости от активной области позволяет уменьшить как тепловую массу, так и постоянную времени (рисунок 1.4).

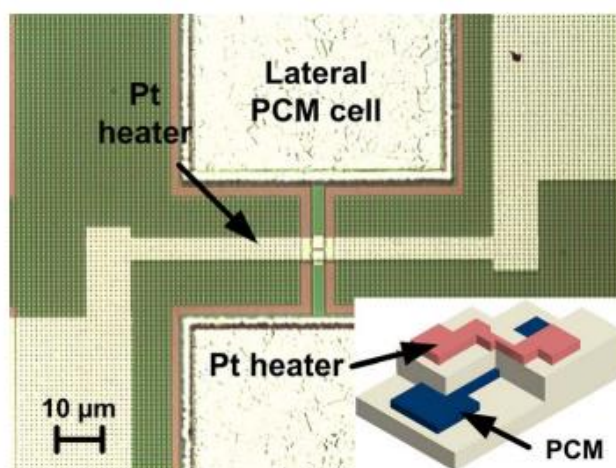


Рисунок 1.4 – Микроскопическое изображение ячейки памяти. Платиновый нагреватель интегрирован над боковой ячейкой фазового перехода (вставка в правом нижнем углу). Нагреватель перекрывает узкую область программируемого материала [70]

Другой подобной конструкцией является поровая ячейка, в которой в изоляционном материале поверх нижнего электрода образуется сублитографическое отверстие, заполненное материалом ХСП [54]. Отличительной особенностью данных ячеек (рисунок 1.2, б) является практически полное отсутствие растекания теплового потока внутри ячейки. Это снижает диссипацию энергии и повышает энергоэффективность устройства. Однако изготовление таких структур требует более сложного способа осаждения халькогенидных материалов [71], что ограничивает их распространённость.

К числу других реализаций замкнутых ячеек относятся:

- мостиковая ячейка, где узкая полоска ультратонкого фазопеременного материала соединяет два электрода [72],
- μ -trench и dash-ячейка — модификации поровой архитектуры [54],
- межфазная PCM (iPCM), использующая сверхрешётчатые структуры из чередующихся кристаллических слоёв разного состава [73].

В работе [74] продемонстрировано переключение сверхрешеток между состояниями с высоким и низким сопротивлением без расплавления материала.

Важной особенностью PCM является возможность аналогового управления размером аморфной области посредством подачи электрических импульсов различной амплитуды и длительности. Это является следствием неоднородного распределения температуры внутри устройства PCM. В грибовидных ячейках максимальная температура при джоулевом нагреве достигается у границы контакта с нижним электродом. Следовательно, при подаче импульса RESET приводит к расширению расплавленной зоны и формированию большей аморфной области (рисунок 1.5) [23].

Увеличение аморфной области приводит к росту сопротивления устройства PCM. Следовательно, используя это свойство, можно закодировать более 1 бита информации в одном устройстве PCM, поскольку может быть достигнуто множество различных состояний сопротивления, каждое из которых может составлять определённую битовую комбинацию ("00", "01" и т.д.). Также можно

изменять ширину импульса (для сигнала типа SET) или длину его заднего фронта, чтобы запрограммировать несколько уровней сопротивления [72].

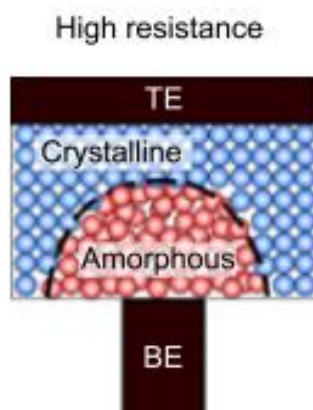


Рисунок 1.5 – Иллюстрация аморфного состояния в ячейке фазовой памяти [23]

Зависимость сопротивления ХСП-пленки от подводимой мощности при программировании называется кривой режимов записи. Одна из таких типичных зависимостей, полученная для грибовидной ячейки, первоначально находившейся в аморфном состоянии, показано на рисунке 1.6 [23].

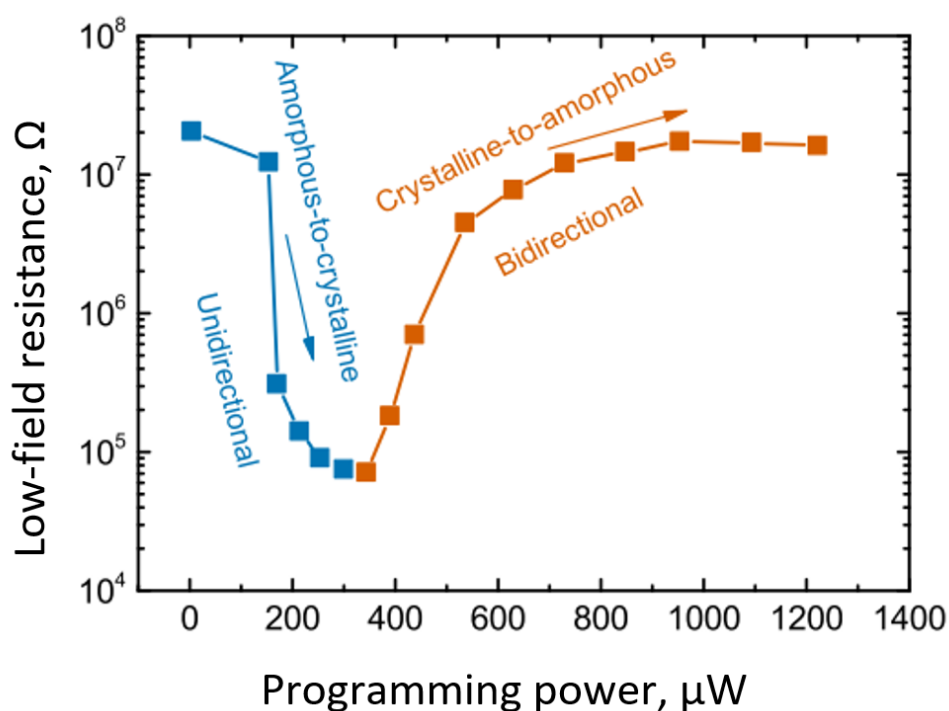


Рисунок 1.6 – Иллюстрация фазового перехода в ХСП в зависимости от подводимой мощности [23]

Левая часть графика однонаправленна: она соответствует фазовому переходу из аморфного состояния в кристаллическое, обратный переход здесь невозможен. Правая часть графика режимов программирования, в основном двунаправленная. Это означает, что в этом режиме программирования могут быть реализованы как фазовые переходы как из кристаллического состояния в аморфное, так и из аморфного состояния в кристаллическое [23].

1.1.5 Области применения фазопеременных запоминающих устройств

Фазовая память реализует запись данных за счёт управляемого переключения халькогенидного материала между высокоомным аморфным и низкоомным кристаллическим состояниями [75]. Эта чётко выраженная бинарная разница сопротивлений обеспечивает надёжное хранение одного бита на ячейку, что делает РСМ перспективной заменой традиционной энергонезависимой памяти. Фазовая память на основе GeSbTe обладает повышенной радиационной стойкостью [76], что делает её перспективной для применения в космических условиях.

Традиционная РСМ позволяет хранить 1 бит на ячейку (0 или 1). Однако многоуровневая память расширяет эту концепцию, позволяя сохранять несколько битов в одной ячейке. Это достигается путем создания промежуточных состояний между полностью аморфным и полностью кристаллическим состояниями, каждое из которых имеет свой уровень сопротивления [77–79]. В работе [80] представлена ячейка с четырьмя различными уровнями сопротивления, что позволяет ей хранить два бита информации (00, 01, 10, 11), а в [72] продемонстрирована многоуровневая ячейка, способная хранить до 3 бит (8 уровней сопротивления).

Аналоговая память на основе фазопеременных материалов (также называемая памятью с непрерывным состоянием) развивает эту концепцию, позволяя использовать непрерывный набор состояний сопротивления. Это особенно полезно в задачах искусственного интеллекта, где веса нейронных сетей представлены действительными числами, а не двоичными значениями. Аналоговая память сохраняет эти значения более эффективно, что повышает производительность при обучении глубоких нейронных сетей [81].

У фазовой памяти есть несколько преимуществ. Высокая скорость переключения между состояниями [53] делает ее подходящей для высокоскоростных операций чтения/записи. Фазопеременные материалы могут выдерживать большое количество циклов записи [4], что имеет решающее значение для приложений искусственного интеллекта, требующих частого обновления весов. Возможность создания нескольких уровней сопротивления [77–80] в одной ячейке обеспечивает более высокую плотность записи, сокращая физические затраты и энергопотребление систем искусственного интеллекта. Многоуровневая и аналоговая память позволяет снизить энергопотребление, необходимое для операций чтения и записи, по сравнению с традиционной двоичной памятью.

Аналоговая память может более эффективно сохранять значения весов нейронных сетей [82], сокращая вычислительную нагрузку и повышая скорость обучения. Выполняя вычисления непосредственно в памяти, можно значительно сократить время передачи данных и потребление энергии. Многоуровневая и аналоговая память могут обеспечить более мощные и эффективные возможности искусственного интеллекта на периферийных устройствах, таких как смартфоны.

Со временем сопротивление промежуточных состояний может дрейфовать, вызывая ошибки при хранении данных [83]. Эта проблема решается через алгоритмы коррекции ошибок и оптимизацию материалов. Точная настройка и считывание промежуточных состояний сопротивления могут быть сложной задачей. Высокие температуры снижают стабильность фазовых состояний, поэтому для корректной работы требуются эффективное терморегулирование и материалы с повышенной термической стабильностью.

1.2. Электрическое сопротивление фазопеременных материалов

Принцип работы PCM значительно отличается от традиционных технологий, таких как флэш-память или DRAM, которые основаны на накоплении заряда в плавающем затворе (флэш) или конденсаторе (DRAM) [73]. В PCM информация хранится в зависимости от фазового состояния материала, которое обратимо переключается между аморфным и кристаллическим состояниями.

Запись данных в РСМ-ячейку осуществляется электрическими импульсами, которые переводят материал в кристаллическое или аморфное состояние с различным электрическим сопротивлением. Операция считывания выполняется путём измерения сопротивления элемента.

Количество уровней сопротивления, которые можно записать, ограничено соотношением сигнал/шум схемы считывания. Стохастический характер явлений, сопровождающих фазовый переход [23], является еще одним внутренним источником шума. Однако на практике шум является не единственным ограничением [72,74]. Другой серьезной проблемой для разработчиков РСМ стало явление дрейфа сопротивления [83,84], которое представляет собой постепенное изменение сопротивления ячейки РСМ с течением времени.

Перевод активной области ячейки фазовой памяти в аморфное состояние (например, путем подачи импульса RESET) приводит к увеличению сопротивления. Дрейф сопротивления зависит от времени по степенному закону. Значение коэффициента дрейфа определяется типом ячеек (геометрические параметры ячейки, параметры фазопеременного материала), технологией производства ячеек [23].

Реализация РСМ с несколькими битами на ячейку ограничена из-за дрейфа сопротивления аморфной фазы, способствующего перекрытию уровней сопротивления [83]:

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{t}{t_0} \right)^v \quad (1.1)$$

где ρ и ρ_0 – сопротивления в момент времени t и t_0 соответственно, а v – коэффициент дрейфа [6,83,85].

Коэффициент дрейфа может быть получен из наклона временной зависимости сопротивления в двойных логарифмических координатах.

Коэффициент дрейфа сопротивления обычно находится в диапазоне значений от 0,04 до 0,1 [2,83,85–87]. Наличие эффекта дрейфа сопротивления не является проблемой для памяти, основанной на двух различных стабильных состояниях, поскольку контраст между состояниями улучшается со временем [88] (в случае

отсутствия переходов к кристаллической фазе). Однако это является очень серьезной проблемой для многоуровневой памяти [89], основанной на программировании ячейки с различными сопротивлениями аморфной фазы [78,80]. Каждый уровень в такой памяти имеет свое сопротивление, отличное от сопротивления других уровней. При этом значения сопротивления составляют три порядка величины между полностью кристаллическим и полностью аморфным состояниями [88]. Таким образом, дрейф сопротивления приводит к перекрытию уровней и существенно ограничивает их число в многоуровневой памяти. На дрейф сопротивления оказывает значительное влияние температура [85,90], её повышение способствует ускорению дрейфа [6]. Кроме того, в работах [5,91] указывается, что изменение запрограммированного сопротивления зависит от сопротивления и тока при считывании [77].

1.2.1 Физическая природа дрейфа электрического сопротивления

Дрейф сопротивления в устройствах РСМ объясняется как следствие спонтанной структурной релаксации материала в аморфном состоянии [84,87,92,93]. Данная структурная релаксация является прямым следствием процесса аморфизации. Быстрое охлаждение расплавленного материала ХСП приводит к "заморозке" атомарных конфигураций с высоким напряжением. Со временем происходит релаксация, атомная конфигурация изменяется и стремится занять энергетически более выгодную конфигурацию. Авторы [94–96] показали, что рост сопротивления обусловлен атомными перестройками, происходящими в ходе структурной релаксации.

В работах [95,96] предложено описание микроскопической картины структурной релаксации и природы "идеального стекла" для материала с фазовым переходом GeTe. Авторы [97] проанализировали геометрические и электронные структуры локализованных состояний в запрещённой зоне $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (GST225), участвующие в процессе дрейфа сопротивления. В кристаллической фазе GeTe атомы как Ge, так и Te трижды скоординированы. Большинство локализованных состояний в запрещённой зоне создаются группами атомов германия (Ge),

расположенных близко друг к другу. При этом хотя бы у одного атома Ge окружение (координация) отличается от остальных [95,98].

С учётом различий в методах классификации химических связей авторы [96] предполагают, что дрейф обусловлен исчезновением цепочек гомополярных связей Ge–Ge, что приводит к расширению запрещённой зоны и уменьшению хвостов Урбаха. Дополнительные типы дефектов образуются из тетраэдрических четырехкратно скоординированных атомов Ge. Дрейф сопротивления связан с поглощением этих дефектов в направлении структур с более низкой энергией, имеющих химический порядок и координационные числа, аналогичные координационным числам в кристаллической фазе, и с удалением растянутых связей в аморфной сетке [95].

В [95] показано, что увеличение сопротивления связано с топологией GeTe в аморфной фазе, стремящейся к менее растянутым связям Ge-Te с расстоянием приблизительно 2,8 Å и со степенью поляризации связи ~0,35.

Исследования, проведенные в [95,96], имеют некоторые различия, кроме того, они дают довольно четкое представление о процессах, происходящих во время релаксации в направлении получения идеального стекла. Все эти исследования едины в том, что дрейф приводит к поглощению дефектов в аморфном GeTe, вызванных группами атомов Ge, в которых координация по крайней мере одного атома Ge отличается от координации остальных.

Увеличение стабильности сопротивления связано с поглощением этих дефектов, сопровождающимся медленной эволюцией сети связей в направлении структур с химическим порядком и координационными числами, аналогичными тем, что в кристаллической фазе. Однако работы расходятся в объяснении механизма роста сопротивления: одни связывают его со смещением уровня Ферми к середине запрещённой зоны (ЗЗ) при неизменной её ширине, другие — с увеличением ширины ЗЗ. В [95] отмечается, что ширина запрещённой зоны не меняется, но отмечено уменьшение числа состояний в ней, что приводит к смещению уровня Ферми к середине зоны. Этот сдвиг уровня Ферми увеличивает

энергию активации проводимости и, таким образом, приводит к увеличению сопротивления [95].

Напротив, в [99] сообщают, что расширение запрещённой зоны происходит при дрейфе в результате усиления искажения Пайерлса, связанного с уменьшением числа тетраэдрически скоординированных атомов Ge. Более того, экспериментальное подтверждение расширения запрещённой зоны при дрейфе также было зафиксировано с помощью измерений инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (FTIR) [100].

Из графика зависимости коэффициента поглощения (рисунок 1.7) видно, что оптическая ширина запрещённой зоны увеличивается при дрейфе, что проявляется в сдвиге края поглощения в область более высоких энергий для образцов, подвергнутых отжигу при повышенных температурах. Однако свёртка экспоненциальных хвостов ловушечных состояний (экспоненциальный хвост поглощения ниже примерно на 0,8 эВ) остается практически неизменной. При условии, что уровень Ферми не изменяет своего положения относительно дна зоны проводимости и потолка валентной зоны, этот результат согласуется с ростом энергии активации при температурной выдержке [90].

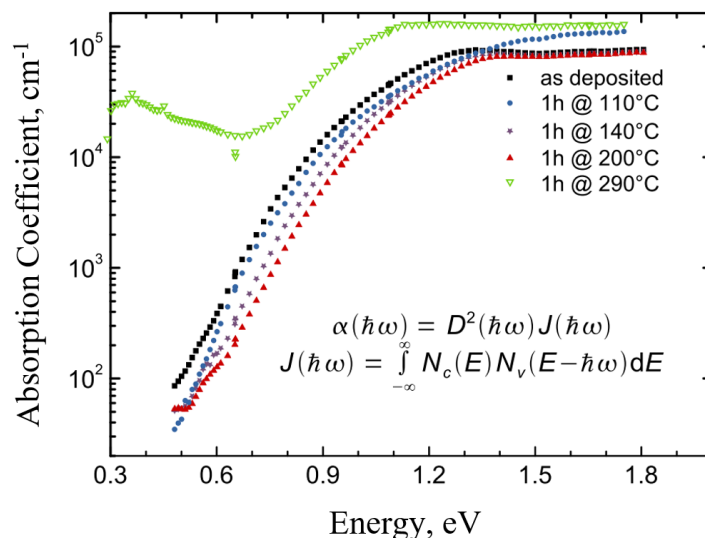


Рисунок 1.7 – Коэффициент поглощения GeTe, измеренный методом фототермической отклоняющей спектроскопии [90]

В работах [95,101,102] приведено наиболее распространенное объяснение эффекта дрейфа сопротивления, связанное с концепцией структурной релаксации.

Однако дрейф экспериментально наблюдается и при низких температурах ≈ 125 К [6], где любая структурная перестройка должна быть заморожена. В работе [1] предложена концепция чисто электронного механизма дрейфа, заключающаяся в изменении заполнения дефектов носителями заряда [103].

1.2.2 Температурная зависимость удельного сопротивления

В аморфных материалах на основе Ge–Sb–Te удельное сопротивление, как правило, уменьшается с ростом температуры. При определённой для каждого материала температуре происходит фазовый переход, сопровождающийся резким (на 3–4 порядка) падением удельного сопротивления (рисунок 1.8).

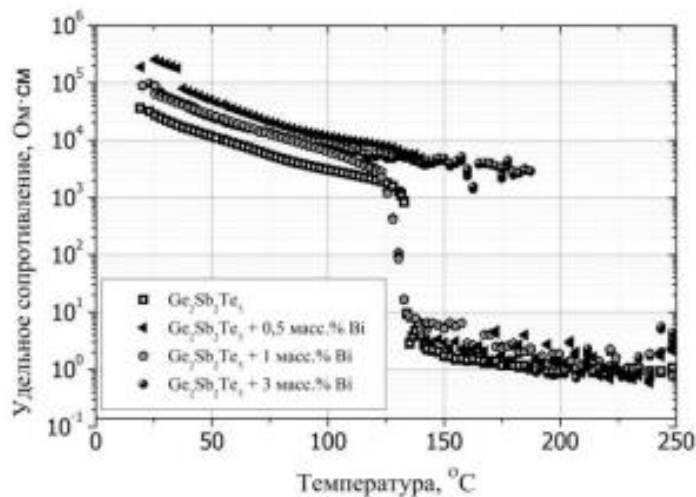


Рисунок 1.8 – Температурные зависимости удельного сопротивления тонких пленок системы Ge-Sb-Te-Bi [106]

Температурная зависимость электрической проводимости в материалах с фазовым переходом напоминает поведение уравнения Аррениуса, при этом значение энергии активации (E_A) обычно составляет около половины ширины запрещённой зоны. При так называемом закреплении уровня Ферми в аморфных полупроводниках [104] вблизи середины запрещённой зоны значение E_A может быть связано с положением уровня Ферми (E_F). Однако это верно только в пределах не зависящего от температуры положения уровня Ферми, что приводит к строго линейной зависимости электрической проводимости в координатах Аррениуса [105]. Для материалов с фазовым переходом линейная зависимость проводимости

в координатах Аррениуса встречается редко. Эти отклонения указывают на температурную зависимость положения уровня Ферми [103].

Аморфные материалы с фазовым переходом имеют большое количество ловушечных состояний в запрещённой зоне [107]. Заряженные ловушки нарушают профиль локального потенциала и изменяют локальное электрическое поле, подавляя проводимость [108].

Таким образом, аморфные ячейки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проявляют эффект дрейфа даже при достаточно низких температурах (рисунок 1.9, рисунок 1.10).

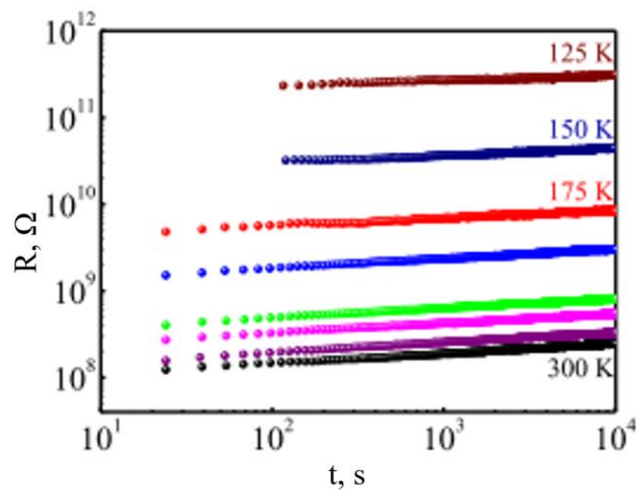


Рисунок 1.9 – Графики зависимости сопротивления (R) от времени (t) для аморфизованных линейных ячеек $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, при температурах от 125 до 300 К с интервалом 25 К [6]

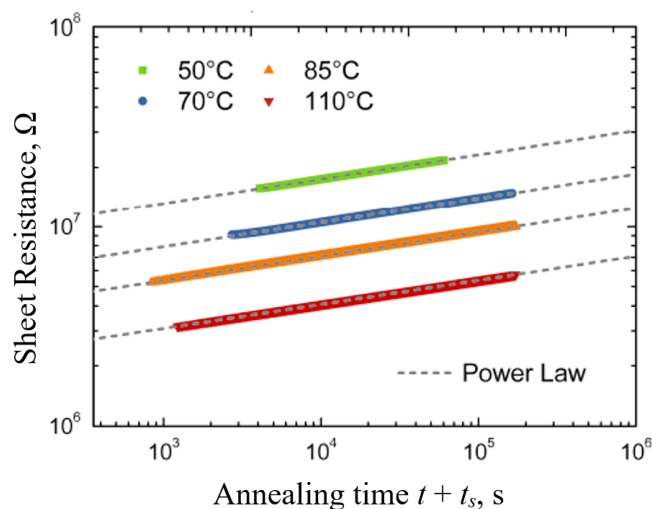


Рисунок 1.10 – Графики временной зависимости сопротивления для аморфных пленок GeTe при температурах выдержки 50 °C, 85 °C, 70 °C, 110 °C [90]

Авторы [87] сообщают, что для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ коэффициент дрейфа v обратно пропорционален текущей температуре T . С учетом этого они предложили эмпирический параметр $E_{drift} = vk_B T$, (k_B постоянная Больцмана), который назвали энергией дрейфа. E_{drift} не зависит от температуры считывания T , но энергия дрейфа линейно зависит от температуры выдержки (рисунок 1.11).

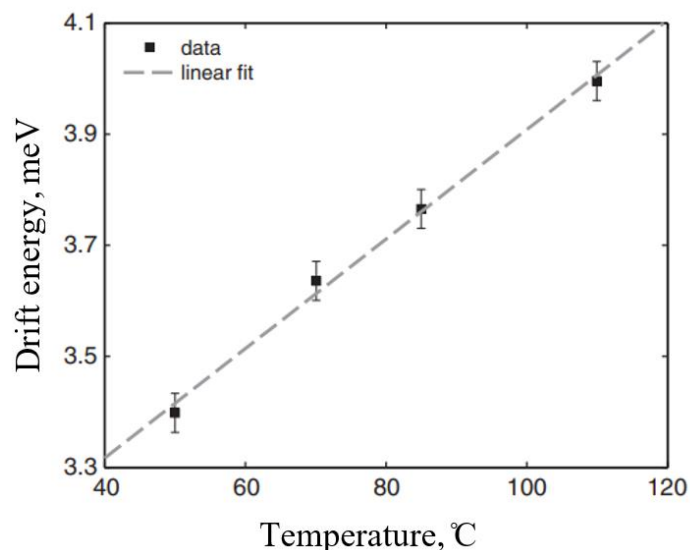


Рисунок 1.11 – Зависимость энергии дрейфа GeTe от температуры выдержки [90]

Если захват и излучение зарядов в ловушках играют значительную роль в дрейфе сопротивления аморфизированных ячеек, то ожидается отклик на фотовозбуждение (рисунок 1.12).

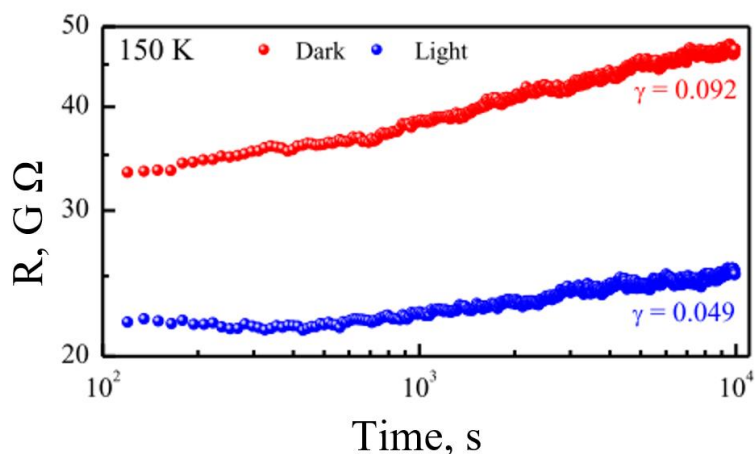


Рисунок 1.12 – Графики зависимости сопротивления от времени для двух аморфизированных ячеек, в темноте (красная линия) и при освещении (синяя линия) для 150 K [6]

Фотовозбуждение приводит к снижению сопротивления и уменьшению коэффициента дрейфа, что свидетельствует о существенном вкладе фотоиндуцированных носителей заряда в электрическую проводимость при низких температурах. Эксперименты с периодическим воздействием света выявляют быструю и медленную реакцию. Временной масштаб медленного отклика (~ 10 минут при 150 K) указывает на то, что очень медленный обмен зарядами между ловушками оказывает значительное влияние на электропроводность и сопротивление стабилизируется при освещении в течение каждого цикла. Все это указывает на электронную природу дрейфа сопротивления в аморфном $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [6].

1.2.3 Взаимосвязь энергии активации проводимости и дрейфа электрического сопротивления

Авторы [42,83,87,90,108] указывают на увеличение энергии активации проводимости в аморфной фазе у материалов ХСП одновременно с дрейфом сопротивления. В работах [83,87] значение E_A определяют прямыми измерениями проводимости. В работе [83] показано увеличение энергии активации для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с 0,22 эВ, определенного непосредственно после аморфизации, до 0,38 эВ после температурной выдержки при 443 K. В работе [87] также зафиксирован рост энергии активации $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Так E_A , измеренная после температурной выдержки при 363 K, увеличилась на 40 мэВ после последующей выдержки при 403 K. Кроме того, увеличение энергии активации при дрейфе сопровождается увеличением ширины оптической запрещенной зоны [108].

Таким образом, энергия активации проводимости является важным параметром для материала в аморфной фазе [83]. В простейшей модели полупроводника с одним типом носителей заряда E_A связана с разницей между шириной запрещенной зоны и положением уровня Ферми [83,87] и составляет примерно половину величины запрещенной зоны. Значение энергии активации определяют непосредственно из наклона зависимости (натурального логарифма) сопротивления R как функции температуры T :

$$R = R^* \exp \left(\frac{E_A}{k_B T} \right), \quad (1.2)$$

где T – абсолютная температура, R^* – предэкспоненциальный множитель в виде сопротивления, R^* – электрическое сопротивление. И по наклону графика зависимости $\ln R$ (от $1/k_B T$), получают информацию о ширине запрещённой зоны материала.

Обычное значение показателя дрейфа сопротивления для материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ $\nu = 0,1$ для аморфного состояния, в то же время для кристаллического состояния он меньше 0,05 (но не равен 0). Изменение значения дрейфа сопротивления в зависимости от фазового состояния является одной из важных проблем, стоящей перед многоуровневой фазопеременной памятью. Что также ограничивает число надёжно различимых уровней сопротивления, пригодных для реализации многоуровневой памяти [79].

1.2.4 Влияние энергии активации на дрейф сопротивления аморфных материалов с фазовым переходом

В работе [87] приведены временные зависимости энергии активации для различных температур выдержки (рисунок 1.13).

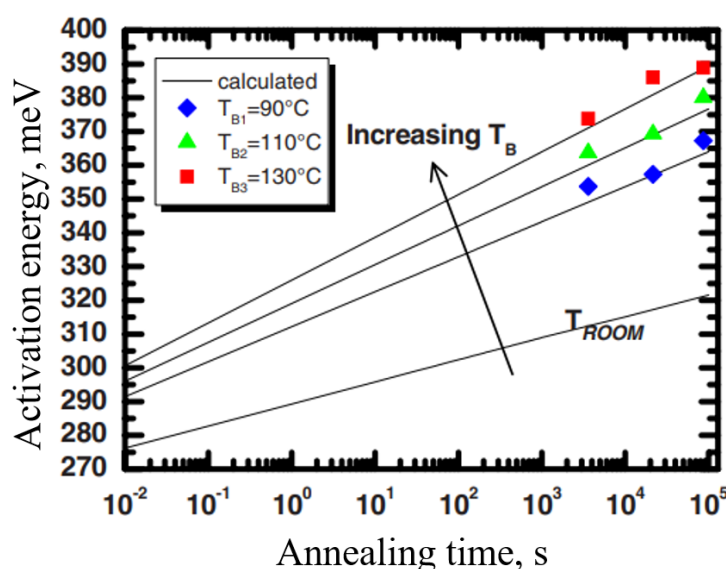


Рисунок 1.13 – Временная зависимость энергии активации проводимости $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при различных температурах выдержки и ее экстраполяция на комнатную температуру [87]

С увеличением температуры выдержки энергия активации сдвигается в сторону более высоких значений.

В работе [5] авторы приводят результаты исследования временных зависимостей энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя для материалов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeTe , AgInSb_2Te (рисунок 1.14).

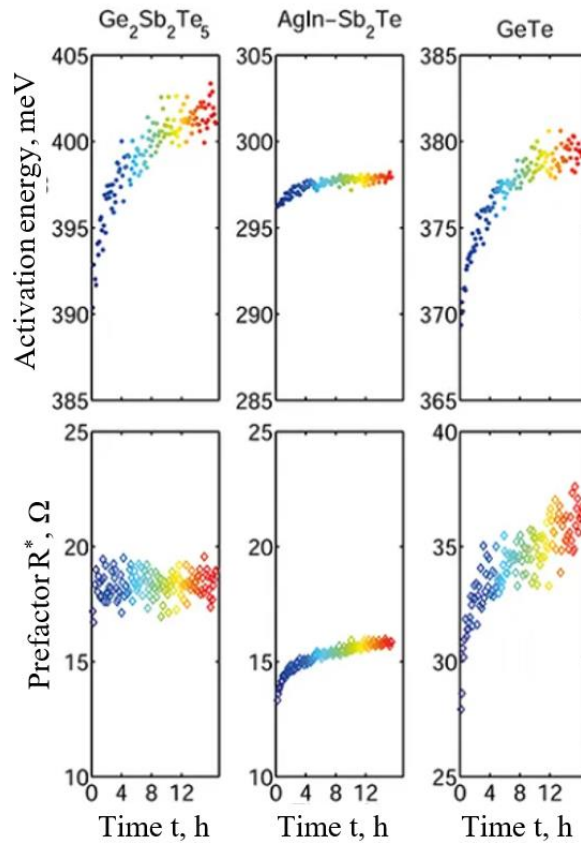


Рисунок 1.14 – Измерение энергии активации проводимости с временным разрешением (вверху) и предэкспоненциального множителя (внизу) для материалов с фазовым переходом $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (слева), AgInSb_2Te (посередине) и GeTe (справа) [5]

Временная зависимость энергии активации в случае постоянного предэкспоненциального множителя, полученного по уравнению Аррениуса, описывается следующим образом [5]:

$$E_A(t) = k_B T_A \ln \left(\frac{R(t)}{R^*} \right). \quad (1.3)$$

Дрейф сопротивления в аморфной фазе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ можно связать с изменением энергии активации независимо от формы материала (тонкая пленка или

наноструктурированный объект). Это еще раз подтверждает сопоставимость поведения дрейфа в закаленном расплаве и осажденном аморфном материале с фазовым переходом [5].

Значение энергии активации определяется путем сопоставления прямой линии с экспериментальными данными на графике Аррениуса. В то время как в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ демонстрируется рост только энергии активации без изменения предэкспоненциального множителя, в AgInSb_2Te и GeTe демонстрируются увеличение как E_A , так и R^* . В отличие от $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, измерения для AgInSb_2Te и GeTe показывают значительное изменение как энергии активации, так и предэкспоненциального множителя (рисунок 1.14). Постоянное значение R^* в случае $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, по-видимому, является исключением, а не универсальным правилом для поведения дрейфа в аморфных материалах с фазовым переходом. Таким образом, с учетом [87] уравнение (1.3) не универсально для всех аморфных фазоперемежных материалов. Вместо этого общая модель дрейфа в материалах с фазовым переходом должна учитывать временные зависимости как E_A , так и R^* . Возможным объяснением этих экспериментальных результатов может быть изменение температурной зависимости ширины запрещенной зоны, как это было предложено в работе [5].

Для GeTe в [5] были обнаружены небольшие изменения в абсолютных значениях E_A и R^* , в то время как общая тенденция осталась прежней. В работе [109] было показано, что небольшие изменения стехиометрии в GeTe (~1 %) могут привести к значительному изменению энергии активации проводимости. Такие отклонения могут быть вызваны незначительными различиями в параметрах напыления. В случае $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и AgInSb_2Te воспроизведение представленных результатов оказалось возможным.

Поскольку изменения E_A и R^* связаны с изменением сопротивления, то

$$R(T, t) = R^*(T, t) \exp\left(\frac{E_A(T, t)}{k_B T}\right). \quad (1.4)$$

Абсолютное изменение этих параметров должно быть напрямую связано с эффектом дрейфа сопротивления.

Таким образом, становится возможным провести сопоставление между тремя различными материалами. AgInSb_2Te (AIST) демонстрирует лишь слабое увеличение E_A и R^* , что согласуется с низким коэффициентом дрейфа сопротивления, определенным в измерениях при постоянной температуре (рисунок 1.15).

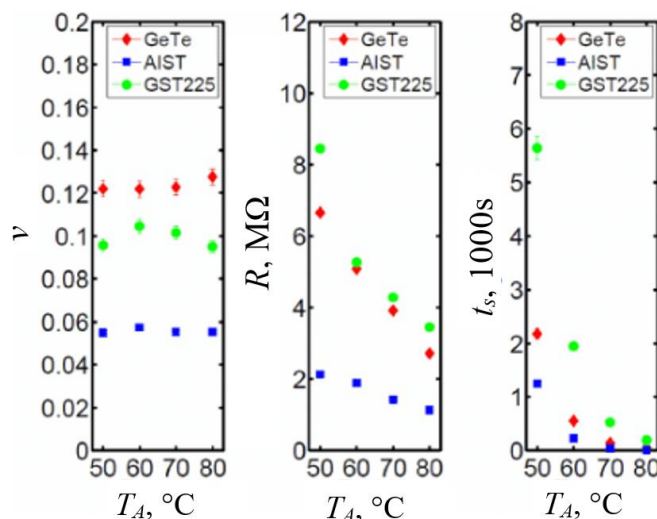


Рисунок 1.15 – Температурные зависимости коэффициента дрейфа сопротивления γ , сопротивления (для материала AIST значение сопротивления увеличено в 10 раз) и виртуального возраста t_s [5]

В AgInSb_2Te изменение R^* явно доминирует над эффектом дрейфа, в отличие от $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, где основной вклад вносит изменение E_A . Изменение сопротивления на самом деле, можно объяснить исключительно изменением энергии активации, в то время как предэкспоненциальный множитель остается постоянным в течение всего периода времени (авторами [5] высокотемпературная выдержка выполнялась в течение 17 часов). В случае GeTe оба компонента вносят примерно равный вклад в изменение сопротивления. Также важно учитывать совокупные относительные изменения, вызванные временным увеличением энергии активации, и то, что предэкспоненциальный множитель R^* для GeTe демонстрирует наибольшее относительное изменение в соответствии с наибольшим показателем дрейфа [5].

1.2.5 Электрические параметры полупроводниковых соединений вдоль квазибинарного разреза GeTe – Sb₂Te₃

В отличие от прочих стеклообразующих сплавов на основе халькогенидов, использовавшихся в 1970-х годах, таких как Si₁₂Te₄₈As₃₀Ge₁₀, широко используемые в настоящее время соединения располагаются вдоль линии GeTe – Sb₂Te₃ (GST) и демонстрируют гораздо более быстрые фазовые превращения [22]. Материалы из этого семейства, например Ge₂Sb₂Te₅, часто используются в оптических накопителях. Второе семейство легированных сплавов Sb–Te, например Ag₅In₅Sb₆₀Te₃₀, также часто используется для оптических запоминающих устройств.

Диаграмма наиболее часто используемых сплавов с фазовым переходом как для PCM, так и для оптических накопителей представлена на рисунке 1.16.

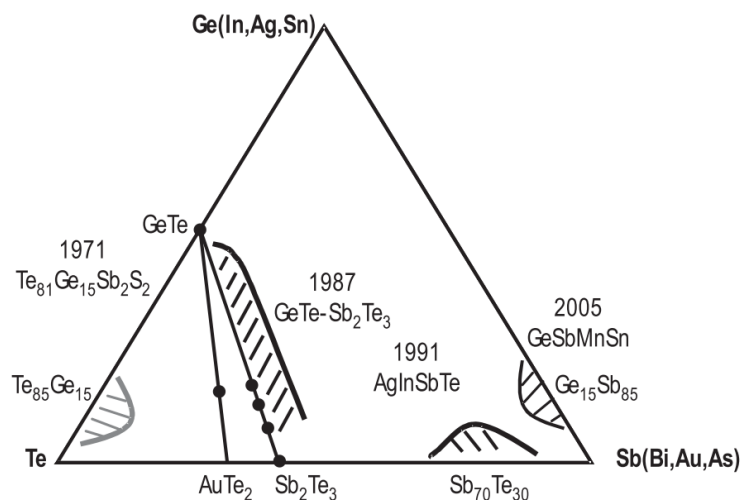


Рисунок 1.16 – Диаграмма используемых материалов с фазовым переходом для PCM и оптических запоминающих устройств [22]

Материалы с фазовым переходом, такие как трехкомпонентные соединения Ge₂Sb₂Te₅, рассматриваются для применения в устройствах энергонезависимой памяти [75]. Это связано с текущим применением соединений GST в оптических устройствах хранения данных. Они были успешно внедрены в перезаписываемых оптических системах хранения данных на оптических дисках CD, DVD и Blu-Ray [110]. Эти материалы показали быстрые и обратимые изменения сопротивления между кристаллической фазой и аморфной фазой [75], процесс кристаллизации

занимает менее 100 нс [110]. Соединения GST являются одними из наиболее перспективных материалов для применения в системах хранения данных. Среди их привлекательных особенностей – простая структура ячеек с высокой масштабируемостью, энергонезависимость, высокая скорость операций чтения/записи (<10 нс) и длительный срок службы ($>10^{12}$ операций). Поскольку соединения GST демонстрируют контраст оптических свойств между аморфным и кристаллическим состояниями 10^3 Ом $\times$ см, они являются также перспективными для энергонезависимых фотонных устройств, таких как полностью оптическая память, нанопиксельные дисплеи [111].

Для устройств фазопеременной памяти одни из наилучших параметров были получены на основе материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Длительность переключения находится в диапазоне 50–100 нс, количество циклов перезаписи доходит до 10^{13} [4]. Несмотря на то, что состав $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ широко используется, его температура кристаллизации и скорость перезаписи далеки от оптимальных. Дальнейшее совершенствование фазопеременной памяти и изготовления ячеек с оптимальными характеристиками требует возможности направленно изменять свойства материалов. Для полупроводников самым распространенным способом по изменению свойств является легирование. Но для материалов ХСП легирование – не эффективный метод по причине высокой плотности состояний в ЗЗ, способствующей эффективному закреплению положения уровня Ферми в середине запрещённой зоны [112]. Авторами работы [4] показано, что переход от GeTe к Sb_2Te_3 приводит к снижению температуры кристаллизации, энергии активации проводимости, длительности фазового перехода. После $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ располагаются GeSb_2Te_4 и GeSb_4Te_7 . Эти три соединения образуют гомологический ряд с закономерным изменением свойств и различаются соотношением $(\text{GeTe})_n(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_m$, где $n:m = 2:1; 1:1; 1:2$ соответственно [4].

Согласно авторам [113], материалы GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 обладают непрямой запрещённой зоной. По мере увеличения доли Sb характер зонного перехода постепенно меняется: от преимущественно непрямого к всё более выраженному прямому. Одновременно с этим фундаментальная ширина

запрещённой зоны уменьшается. Эти значения составляют: для GeTe – 0,56 эВ, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ – 0,42 эВ, GeSb_2Te_4 – 0,44 эВ, GeSb_4Te_7 – 0,32 эВ и Sb_2Te_3 – 0,14 эВ. Увеличение Sb в соединении приводит к сужению ЗЗ. Оптическая ширина ЗЗ также уменьшается: GeTe – 0,8 эВ; $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ – 0,8 эВ; GeSb_2Te_4 – 0,71 эВ; GeSb_4Te_7 – 0,7 эВ; Sb_2Te_3 – 0,52 эВ [113,114].

1.3. Исследования электрофизических свойств полупроводниковых тонкопленочных структур на основе фазопеременных материалов

Исследования температурной зависимости электрической проводимости фазопеременных материалов начинаются с выбора верхней границы температурного диапазона. Как правило, эта граница устанавливается немного ниже температуры кристаллизации, если изучается аморфное состояние. В случае исследования фазового перехода кристаллическая фаза достигается путём нагрева образца до температуры, значительно превышающей температуру плавления.

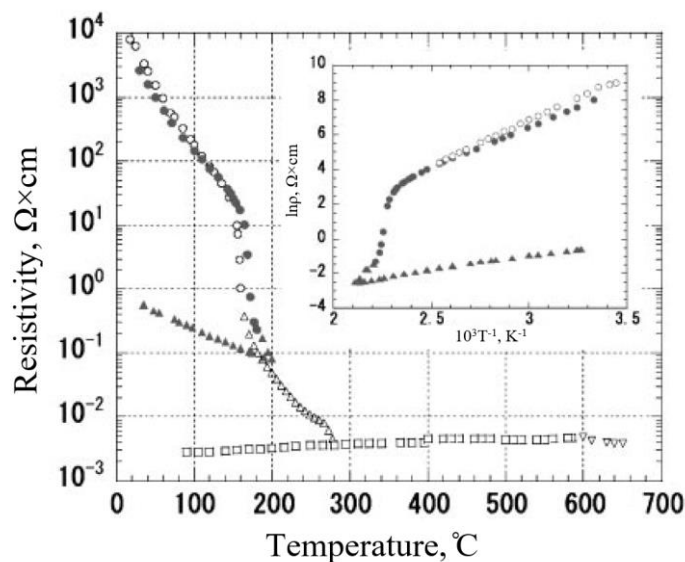


Рисунок 1.17 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления тонкопленочного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с толщинами 110 нм (пустые символы) и 510 нм (закрашенные символы) для аморфного ($\circ$), кубического (Δ), гексагонального ($\square$) и жидкого (∇) состояний [115]

Скорость нагрева в ходе измерений, как правило, поддерживается постоянной для обеспечения воспроизводимости результатов. По полученной температурной зависимости удельного сопротивления можно определить важные параметры, такие как энергия активации электрической проводимости и предэкспоненциальный множитель (1.3), что позволяет глубже понять механизмы переноса заряда в материале.

Авторы [115] выполняли измерения удельного сопротивления для пленок $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ толщиной 110 нм и 510 нм в температурном диапазоне 20 – 650 °C при скорости нагрева 5–10 К/мин. Для электрических измерений в вакууме (<1 мПа) были нанесены электроды Au или Pt толщиной 50 нм (рисунок 1.17).

Для изучения дрейфа сопротивления в фазопеременных материалах авторы [116] проводили измерения электрических свойств ячеек памяти после программирования в аморфное состояние. Образцы подвергали высокотемпературной выдержке при 80–160°C, ниже температуры кристаллизации, чтобы исключить фазовый переход. Сопротивление измеряли при комнатной температуре через заданные интервалы времени (рисунок 1.18).

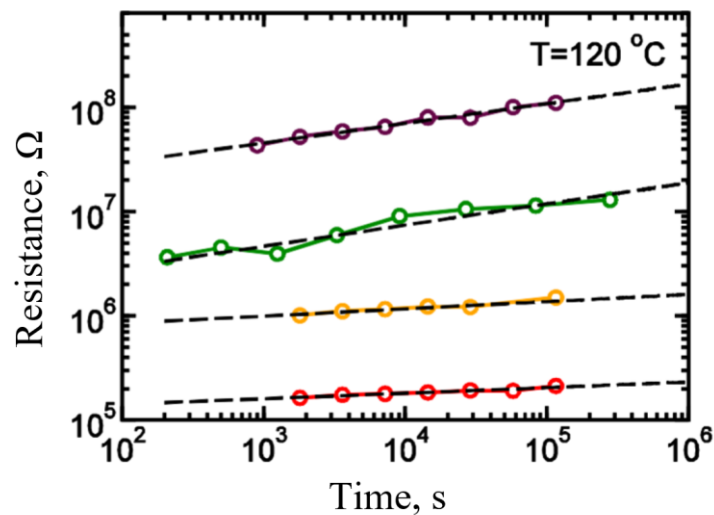


Рисунок 1.18 – Временная зависимость сопротивления GST225, нормализованная при температуре 120 °C [116]

С увеличением энергии активации проводимости (рисунок 1.19) наблюдается соответствующее возрастание сопротивления. На основании этого авторы [116] делают вывод, что кинетика дрейфа в аморфной фазе в первую очередь определяется изменением энергии активации проводимости.

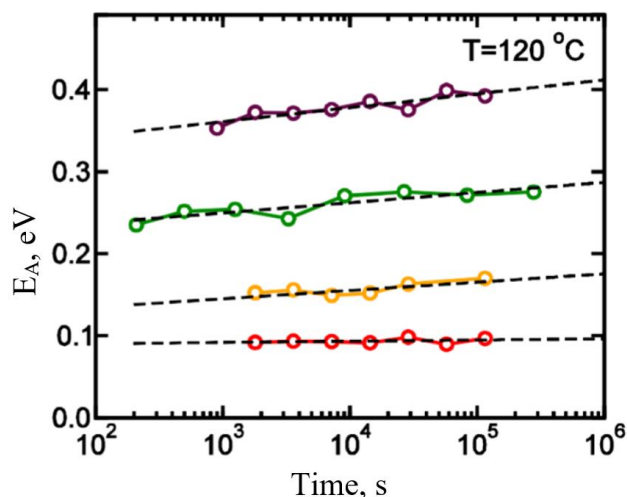


Рисунок 1.19 – Временная зависимость E_A , нормализованная при температуре 120 °C [116]

Авторы [5] для изучения временных зависимостей сопротивления $R(t)$, энергии активации $E_A(t)$ и предэкспоненциального множителя R^* в материале GeTe использовали метод, заключающийся в температурной выдержке, прерываемой процессами нагрева и охлаждения для измерения параметров (рисунок 1.20). Процесс выдержки при постоянной температуре 80 °C каждые 5 минут прерывали для измерения сопротивления при снижении температуры. Во время каждого этапа температуру сначала снижали с максимально возможной скоростью до ~40 °C, затем снова повышали до первоначальной (80 °C). Такое прерывание длилось около 140 секунд, что минимизировало влияние на общий процесс релаксации. Общая длительность измерения составила 17 часов. Эффект дрейфа проявляется в виде постепенного увеличения сопротивления в процессе температурной выдержки при 80 °C (рисунок 1.20, черная прерывистая кривая на верхней зависимости – зависимости сопротивления от времени).

Ещё один подход к исследованию дрейфа сопротивления заключается в регистрации временной зависимости $R(t)$ при слабом измерительном

электрическом поле и постоянной температуре [23]. Перед началом измерений ячейку памяти переводят в аморфное состояние, после чего устанавливают заданную температуру выдержки и фиксируют сопротивление в течение длительного времени. Экспериментально установлено, что угловой коэффициент зависимости $\log R$ от $\log t$ слабо зависит от температуры (рисунок 1.21).

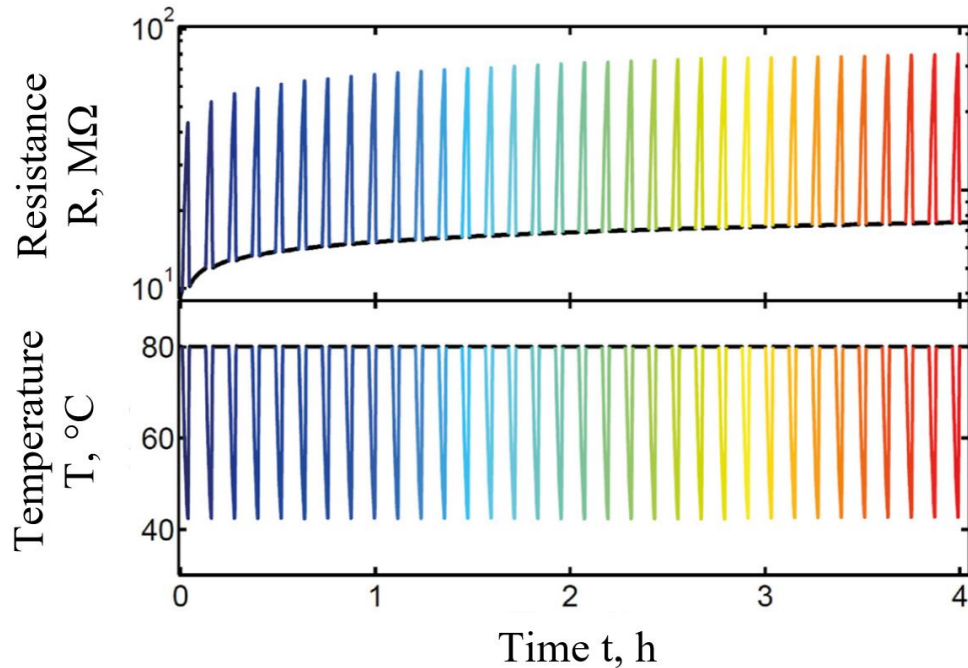


Рисунок 1.20 – Временная зависимость сопротивления тонкой пленки GeTe (верхняя зависимость), полученная при использовании температурного профиля, приведенного на нижней зависимости [5]

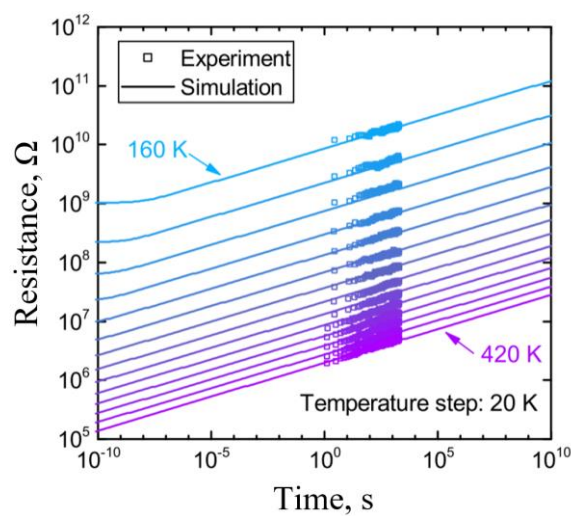


Рисунок 1.21 – Изменения сопротивления устройства РСМ в аморфном состоянии при различных температурах окружающей среды [23]

Выводы

1. Современный этап развития электроники характеризуется растущими требованиями к параметрам запоминающих устройств: энергонезависимость, низкое энергопотребление, высокая скорость записи/чтения, долговечность ($> 10^{12}$ циклов) и радиационная стойкость. Традиционные технологии (Flash, DRAM) не всегда обеспечивают выполнение всех этих требований, что обуславливает повышенный интерес к альтернативным архитектурам, в первую очередь — к памяти на основе фазопеременных материалов. Они обладают ключевыми преимуществами энергонезависимой и оперативной памяти.

2. В качестве основных материалов в PCM используются полупроводниковые халькогенидные соединения системы Ge–Sb–Te. Наиболее изученным и применяемым в опытных образцах является соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, расположенное на квазибинарном разрезе $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$. Материалы вдоль этого разреза обладают уникальным сочетанием свойств: высокой скоростью кристаллизации (< 10 нс) и длительным сроком службы ($> 10^{12}$ циклов чтения – записи), значительным контрастом электрического сопротивления между фазами ($> 10^3$), а также стабильностью аморфного состояния при комнатной температуре в течение многих лет.

3. Основным фактором, ограничивающим практическое внедрение PCM, является дрейф сопротивления в аморфной фазе. Этот эффект особенно критичен для многоуровневой памяти, где даже небольшие колебания сопротивления могут привести к искажению хранимой информации. Изменения сопротивления происходит по степенному закону, и возрастают с температурой.

4. Для исследования фазопеременных материалов используют различные методы, позволяющие глубже понять механизмы переноса заряда, структурные изменения и дрейф сопротивления. Один из основных подходов — изучение удельного сопротивления в широком температурном диапазоне, изотермическая выдержка при фиксированной температуре, прерывистая выдержка с циклическим охлаждением/нагревом.

Глава 2. Экспериментальные методы исследования электрофизических свойств тонких плёнок фазопеременных материалов

2.1. Описание экспериментальных образцов

Тонкие аморфные пленки состава $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ при $x = 0, 1/3, 1/2, 2/3, 1$ были сформированы на термически окисленных кремниевых подложках с плоскими электродами, состоящими из слоёв W (200 нм)/TiN (50 нм).

Первым этапом является подготовка подложек к нанесению пленок. Перед нанесением электродов подложки очищались стандартным способом RCA (рисунок 2.1, а).

На втором этапе (рисунок 2.1, б) на подготовленных кремниевых подложках происходило формирование трех параллельных тонкопленочных электродов TiN/W. Расстояние между соседними электродами составляло 1,3 мм. Вольфрам использовался в качестве контактного слоя для тонкой пленки $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$. Слой TiN служил адгезионным подслоем для вольфрама.

На третьем этапе (рисунок 2.1, в) поверх электродов осаждался аморфный материал заданного состава. Исследуемые пленки формировались методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока. Температура подложек в процессе напыления поддерживалась на уровне около 30 °С. Перед началом осаждения пленок давление в вакуумной камере было установлено на уровне $3,0 \cdot 10^{-3}$ Па, давление Ar во время процесса осаждения составляло 0,5 Па при мощности постоянного тока на уровне 25 Вт. Во избежание перегрева пленок и их частичной кристаллизации использовалась низкая мощность.

Контроль элементного состава и равномерного распределения элементов осуществлялся с помощью времяпролетного масс-спектрометра вторичных ионов (IonTOF SIMS 5) и Оже-спектрометра (PerkinElmer PHI-660). Аморфное состояние осажденных пленок подтверждено рентгенофазовым анализом с помощью дифрактометра (Rigaku SmartLAB).

Толщина сформированных полупроводниковых пленок составляла ~ 130 нм, шероховатость поверхности была менее 1 нм с незначительным разбросом по группе образцов.

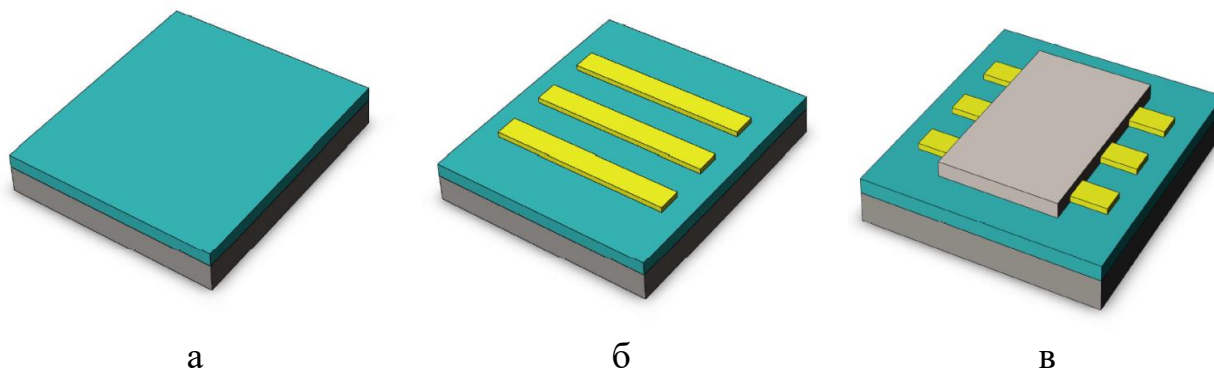


Рисунок 2.1 – Этапы формирования экспериментальных образцов: а – окисленная кремниевая подложка; б – подложка с электродами TiN/W; в – структура с аморфной пленкой GST

Толщина пленок GST контролировалась методом атомно-силовой микроскопии на специальных образцах-спутниках. Рисунок 2.2 содержит изображение профиля сформированной «ступеньки» между пленкой GST и подложкой. Представленная ступенька имеет высоту 130 нм, это и является толщиной сформированных пленок.

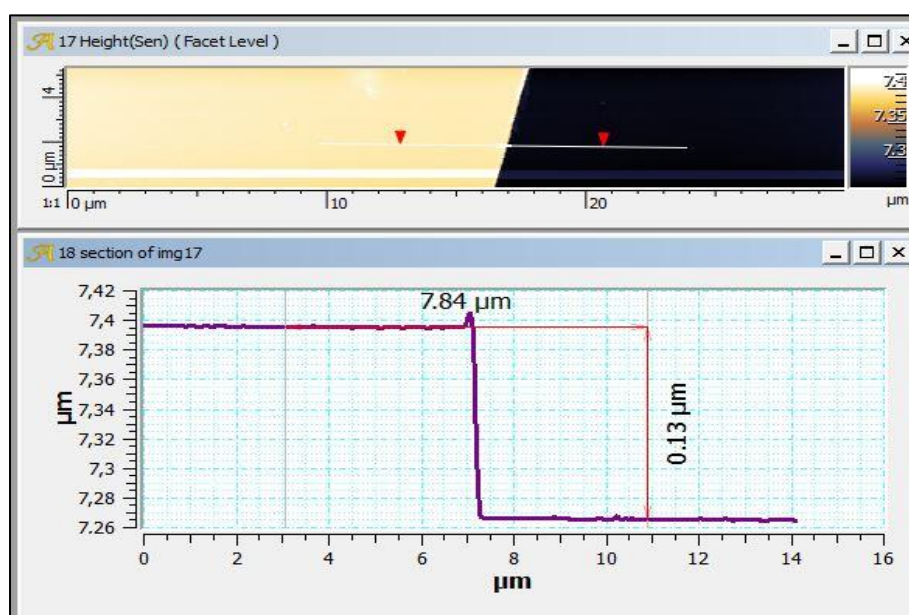


Рисунок 2.2 – АСМ-профиль сформированной «ступеньки»

Образцы тонких пленок полупроводниковых фазопеременных соединений GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , Sb_2Te_3 и их геометрические параметры предоставлены доцентом, к.т.н. П.И. Лазаренко (Научно-исследовательская лаборатория «Материалы и устройства активной фотоники» (НИЛ МУФ) Национального исследовательского университета «Московский институт электронной техники»).

2.2. Алгоритмы исследования электрофизических свойств полупроводниковых тонких пленок фазопеременных материалов

Для обеспечения логичности и наглядности изложения значительный объём исследований был разделён на последовательные этапы.

Первый этап – исследование электрофизических параметров структуры с постоянной составляющей и циклической модуляцией малой амплитуды температуры для разделения влияния изменения энергии активации и предэкспоненциального множителя в уравнении Аррениуса на удельное сопротивление. Использованный температурный профиль представлял собой чередование линейного нагрева и линейного охлаждения. Для апробации разработанного метода измерения (раздел 2.3.3) был выбран образец $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, изготовленный по методике, описанной в разделе 2.1.

Второй этап — исследование электрофизических параметров тонких аморфных пленок GST методом температурного сканирования с промежуточными изотермическими выдержками по следующему алгоритму:

- 1) изготовление набора образцов, отличающихся по составу;
- 2) измерение температурной зависимости проводимости для каждого образца;
- 3) изотермическая выдержка образцов при температуре T_1 ;
- 4) измерение в широком температурном диапазоне зависимости тока для каждого образца;
- 5) изотермическая выдержка образцов при температуре T_2 ;

- 6) повторное измерение в широком температурном диапазоне электрической проводимости;
- 7) анализ электрофизических параметров всех образцов с учётом результатов выдержки.

Третий этап — исследование электрофизических параметров в процессе естественного старения методом температурного сканирования. В отличие от ускоренного старения путём высокотемпературной изотермической выдержки, в данном случае образцы выдерживались в течение длительного времени при комнатной температуре. Алгоритм включал следующие шаги:

- 1) изготовление набора образцов;
- 2) измерение температурной зависимости электрической проводимости;
- 3) выдержка образцов при комнатной температуре, в темноте, в герметичном пластиковом контейнере, в течение длительного времени (более года);
- 4) измерение температурной зависимости электрической проводимости;
- 5) анализ электрофизических параметров образцов.

Для исследований, включающих изотермическую выдержку, были изготовлены образцы согласно разделу 2.1 и отобраны все пять, перечисленных выше, составов. Для исследования естественного старения были выбраны три наиболее перспективных состава: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; GeSb_2Te_4 ; GeSb_4Te_7 , изготовленных также согласно описанию в разделе 2.1.

Изучение температурных зависимостей электрической проводимости проводилось с использованием разработанного измерительно-аналитического комплекса. Образец помещался на холодный палец измерительной ячейки криостата в условиях высокого вакуума (ниже 1 мПа) в темноте.

Измерения температурной зависимости электропроводности производились в режиме постоянного напряжения: 50 В для GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 и 5 В для Sb_2Te_3 . Расчёт проводимости выполнялся с учётом геометрии образца и влияния электродов. Термоэлектрические эффекты на электрических контактах не учитывались из-за их малого вклада, обусловленного высоким сопротивлением пленок и низким уровнем тока.

Для минимизации влияния тепловой инерции криостата на точность измерений при сохранении разумной длительности эксперимента скорость нагрева была ограничена до 2 К/мин. Максимальный ток через образец не превышал 1,2 мА, что соответствует плотности тока в образце 18 А/см² или 60 мВт джоулевой теплоты. Мощность, потребляемая нагревателем для поддержания заданной температуры образца в измерительной ячейке, составляла 12-16 Вт. Эффект самонагрева при этом не оказывал заметного влияния на результаты измерения.

Исследования второго и третьего этапов проводились в диапазоне от -150 до +40 °С, однако при температурах ниже -110 °С уровень шумов затруднял детектирование сигнала, что делало невозможным его надёжный анализ. Таким образом, достоверные данные получены в диапазоне температур от -110 °С до +40 °С.

2.3. Методики проведения электрофизических измерений фазопеременных материалов

2.3.1 Электрофизические измерения методом температурного сканирования

В каждой температурной точке измеряли ток, значение которого определяли, как среднее арифметическое 50 последовательных измерений.

При исследовании температурной зависимости электрической проводимости образцов проводилось два цикла нагрева и охлаждения (рисунок 2.3). На графике видна нелинейность температурного профиля при первом охлаждении. Кроме того, особенность измерительного комплекса (описание приведено ниже, в разделе 2.4) заключается в том, что скорость нагрева можно точно регулировать и контролировать, тогда как установить точную скорость охлаждения не представляется возможным.

Одной из причин этого является то, что нагрев происходит активно, за счет джоулева тепла, выделяющегося на термоэлементе, в то время как охлаждение происходит пассивно, за счёт рассеяния тепла в окружающую среду. В результате на этапе охлаждения наблюдается значительное и неконтролируемое отставание

фактической температуры образца от заданного температурного профиля. Следовательно, фаза нагрева является предпочтительной для анализа температурной зависимости электрофизических характеристик.

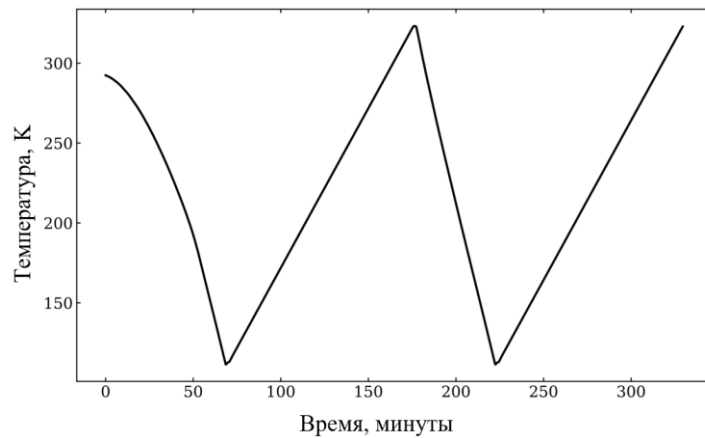


Рисунок 2.3 – Временная зависимость температурного сканирования [117]

Дальнейшие исследования показали, что после двух циклов нагрева и охлаждения температурная зависимость тока через образец практически не изменилась (рисунок 2.4). Это означает, что условия измерений не повлияли на изменение структуры образца. Такой подход целесообразен в тех случаях, когда не предполагается проводить температурную выдержку и необходимо проводить измерение тока в режиме реального времени.

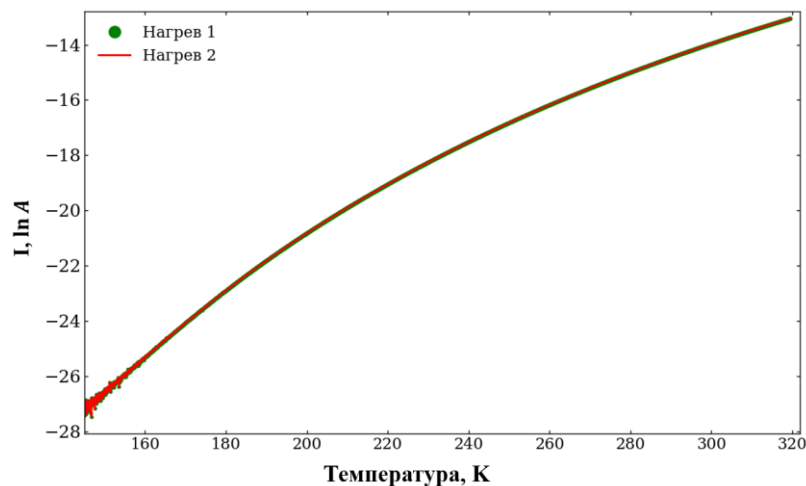


Рисунок 2.4 – График сравнения температурных зависимостей тока при первом и втором нагреве

2.3.2 Электрофизические измерения методом температурного сканирования с высокотемпературной выдержкой

Для фазопеременных материалов, используемых в энергонезависимой памяти, очень важно обеспечивать стабильность сопротивления в течение длительного времени. Проведение экспериментов, предполагающих выдержку образцов в течение нескольких лет, в условиях стремительного развития технологий нецелесообразно. Ускоренное старение образцов можно реализовать путём изотермических выдержек при повышенных температурах (например, 80–160 °C) в течение нескольких часов. Такой подход позволяет значительно сократить время, отводимое на исследование, а также оценить влияние повышенных температур на свойства образца, характерны для условий эксплуатации устройства.

Для реализации данного метода перед температурным сканированием, включающим два цикла нагрева и охлаждения, проводится изотермическая выдержка структуры (рисунок 2.5).

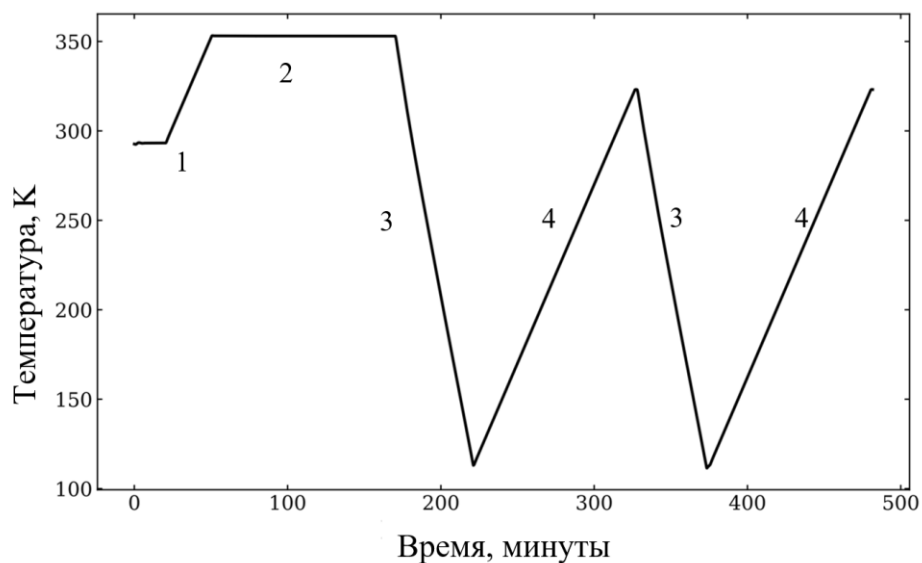


Рисунок 2.5 – Этапы эксперимента: 1 – нагрев до температуры выдержки, 2 – изотермическая выдержка, 3 – охлаждение, 4 – нагрев [117]

Такой режим исследования позволяет измерять температурную зависимость тока как в процессе изотермической выдержки, так и сразу после неё. В дальнейшем метод был модифицирован в связи с тем, что второй цикл нагрева и

охлаждения не является обязательным, поскольку токовые характеристики в первом и втором циклах нагрева практически идентичны.

В обновленном методе сначала выполняется температурное сканирование (охлаждение и последующий нагрев образца). Затем следует изотермическая выдержка, после которой проводится повторное температурное сканирование (рисунок 2.6). Такой подход позволяет в рамках одного экспериментального цикла получить данные о температурной зависимости тока до и после выдержки. Предложенная схема рекомендуется для сравнительного анализа свойств образцов до и после изотермической выдержки. В то же время её применение нецелесообразно при проведении серии экспериментов с короткими интервалами между измерениями из-за увеличенной длительности цикла. В случае если между экспериментами прошло уже достаточно времени (зависит от исследуемых материалов), данный режим становится предпочтительным, поскольку позволяет учитывать эффекты временного старения структуры при анализе результатов. Описанный режим исследования был апробирован на полупроводниковом материале $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [118].

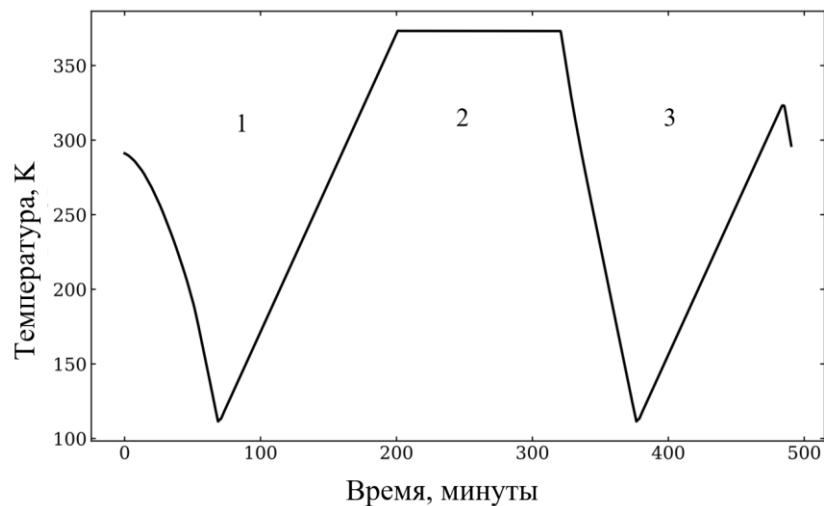


Рисунок 2.6 – Модифицированный метод измерений: 1 – начальное температурное сканирование, 2 – изотермическая выдержка, 3 – повторное температурное сканирование

2.3.3 Электрофизические измерения при квазизотермической выдержке

Как известно, процесс дрейфа сопротивления заключается в постепенном снижении электрической проводимости материала со временем. Для его исследования необходимо проводить выдержку образца при постоянной температуре, в том числе и повышенной, ускоряющей релаксационные процессы. В этих условиях для анализа механизмов дрейфа целесообразно использовать электропроводность σ вместо удельного сопротивления ρ (1.4), поскольку σ напрямую отражает как концентрацию носителей заряда, так и их подвижность, обеспечивая более глубокую физическую интерпретацию результатов:

$$\sigma(T, t) = \sigma_0(t) \exp\left(-\frac{E_A(t)}{k_B T}\right). \quad (2.1)$$

Выражение (2.1) показывает, что значение электропроводности при заданной температуре определяется двумя дифференциальными параметрами — E_A и σ_0 . Таким образом, для детального анализа процесса дрейфа сопротивления в материалах GST требуется отслеживать временные изменения обоих параметров.

Для их определения требуется измерение температурной зависимости электропроводности с последующим представлением в координатах Аррениуса, где наклон и отрезок на оси ординат дают E_A и σ_0 соответственно. Параметры уравнения прямой, таким образом, позволяют найти искомые величины. Для того чтобы соотнести полученные значения величин с процессом дрейфа при постоянной температуре, выдержка материала должна происходить при тех же изотермических условиях.

С этой целью разработана методика, основанная на циклическом изменении температуры вблизи заданной температуры выдержки или базового уровня температуры — T_B (рисунок 2.7) [119].

Методика позволяет производить измерения дифференциальных параметров уравнения Аррениуса в процессе дрейфа сопротивления GST при минимальных отклонениях от изотермического режима. Временное разрешение определяется отношением амплитуды температурной модуляции к скорости ее изменения:

$$\Delta t = \frac{2\Delta T}{\beta}, \quad (2.2)$$

где ΔT — амплитуда температурных колебаний, β — скорость нагрева, множитель 2 обозначает использование одной фазы цикла для измерения искомых величин. Это обусловлено как особенностями динамики термически активируемых процессов, так и ограничениями измерительной системы, которая не обеспечивает точного определения температуры образца в режиме охлаждения.

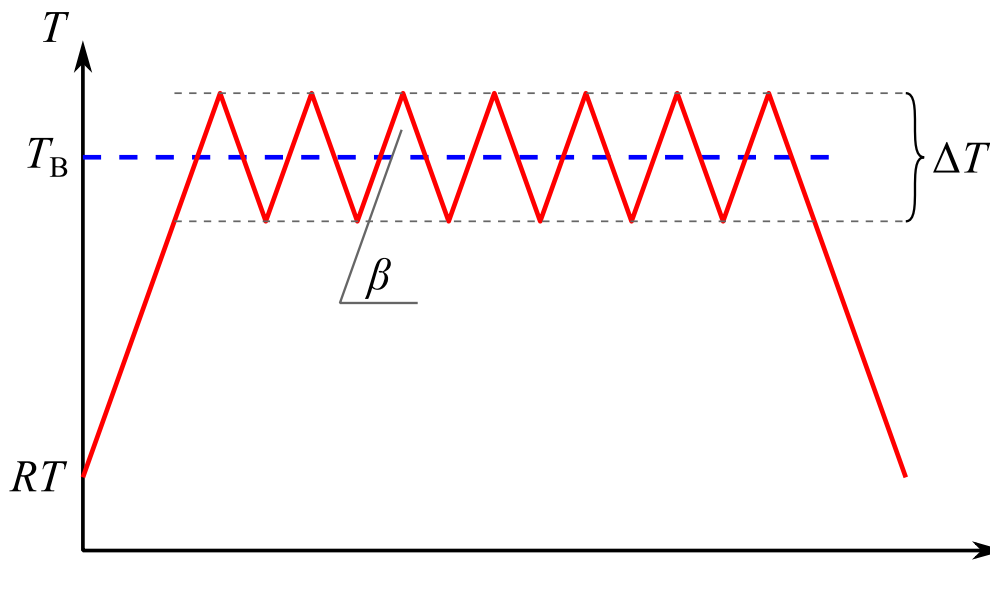


Рисунок 2.7 – Температурный профиль, обеспечивающий измерение параметров уравнения Аррениуса для электрической проводимости с временным разрешением [119]

2.3.4 Параметры квазитермического температурного профиля

Для реализации измерений по разработанной методике с квазитермической выдержкой был задан периодический температурный профиль, состоящий из чередующихся участков линейного нагрева и линейного охлаждения, симметричных относительно базовой температуры. Базовая температура соответствовала температуре выдержки, при которой исследовался дрейф сопротивления GST-структур (рисунок 2.8).

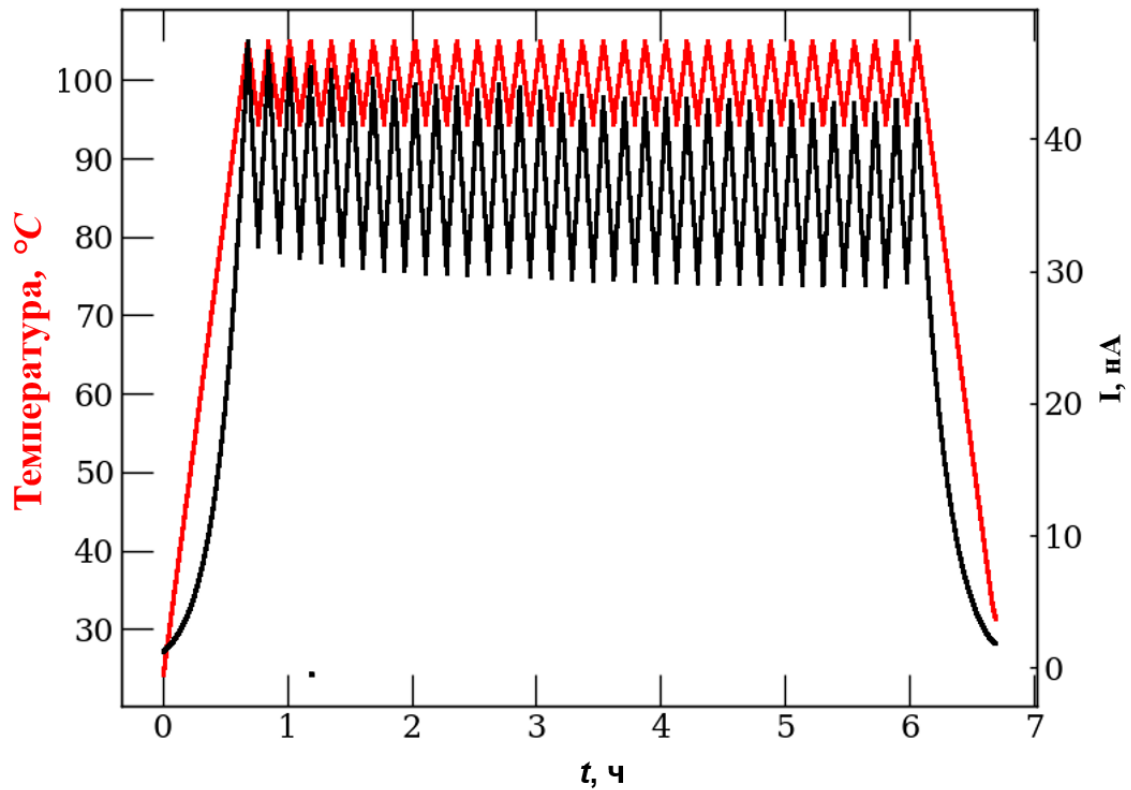


Рисунок 2.8 – Временная зависимость температуры и тока через образец во время измерения для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [119]

В ходе эксперимента на образец подавалось постоянное напряжение смещения 100 мВ. При таком напряжении ток находился в наноамперном диапазоне, что исключает влияние самонагрева и одновременно является подходящим для регистрации сигнала с достаточным соотношением сигнал/шум.

Для выбора оптимальных параметров температурного профиля была проведена серия тестовых измерений с последующим расчётом энергии активации проводимости. Анализ зависимости E_A от параметров температурного режима (рисунок 2.9) показал, что минимальная погрешность достигается при амплитуде модуляции 10 К и скорости нагрева 5 К/мин. Данный режим, в сравнении с другими рассмотренными, позволяет изолировать процесс дрейфа сопротивления (а также низкочастотные факторы, связанные с температурной стабильностью и контактным сопротивлением) от измерения локальной температурной зависимости электрической проводимости и уменьшить погрешность измерения.

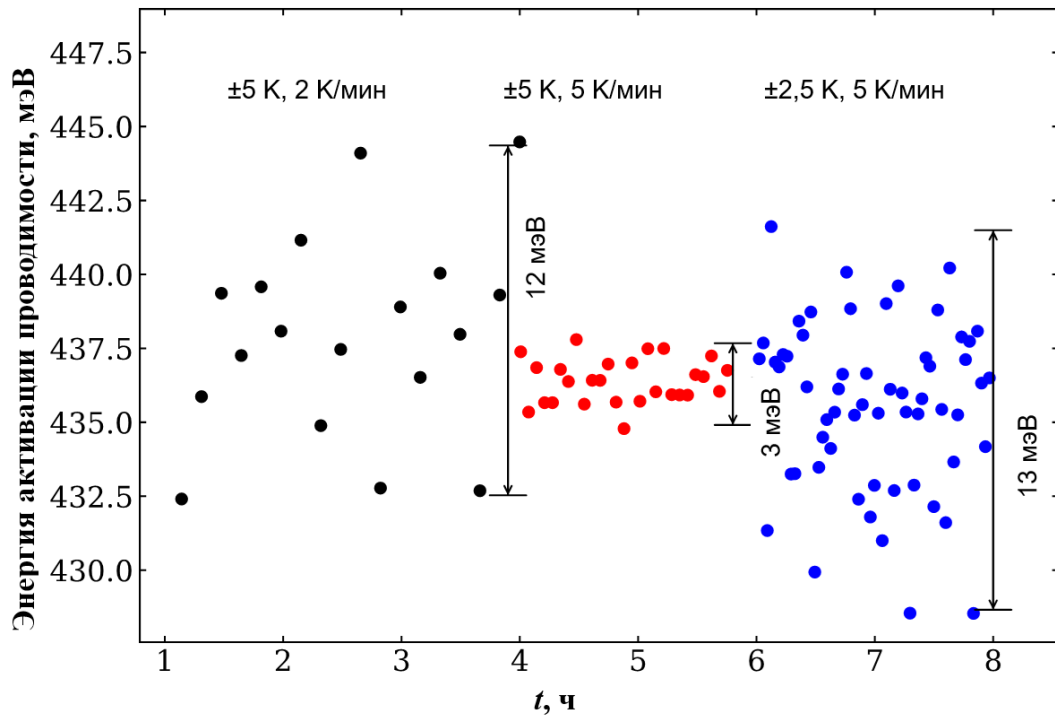


Рисунок 2.9 – Зависимость значений энергии активации проводимости от выбранного температурного режима для GST225

Дополнительным ограничением при выборе T_B послужили данные о термической стабильности аморфной фазы GST225. Как показано на рисунке 2.10, при нагреве со скоростью $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$ наблюдается резкое падение удельного сопротивления в диапазоне $160\text{--}180 \text{ }^\circ\text{C}$, что соответствует кристаллизации материала. Само значение удельного сопротивления экспоненциально снижалось до фазового перехода, что свидетельствует об активационном характере проводимости [120]. При этом известно, что длительная выдержка смещает температуру кристаллизации вниз [121], а частичная ($\sim 5\%$) кристаллизация может происходить уже после $9,5 \text{ ч}$ выдержки при $115 \text{ }^\circ\text{C}$.

Во избежание фазового перехода в ходе эксперимента максимальная температура выдержки была установлена на уровне $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Для каждой выбранной температуры T_B (в диапазоне до $110 \text{ }^\circ\text{C}$) проводилась выдержка продолжительностью 10 часов .

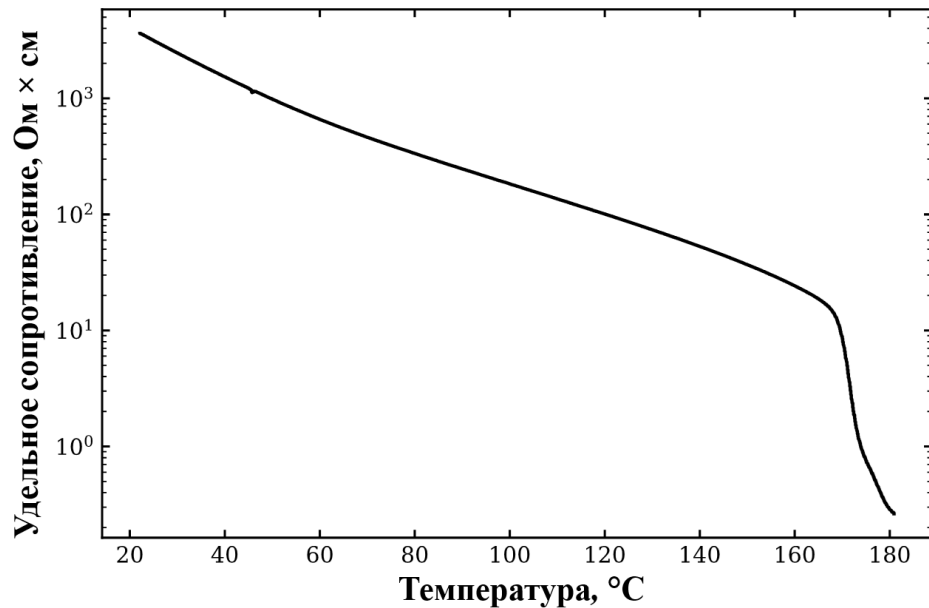


Рисунок 2.10 – Температурная зависимость удельного сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, полученная при скорости нагрева $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$

2.4. Измерительно-аналитический комплекс для исследования электрофизических свойств тонких пленок соединений $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$

Для исследования электрофизических свойств тонких пленок соединений $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ разработан измерительно-аналитический комплекс, предназначенный для регистрации вольт-амперных характеристик (ВАХ) в широком температурном диапазоне (рисунок 2.11).

Основой измерительного комплекса является ячейка криостата замкнутого цикла Janis CCS-400/204N, обеспечивающая проведение измерений в вакууме в диапазоне температур $7\div 500\text{ К}$. Для измерения тока и подачи напряжения использовался пикоамперметр/источник напряжения Keithley 6487. Измерительная ячейка криостата оснащена электромагнитным и тепловым экранами, что минимизирует влияние внешних электромагнитных помех и тепловых флуктуаций на исследуемые образцы. Ранее аналогичная схема измерительного комплекса была апробирована [122,123] при исследовании температурных зависимостей шумов (рисунок 2.12).

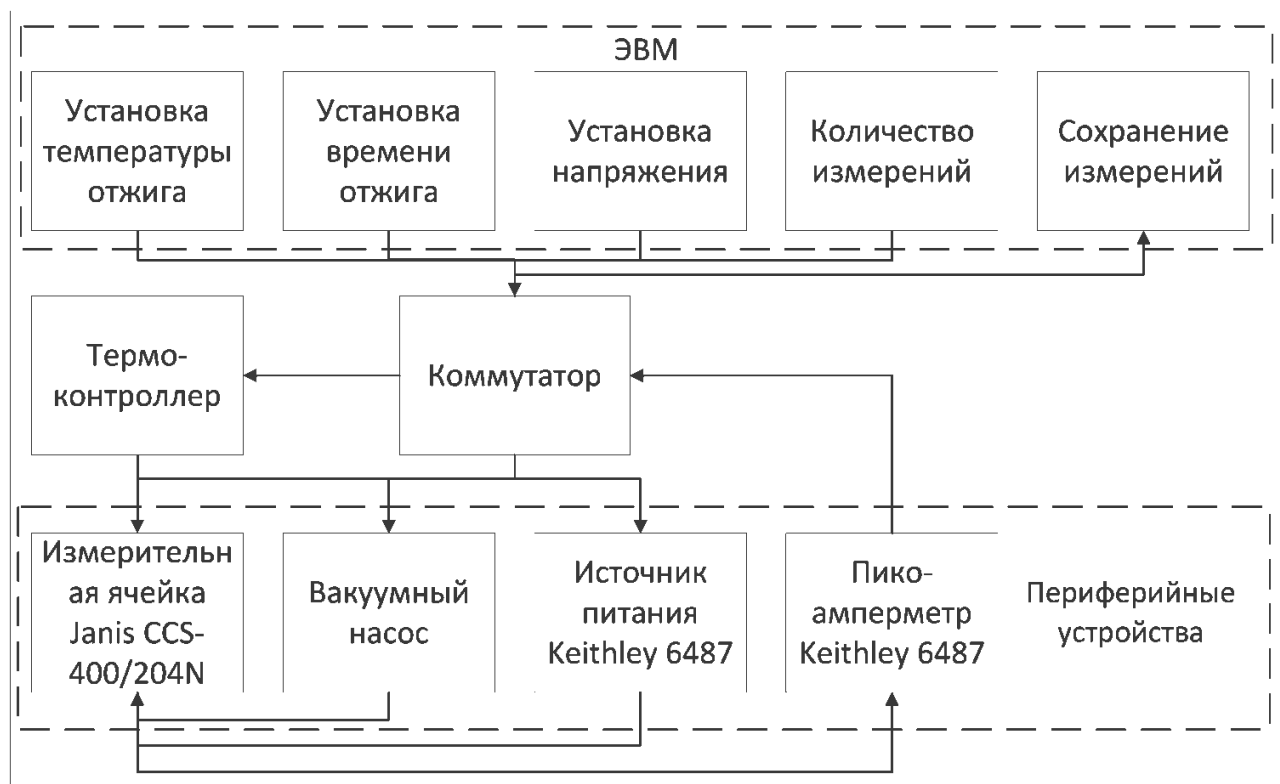


Рисунок 2.11 – Структурная схема измерительного комплекса для исследования температурной зависимости электрической проводимости полупроводниковых соединений [124]

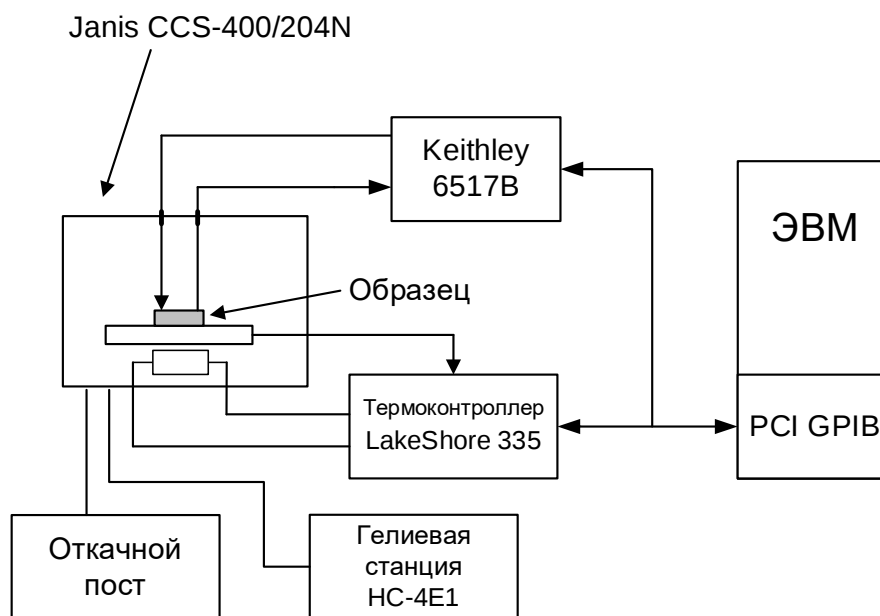


Рисунок 2.12 – Схема измерительного комплекса ВАХ

Измерительная ячейка, подключенная к откачной системе, позволяет поддерживать давление остаточной газовой среды ниже $1 \cdot 10^{-6}$ мбар (10^{-4} Па), что

обеспечивает практически полное удаление влаги с поверхности исследуемого образца.

2.4.1 Параметры измерительно-аналитического комплекса

Для установки и поддержания заданной температуры образца используется система подогрева, включающая термоконтроллер с ПИД-регулятором LakeShore 335. В качестве температурного датчика используется кремниевый диод DT-670-CU-HT-4H с известной температурной характеристикой (

рисунок 2.13). В таблице 2.1 приведены погрешности измерений датчика при различных температурах.

Условия проведения эксперимента таковы, что изменение температуры происходит непрерывно. Это означает, что метод измерения температурной зависимости энергии активации проводимости чувствителен как к абсолютному значению температуры образца, так и к скорости её изменения. Эти особенности накладывают дополнительные требования к точности измерения температуры.

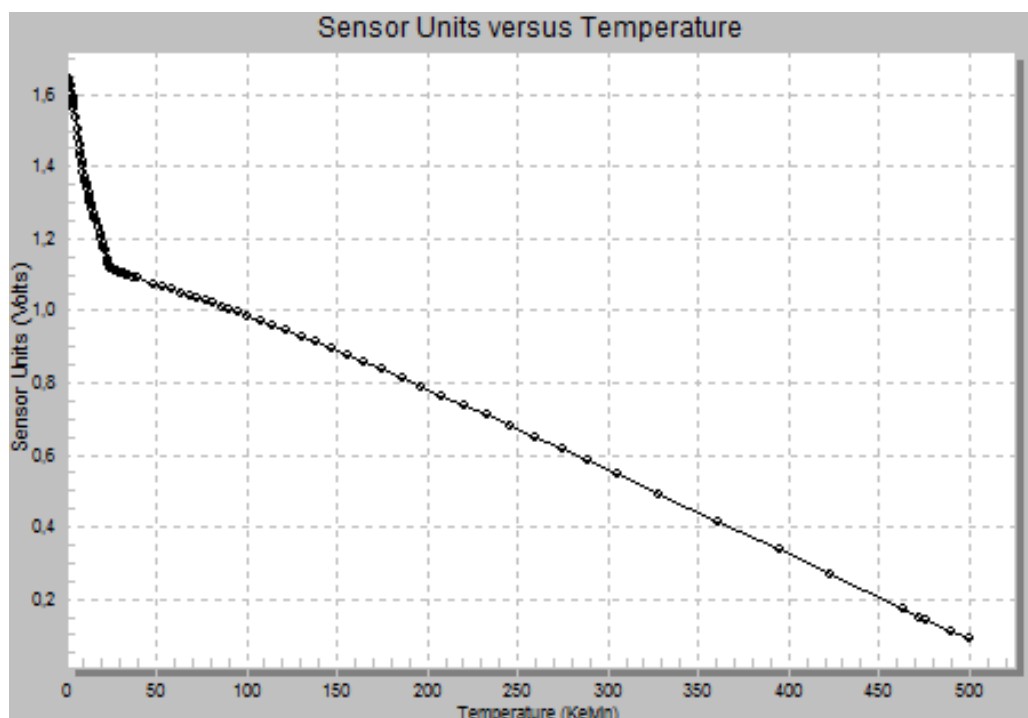


Рисунок 2.13 – Калибровочная характеристика диода DT-670-CU-HT-4H [125]

Таблица 2.1 – Погрешность измерения температуры [126]

Значение температуры	7 К	77 К	300 К	500 К
Температурный эквивалент разрешения, мК	0,8	5,8	4,4	4,8
Температурный эквивалент электронной точности, мК	± 13	± 76	± 47	± 40
Температурная точность, мК	± 25	± 98	± 79	± 90
Стабильность электронного контроля, мК	$\pm 1,6$	$\pm 11,6$	$\pm 8,8$	$\pm 9,6$
Суммарная погрешность, мК	28,2	124,7	92,5	99,1
Относительная погрешность, %	0,4	0,16	0,03	0,02

Используемый в измерительном комплексе термоконтроллер Lakeshore 335 обладает механизмом калибровки, который приводит к появлению ступенчатых искажений, отчётливо видимых на графиках температурной зависимости энергии активации проводимости (рисунок 2.14, а). Причиной возникновения этих артефактов является использование линейной интерполяции при расчете значений температуры из калибровочных данных. Для устранения указанных искажений был пересмотрен метод определения температуры. В ходе эксперимента регистрировалось не значение температуры, выдаваемое термоконтроллером, а напряжение на температурном датчике. Последующий расчёт температуры выполнялся по полученным значениям напряжения с использованием кубической интерполяции. Применение данного подхода позволило практически полностью устранить ступенчатые искажения (рисунок 2.14, б).

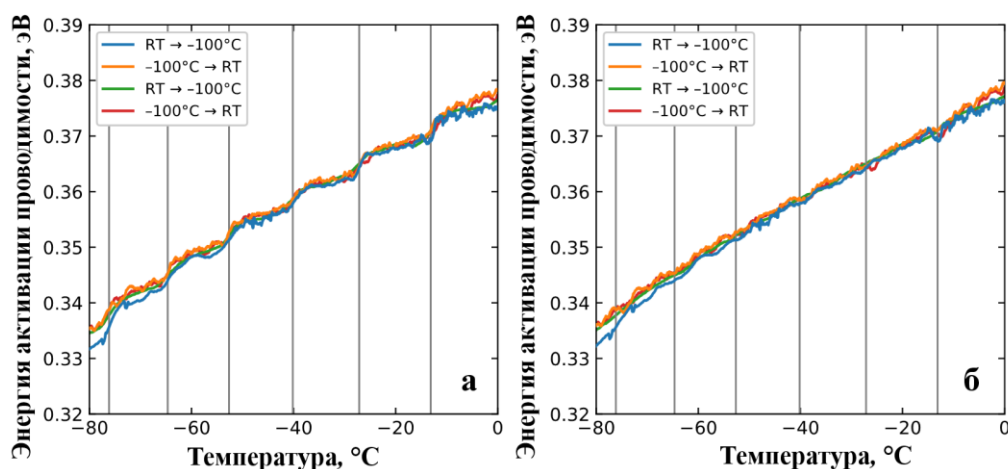


Рисунок 2.14 – Температурные зависимости энергии активации проводимости, полученные со стандартным (а) и модифицированным (б) алгоритмом калибровки датчика температуры

Данные по температурной зависимости энергии активации проводимости (рисунок 2.14) получены в различных режимах – режиме нагрева и режиме охлаждения. В целом, графики демонстрируют хорошее соответствие, особенно в режиме нагрева. Незначительные расхождения наблюдаются лишь вблизи граничных температур при охлаждении.

Для контакта с поверхностью образца используются два измерительных зонда. Первый зонд изготовлен из платиноиридиевого сплава и имеет шарообразный наконечник. Такая форма обеспечивает надёжный контакт при малых усилиях и исключает повреждение исследуемого материала, в частности прокол тонких напылённых контактов на поверхности планарных образцов. Платиноиридиевый зонд устойчив к окислению и обладает высокой твёрдостью [127].

Второй зонд выбирается в зависимости от конструкции исследуемого образца. В случае послойной структуры, когда один из контактов расположен на нижней стороне, в качестве второго зонда применяется тонкая позолоченная пластина, обеспечивающая низкое переходное сопротивление при контакте с нижним электродом. Если же образец имеет планарную структуру (оба контакта расположены на верхней поверхности), в качестве второго зонда используется вольфрамовый игольчатый зонд.

Параметры измерительного комплекса ВАХ приведены в таблице 2.2.

Таблица 2.2 – Параметры аппаратно-программного комплекса

Параметр	Значение
Ток	от 1 фА до 20 мА
Напряжение	от 10 мкВ до 200 В
Сопротивление	до 10^{16} Ом
Заряд	от 10 фКл до 2 мКл
Входное сопротивление	200 ТОм
Размах входного шума	0,75 фА
Встроенный источник напряжения	± 1 кВ

2.4.2 Алгоритм измерения вольт-амперных характеристик с помощью измерительного аналитического комплекса

В данном аппаратно-программном комплексе возможно одновременное изменение нескольких физических параметров, поэтому целесообразно заранее определить порядок их варьирования — температуры, напряжения и тока. Среди этих параметров температура является наиболее инерционной, поэтому её изменение осуществляется во внешнем цикле. Было разработано два алгоритма измерения (рисунок 2.15), отличающихся условием завершения цикла подачи напряжения на исследуемый образец.

Работа измерительного комплекса, согласно первому алгоритму, начинается с задания начальных параметров: диапазонов температуры (T_1 – T_n) и напряжения (U_l – U_m), а также шагов их изменения (ΔT , ΔU). Далее реализуется двухуровневый цикл: внешний — по температуре (индекс i) и внутренний — по напряжению (индекс j). На каждом шаге измеряется электрический ток при фиксированных значениях T_i и U_j . После завершения всех комбинаций измерений процесс останавливается. При применении алгоритма с фиксированным диапазоном напряжения (рисунок 2.15, а), аппаратно-программный комплекс последовательно выполняет измерения от минимального до максимального установленного напряжения с заданным шагом.

Принцип работы второго алгоритма (с ограничением по току) отличается способом завершения измерений: при достижении заданного порогового значения тока подача напряжения прекращается. Использование этого алгоритма целесообразно в случае высокого температурного коэффициента электрического сопротивления исследуемого образца.

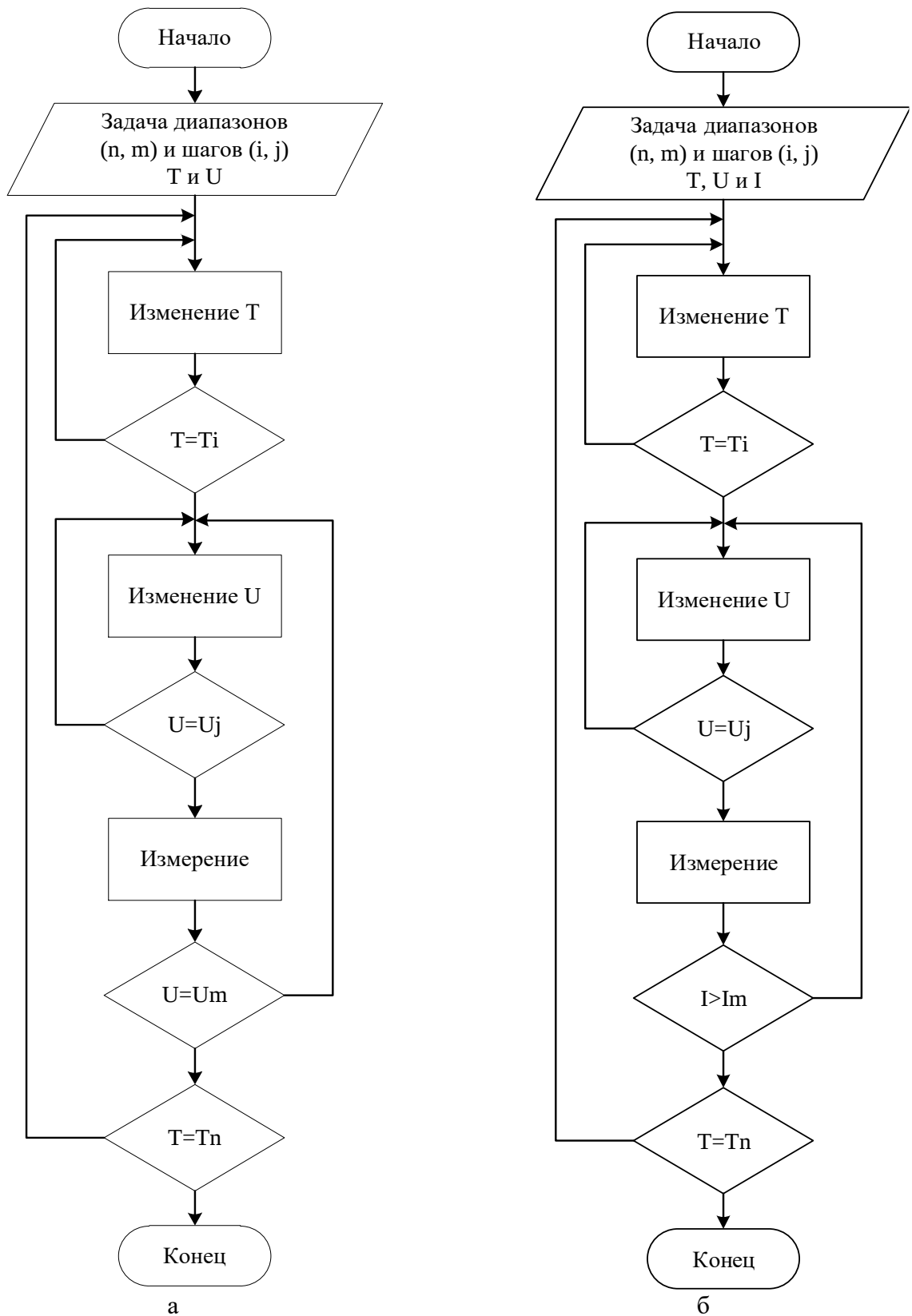


Рисунок 2.15 – Алгоритмы измерений ВАХ:

а – с фиксированным напряжением; б – с ограничением по току

2.5. Высокотемпературная выдержка исследуемых структур

Высокотемпературная выдержка исследуемых структур производилась в термовакуумной ячейке разработанного измерительного комплекса. Первая температурная выдержка выполнялась при $T_1 = 80$ °С, вторая при $T_2 = 100$ °С. Временные параметры измерения представлены в таблице 2.3 (таблица 2.3).

Таблица 2.3 – Временные параметры измерения тонкопленочных структур

Материал пленки	Время, ч, после напыления пленки до начала измерений	Время, ч, после напыления пленки до температурной выдержки при $T=80$ °С	Время, ч, после напыления пленки до температурной выдержки при $T=100$ °С
GeTe	160,5	361,1	1702,7
Ge ₂ Sb ₂ T ₅	161,6	362,0	1705,4
GeSb ₂ T ₄	160,9	363,4	1707,0
GeSb ₄ T ₇	161,9	360,8	1704,8
Sb ₂ Te ₃	160,4	361,6	1704,8

Таким образом, исследуемые образцы находились в сопоставимых временных условиях с момента осаждения до начала измерений.

Длительность каждой температурной выдержки составляла 120 минут. Нагрев образцов осуществлялся в вакууме для обеспечения равномерного температурного поля. Температура образцов контролировалась с помощью термоконтроллера Lakeshore 335. Нагрев от комнатной температуры до заданной производился со скоростью 2 К/мин, после чего температура в измерительной ячейке поддерживалась постоянной. После окончания температурной выдержки происходил переход к температурному сканированию.

В процессе выдержки контролировалась стабильность температуры, и выполнялось измерение временной зависимости тока (рисунок 2.16, рисунок 2.17).

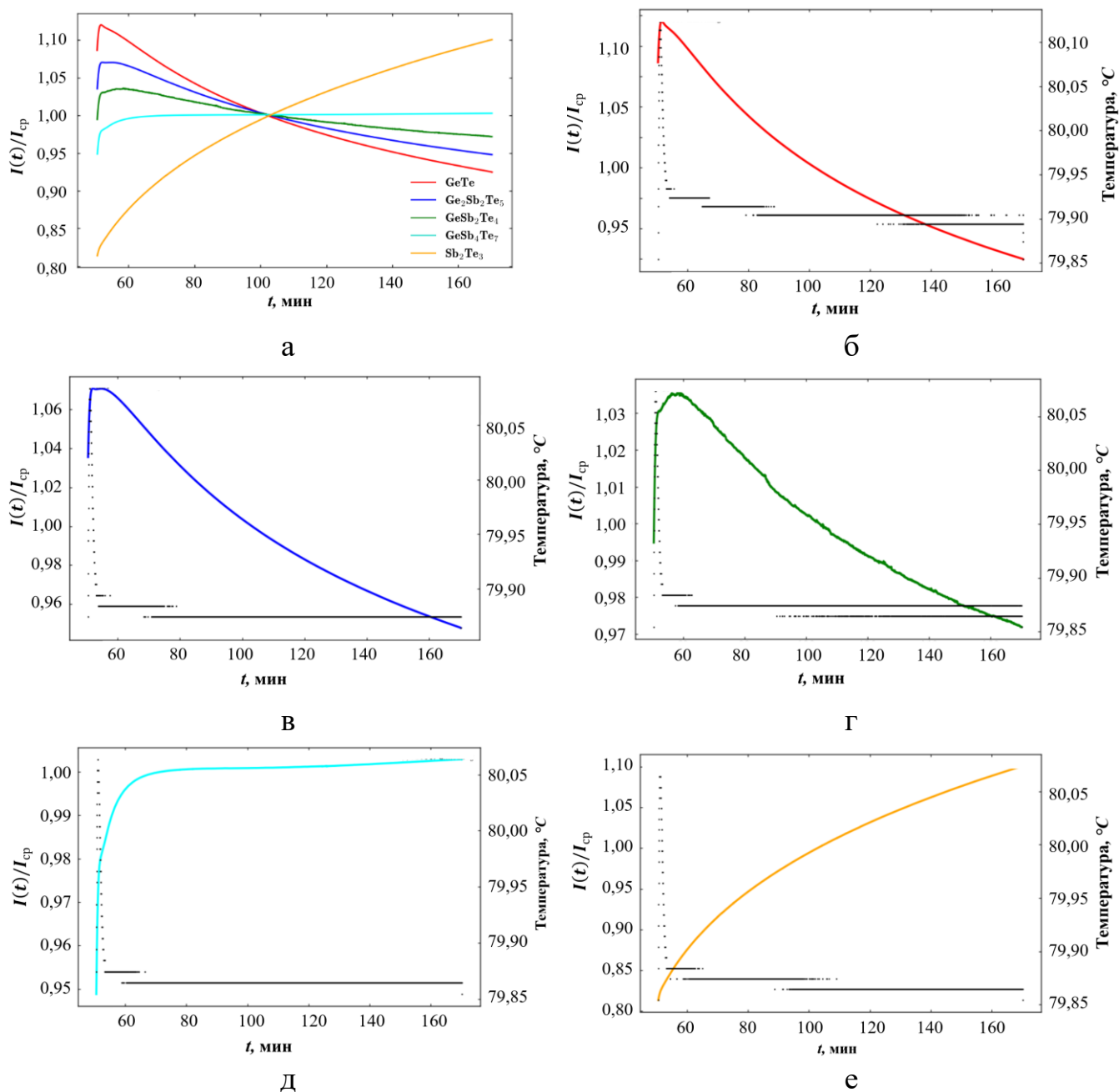


Рисунок 2.16 – Временная зависимость нормированного тока во время температурной выдержки при $80 ^\circ C$, а – общий вид, б – GeTe ; в – $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; г – GeSb_2Te_4 ; д – GeSb_4Te_7 ; е – Sb_2Te_3

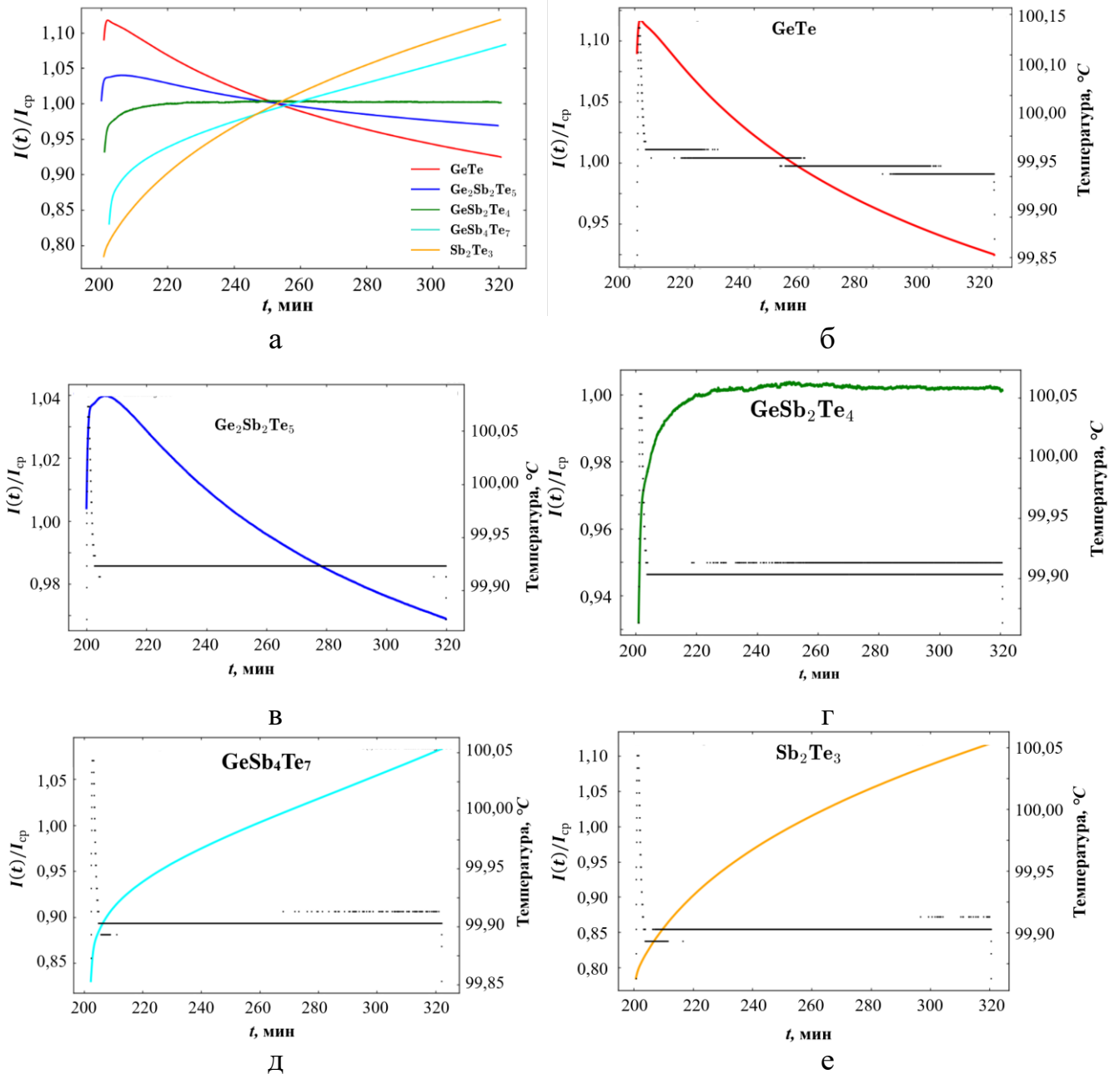


Рисунок 2.17– Временная зависимость нормированного тока во время температурной выдержки при $100 ^\circ C$, а – общий вид, б – GeTe ; в – $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; г – GeSb_2Te_4 ; д – GeSb_4Te_7 ; е – Sb_2Te_3

На приведенных графиках показаны зависимости нормированного тока (отнесённого к среднему значению за период измерений) и температуры от времени для исследуемых материалов в ходе двух температурных выдержек. Измерения показали, что отклонение температуры в процессе выдержки не превышало нескольких сотых градуса, что подтверждает высокую стабильность температурного режима.

Выводы

1. В качестве объектов исследования выбраны аморфные тонкие плёнки составов GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , Sb_2Te_3 , расположенные вдоль квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$. Плёнки получены методом магнетронного распыления в режиме постоянного тока с использованием поликристаллических мишеней чистотой 99,99 %. Приведены параметры осаждения, топология образцов.

2. Для комплексного анализа дрейфа сопротивления свойств представлены три взаимодополняющие экспериментальные методики:

- исследование электрической проводимости с циклической модуляцией температуры (линейный нагрев и охлаждение малой амплитуды вокруг базовой температуры выдержки), позволяющее непрерывно отслеживать изменение энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя в течение температурной выдержки;
- исследование электрической проводимости с помощью температурного сканирования в диапазоне $-110...+40\text{ }^\circ\text{C}$, сочетающееся с высокотемпературной выдержкой для составов — GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 . Метод включает измерение температурной зависимости тока до и после изотермической выдержки при повышенной температуре 80, 100 $^\circ\text{C}$;
- исследование электрической проводимости с помощью температурного сканирования в диапазоне $-110...+40\text{ }^\circ\text{C}$ сочетающееся с длительной выдержкой при комнатной температуре для наиболее перспективных составов — $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 .

3. Разработан автоматизированный измерительно-аналитический комплекс для исследования ВАХ. Аппаратная основа комплекса — измерительная ячейка, интегрированная в криостат Janis CCS-400/204N, обеспечивающая стабильное поддержание температуры в диапазоне 7–500 К. Комплекс управляется специализированным программным обеспечением, реализующим разработанный алгоритм проведения измерений. ПО обеспечивает автономное выполнение

экспериментов в различных режимах: от широкодиапазонного температурного сканирования до сложных профилей с квазитермической модуляцией температуры.

Глава 3. Электрофизические свойства пленок фазопеременных материалов соединений $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$

3.1. Методика определения активационных параметров проводимости $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при квазитермической выдержке

Исследования дрейфа сопротивления производятся во время выдержки экспериментального образца при повышенной температуре. Часто такие работы ограничиваются регистрацией временной зависимости сопротивления приборной структуры на основе GST [83], которое обратно пропорционально удельной электрической проводимости σ . Уравнение (2.1) указывает на то, что σ определяется двумя параметрами — энергией активации E_A и предэкспоненциальным множителем σ_0 . Таким образом, для определения этих параметров необходимо исследовать температурную зависимость электропроводности. Прологарифмировав уравнение (2.1), получим следующее соотношение:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_A}{k_B T}, \quad (3.1)$$

из которого следует, что зависимость $\ln \sigma = f(1/k_B T)$ представляет собой прямую линию. Таким образом, целевые параметры (E_A и σ_0) определяются из её углового коэффициента и свободного члена.

Для образца $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ были проведены исследования электропроводности с использованием температурного профиля (рисунок 2.7), состоящего из постоянной компоненты, задающей температуру квазитермической выдержки, и циклической составляющей, необходимой для определения E_A и σ_0 . После измерения временных зависимостей тока и температуры (рисунок 2.8) проводился последующий анализ.

Обработка данных начиналась с разделения записи на циклы нагрева и охлаждения. Так же, как и в разделе 2.3.1, данные, полученные при охлаждении, исключались из анализа, поскольку температура образца в этот период не совпадает с показаниями датчика. Для каждого цикла нагрева строилась зависимость тока от

температуры в координатах Аррениуса (рисунок 3.1) после сопоставления измеренного тока с соответствующим температурным вектором.

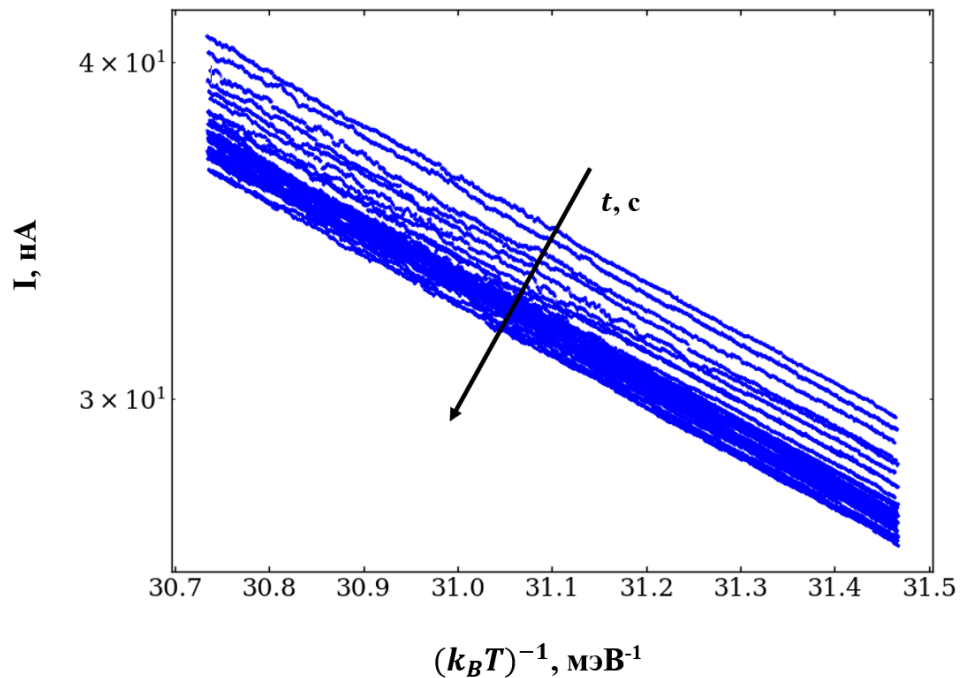


Рисунок 3.1 – Изменение температурной зависимости тока при квазитермической выдержке в координатах Аррениуса [119]

Энергия активации и предэкспоненциальный множитель рассчитывались посредством линейной аппроксимации полученных данных с использованием уравнения (3.1).

3.1.1 Дрейф удельного сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Для изучения динамики дрейфа сопротивления фазопеременных материалов проводилось исследование образца $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с общей длительностью эксперимента более 10 часов (рисунок 3.2). Отметим, что изменение удельного сопротивления образца в процессе квазитермической выдержки при 100 °C составило более 50 %.

Рассматривая характер временной зависимости энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя (рисунок 3.3), отметим, что происходит повышение E_A [89], а временная характеристика энергии активации проводимости коррелирует с ростом удельного электрического сопротивления на

протяжении всего эксперимента. При этом σ_0 выходит на плато через два часа выдержки, а далее наблюдаются минимальные изменения. Это указывает на преобладающий вклад энергии активации проводимости в изменение сопротивления.

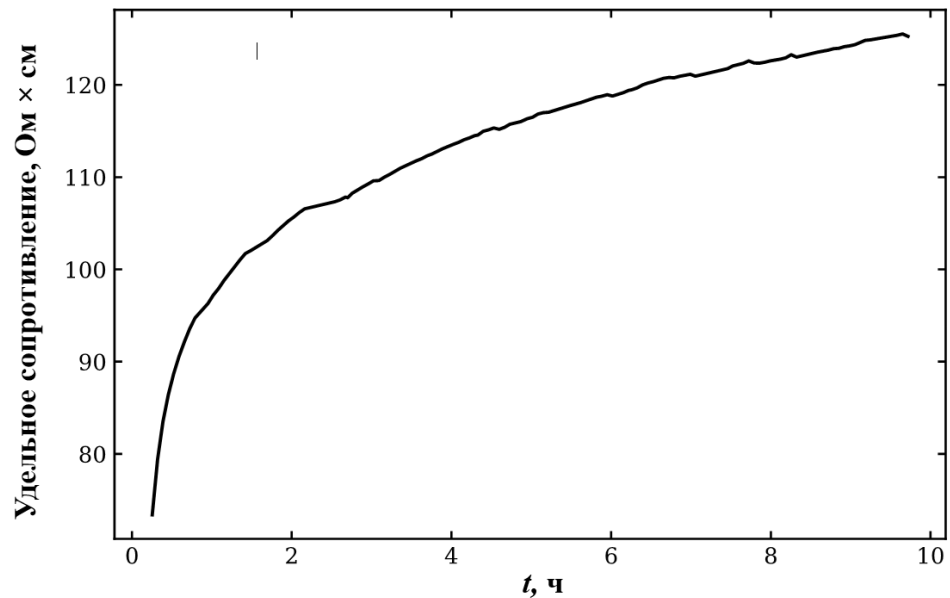


Рисунок 3.2 – Динамика дрейфа удельного сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ во время квазитермической выдержки при 100 °С

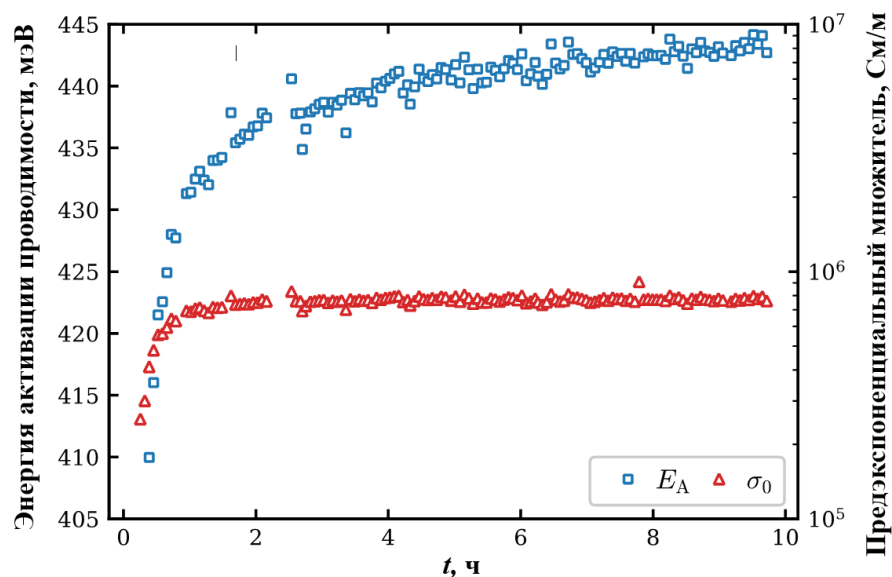


Рисунок 3.3 – Изменение энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя в процессе квазитермической выдержки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при температуре 100 °С [119]

Авторы [5], используя методику с временным разрешением, основанную на температурном профиле с большой амплитудой, показали, что значение

предэкспоненциального множителя для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ существенно не меняется во время временной выдержки при 80°C в течение 17 часов. Данное различие может быть связано с достаточно быстрым насыщением значения предэкспоненциального множителя в этом материале [128].

3.1.2 Квазитермическая выдержка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при 110°C

Авторы [121] отмечают, что длительная термическая выдержка смещает фазовый переход в сторону низких температур. Для GST225 выдержка при 115°C в течение 9,5 часа вызвала кристаллизацию около 5 % образца [120].

С целью минимизирования влияния структурных изменений, но при этом исследовать поведение материала вблизи границы устойчивости аморфной фазы, температура квазитермической выдержки была ограничена 110°C . Результаты исследования представлены на рисунке 3.4.

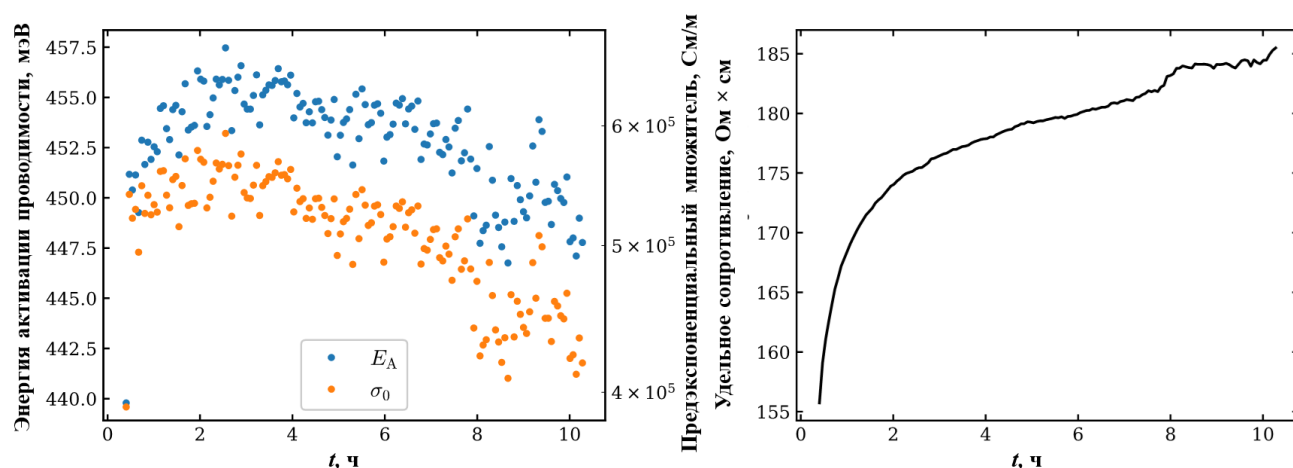


Рисунок 3.4 – Временные зависимости удельного сопротивления, энергии активации и предэкспоненциального множителя в процессе квазитермической выдержки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при 110°C

Удельное сопротивление возрастает на всем интервале измерений, что характерно для процесса дрейфа сопротивления. Однако поведение активационных параметров различается: значения энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя растут в течение первых трех часов выдержки, после чего происходит смена тренда и значения убывают. Такое поведение говорит о начале процесса кристаллизации образца.

Это объясняется различием в электронной структуре фаз: кристаллический $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ обладает меньшей шириной запрещённой зоны по сравнению с аморфным [129]. Таким образом, уменьшение ширины запрещённой зоны при кристаллизации приводит к уменьшению значения энергии активации проводимости. Несмотря на уменьшение энергии активации проводимости, удельное сопротивление продолжает расти. Это означает, что вклад снижения σ_0 превалирует над эффектом уменьшения E_A .

Для кристаллического $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при температуре 110 °C предэкспоненциальный множитель равен $4,6 \times 10^3$ См/м, что намного меньше этого параметра материала в аморфной фазе. Последующее уменьшение σ_0 и E_A при термической выдержке в соответствии с (2.1) приведет к снижению удельного сопротивления из-за более сильной экспоненциальной зависимости последнего.

3.1.3 Коэффициент дрейфа сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Измерения удельного сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводили при квазитермической выдержке в диапазоне 70–100 °C, полученные временные зависимости приведены на рисунке 3.5. Измерения удельного сопротивления пленок производились последовательно для температур 70, 80, 90 и 100 °C. Время нахождения образцов при комнатной температуре перед выдержкой также увеличивалось в той же последовательности.

Параметр ν , характеризует динамику процесса дрейфа сопротивления в соответствии с формулой (1.1). Анализ графика удельного сопротивления (рисунок 3.5) показывает обратную зависимость между динамикой дрейфа сопротивления и температурой выдержки. Коэффициент дрейфа снижается с 0,0943 при 70 °C до 0,0541 при 100 °C, т.е. рост сопротивления замедляется при повышении температуры выдержки.

В двойных логарифмических координатах зависимость линейна на поздних стадиях, но отклоняется от прямой в начальный период. Аналогичные отклонения наблюдались ранее для свеженапыленных плёнок [92,129], а для ячеек фазовой памяти зависимость линейна на всём интервале. Это связано с тем, что

непосредственно перед измерением ячейки памяти переключались в аморфное состояние. Такой процедуры экспериментальные образцы не подвергались, при этом до измерения структуры некоторое время находятся при комнатной температуре, а даже малое время способствует дрейфу сопротивления [90]. Таким образом, дрейф сопротивления зависит от истории тонкопленочной структуры.

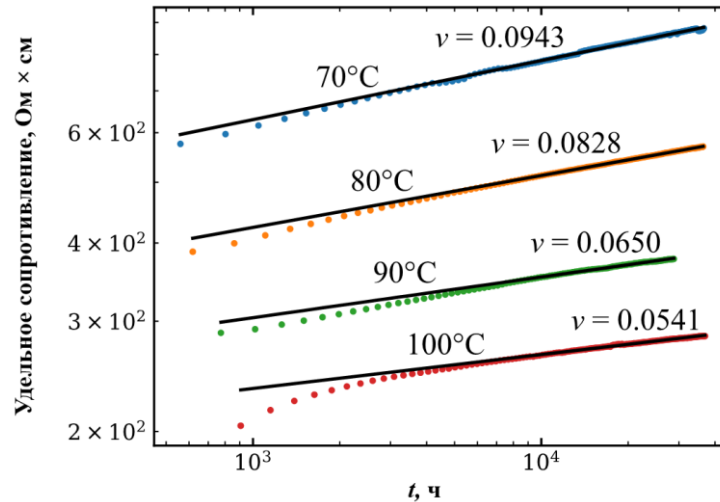


Рисунок 3.5 – Временные зависимости удельного сопротивления GST225 во время квазитермической выдержки для 70 – 100 °C

Чтобы учесть эти особенности, вводят временной сдвиг t_0 — виртуальный возраст. Следовательно, уравнение (1.1) модифицируется в

$$\rho = \rho_0 \left(\frac{t - t_0}{\tau} \right)^\nu, \quad (3.2)$$

где t_0 — временной сдвиг, учитывающий структурную релаксацию до начала измерений, τ — постоянная времени. Физический смысл вводимого параметра сдвига временной оси заключается в том, чтобы со времени t_0 зависимость становилась линейной на всём интервале в двойных логарифмических координатах. Значения коэффициента дрейфа сопротивления при расчете с помощью соотношений (1.1) и (3.2) практически одинаковы. Далее приведен график временных зависимостей удельного сопротивления GST225 во время квазитермической выдержки (рисунок 3.6), но со сдвигом временной оси на t_0 . При этом величина t_0 растёт с температурой выдержки.

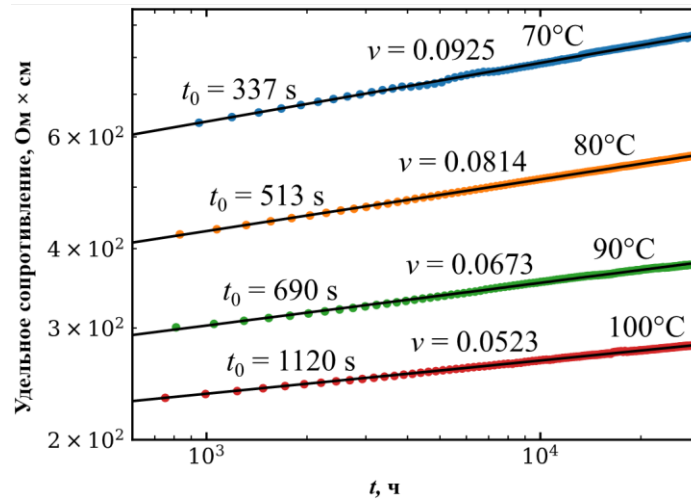


Рисунок 3.6 – Временные зависимости сопротивления GST225 в процессе изотермической выдержки при 70 – 100 °С, скорректированные с учетом начального сдвига t_0

Для оценки влияния времени выдержки образца на коэффициент дрейфа было произведено повторное измерение при температуре 90 °С через 10 дней. Значение параметра временного сдвига t_0 увеличилось с 690 до 950 секунд, тогда как коэффициент дрейфа практически не изменился. Это свидетельствует, что коэффициент дрейфа определяется кинетикой структурной релаксации и не зависит от длительности предварительной выдержки, что подтверждается результатами повторных измерений (рисунок 3.7).

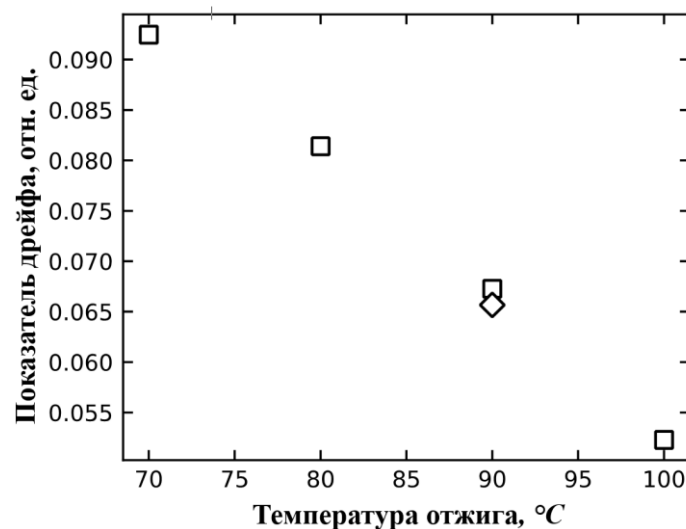


Рисунок 3.7 – Зависимость коэффициента дрейфа сопротивления GST225 от температуры выдержки, символом ромба отмечен результат повторного измерения при температуре 90 °С [119]

На основе экспериментальных данных рассчитаны временные зависимости энергии активации проводимости (рисунок 3.8) для разных температур изотермической выдержки.

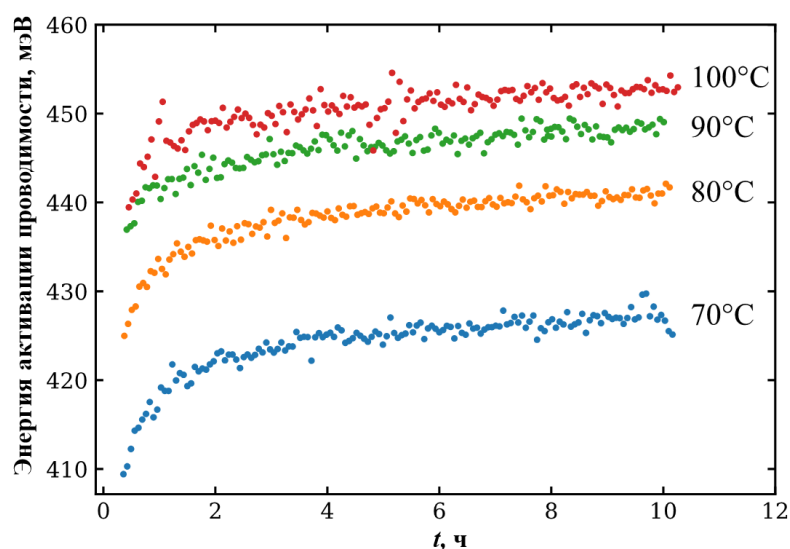


Рисунок 3.8 – Временные зависимости энергии активации проводимости GST225 при изотермической выдержке

С повышением температуры выдержки уменьшается относительное изменение энергии активации проводимости. Так, для 100°C изменение составляет ~8 мэВ, а для 70 °C – 15 мэВ. Коэффициент дрейфа ν наибольший при наименьшей температуре выдержки (рисунок 3.7). Наличие температурной зависимости энергии активации приводит к выводу о не Аррениусовском характере [130] проводимости в аморфном GST225.

Уменьшение величины дрейфа сопротивления может быть следствием изменения зонной структуры материала под действием повышенной температуры. Дрейф сопротивления обусловлен ростом величины энергии активации проводимости (рисунок 3.3). Активационный характер проводимости определяется в общем виде увеличением концентрации свободных носителей заряда:

$$\sigma = qr\mu \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right), \quad (3.3)$$

где q — элементарный заряд, μ — дрейфовая подвижность дырок, p — концентрация свободных носителей заряда (дырок), а в качестве величины

активационного барьера выбрано расстояние между уровнем Ферми и валентной зоной, что обусловлено дырочным механизмом проводимости в GST [131].

3.2. Удельное электрическое сопротивление аморфных полупроводниковых пленок составов GeTe – Sb₂Te₃

3.2.1 Температурная зависимость удельного электрического сопротивления пленок до и после изотермической выдержки при 80 °C

Исследование температурной зависимости удельного электрического сопротивления проводилось методом, состоящим из двух последовательных сканирований (рисунок 2.3), а также методом с предварительной изотермической выдержкой при высокой температуре (рисунок 2.5). Анализ температурных зависимостей удельного электрического сопротивления исследуемых составов показывает, что после выдержки длительностью 2 часа при 80 °C по сравнению со свежеизготовленными структурами (рисунок 3.9) все образцы демонстрируют термоактивируемую проводимость [132,133].

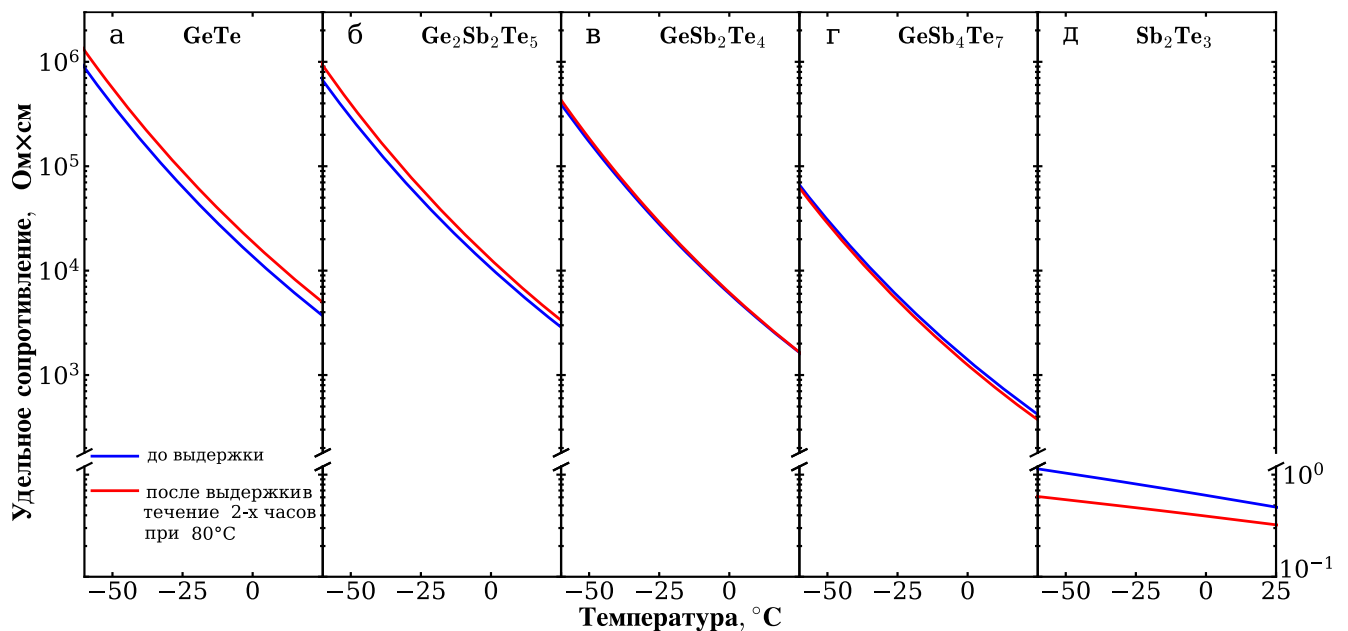


Рисунок 3.9 – Удельное электрическое сопротивление материалов системы (GeTe)_{1-x}(Sb₂Te₃)_x до и после изотермической выдержки при 80 °C

Анализ температурных зависимостей удельного электрического сопротивления позволяет сделать два вывода о влиянии состава на электрическую проводимость в системе $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$. Во-первых, с увеличением содержания Sb_2Te_3 возрастает электрическая проводимость материала. Во-вторых, составы с высоким содержанием Sb_2Te_3 проявляют обратную реакцию на высокотемпературную выдержку по сравнению с материалами, богатыми GeTe . У GeTe -богатых соединений удельное сопротивление возрастает после выдержки, что соответствует явлению дрейфа сопротивления. Напротив, у Sb_2Te_3 -богатых составов наблюдается снижение удельного сопротивления, что может быть связано с началом кристаллизации. Для состава GeSb_2Te_4 ($x = 1/2$) кривая удельного сопротивления практически не изменилась.

3.2.2 Температурная зависимость удельного сопротивления пленок до и после изотермической выдержки при 100 °C

Вторая изотермическая выдержка проводилась на тех же образцах при 100 °C в течение 2 часов, с использованием методики согласно разделу 2.3.2 (рисунок 2.6), температурное сканирование → изотермическая выдержка → температурное сканирование. Такой подход позволяет непосредственно сопоставить состояние аморфной фазы до и после теплового воздействия, исключая влияние хранения при комнатной температуре. Интервал между первой (80 °C) и второй (100 °C) выдержками выдерживали одинаковым для всех составов и строго контролировали (таблица 2.3).

Общий характер воздействия изотермической выдержки сохраняется (рисунок 3.10) и согласуется с результатами, полученными после первой выдержки при 80 °C (рисунок 3.9). Составы, богатые GeTe , демонстрируют рост удельного сопротивления, обусловленный явлением дрейфа сопротивления. В то время как, составы, богатые Sb_2Te_3 , проявляют снижение удельного сопротивления [132,133].

Степень изменения удельного сопротивления для состава GeSb_4Te_7 после второй выдержки значительно больше, чем после первой выдержки. Состав

GeSb_2Te_4 по-прежнему сохраняет устойчивость к дрейфу, как и после первой выдержки.

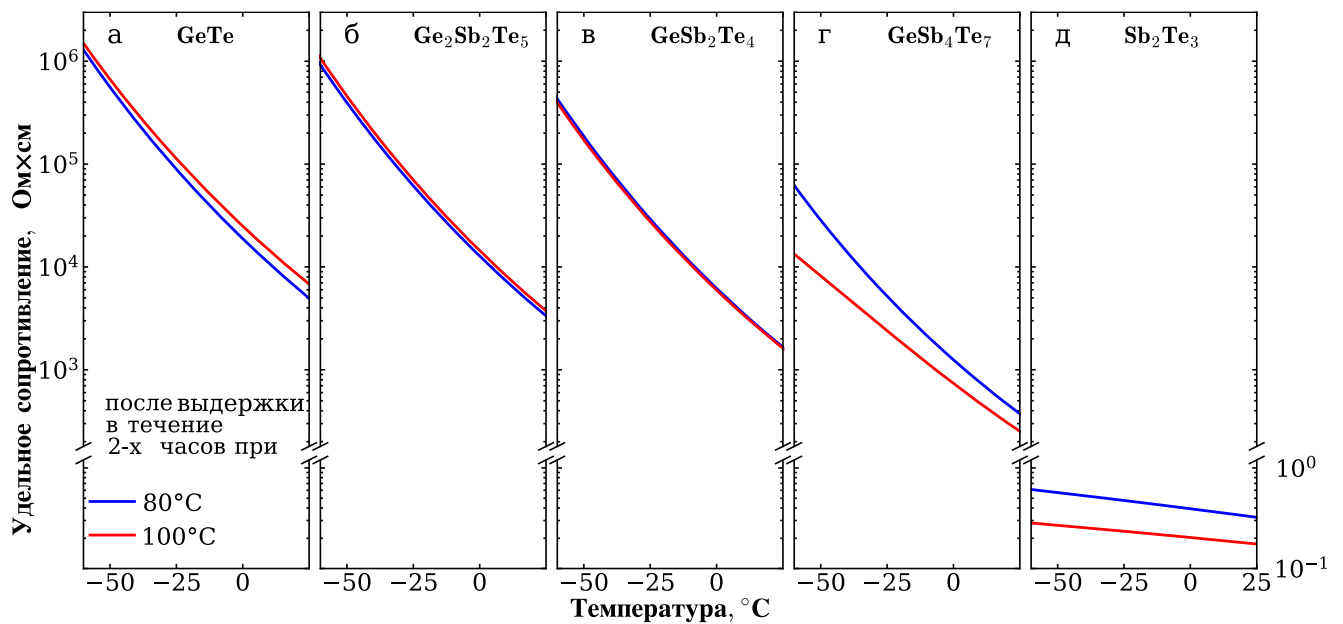


Рисунок 3.10 – Удельное электрическое сопротивление материалов системы $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ до и после изотермической выдержки при 100 °С

3.2.3 Температурная зависимость удельного сопротивления пленки GeSb_2Te_4 после изотермической выдержки при 120 °С

Для оценки влияния более высокой температуры на состав GeSb_2Te_4 была проведена дополнительная изотермическая выдержка при 120 °С. После неё наблюдалось снижение удельного электрического сопротивления во всем измеряемом температурном диапазоне, а также изменение знака кривизны температурной зависимости (рисунок 3.11). Характер полученной температурной зависимости схож с температурной зависимостью удельного сопротивления для GeSb_4Te_7 после изотермической выдержки при 100 °С (рисунок 3.10, в), что указывает на сходные процессы в структуре.

Этот эффект проявляется при более высокой температуре для GeSb_2Te_4 по сравнению с GeSb_4Te_7 , что согласуется с их составом: повышенное относительное содержание GeTe (для GST124) увеличивает термодинамическую устойчивость

аморфного состояния и смещает пороговые температуры структурной релаксации в область более высоких значений.

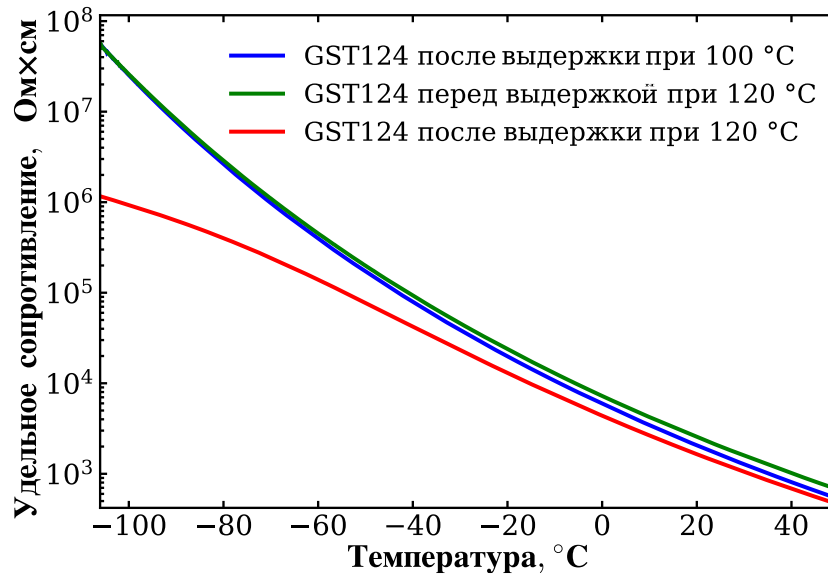


Рисунок 3.11 – Температурная зависимость удельного сопротивления GeSb_2Te_4 после изотермической выдержки при 100 °C и 120 °C

3.2.4 Температурная зависимость удельного сопротивления пленки $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ после изотермической выдержки при 120 °C и 140 °C

Оценка влияния изотермической выдержки на устойчивость аморфной фазы состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводилась при 120°C и 140°C.

После выдержки при 120 °C изменение удельного электрического сопротивления оказалось незначительным (рисунок 3.12), что свидетельствует о стабильности аморфного состояния данного состава в указанном температурном диапазоне. Аналогичное поведение наблюдалось для составов:

GeSb_4Te_7 при 80 °C (рисунок 3.9, г);

GeSb_2Te_4 при 100 °C (рисунок 3.10, в).

Повышение температуры выдержки до 140 °C привело к переходу образца $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в кристаллическое состояние, о чём свидетельствует резкое (на 2–3 порядка) падение удельного электрического сопротивления (рисунок 3.12) [132].

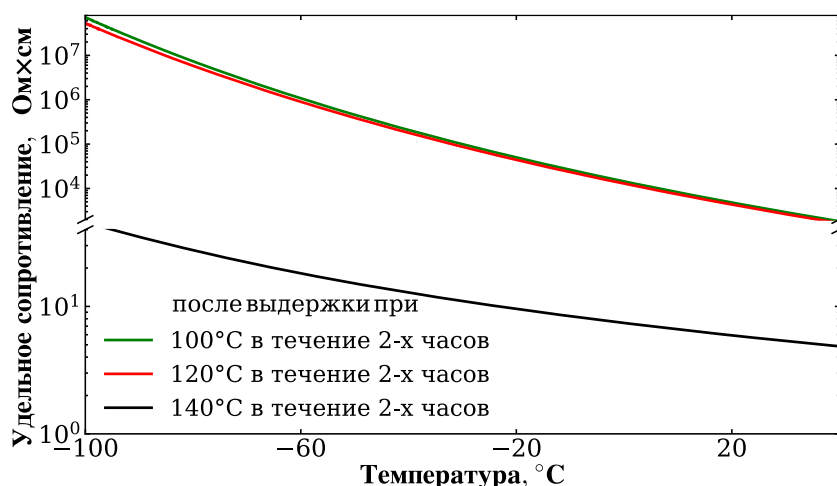


Рисунок 3.12 – Температурная зависимость удельного сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ после изотермической выдержки при 100 °C, 120 °C, 140 °C.

3.2.5 Температурная зависимость удельного сопротивления после выдержки при комнатной температуре для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7

Для оценки долговременной стабильности аморфного состояния в условиях комнатной температуры и в темноте, был исследован второй набор наиболее перспективных составов: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 .

Образцы не подвергались изотермической выдержке при повышенных температурах. После первичного температурного сканирования их хранили в течение 440 суток в темноте, в герметичном пластиковом контейнере при комнатной температуре. Такой режим имитирует длительное хранение устройств памяти в отключённом состоянии. По истечении срока хранения проводили повторное измерение температурной зависимости удельного электрического сопротивления (рисунок 3.13). И до и после временной выдержки применялся метод исследования из двух последовательных температурных сканирований (рисунок 2.3).

Анализ температурной зависимости удельного сопротивления образцов показал сходство характеров изменения температурных зависимостей с образцами, прошедшими изотермическую выдержку при 80 °C (рисунок 3.9). При комнатной температуре в аморфной матрице продолжают медленные структурные перестройки, однако их характер и интенсивность зависят от состава. Для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

наблюдается наиболее выраженный дрейф. Удельное электрическое сопротивление возрастает как после выдержки при 80 °С (рисунок 3.9, панель б), так и после 440 суток хранения. Для GeSb_2Te_4 изменения удельного электрического сопротивления минимальны и носят монотонный характер — небольшое увеличение ρ в обоих сценариях (рисунок 3.9 и рисунок 3.13).

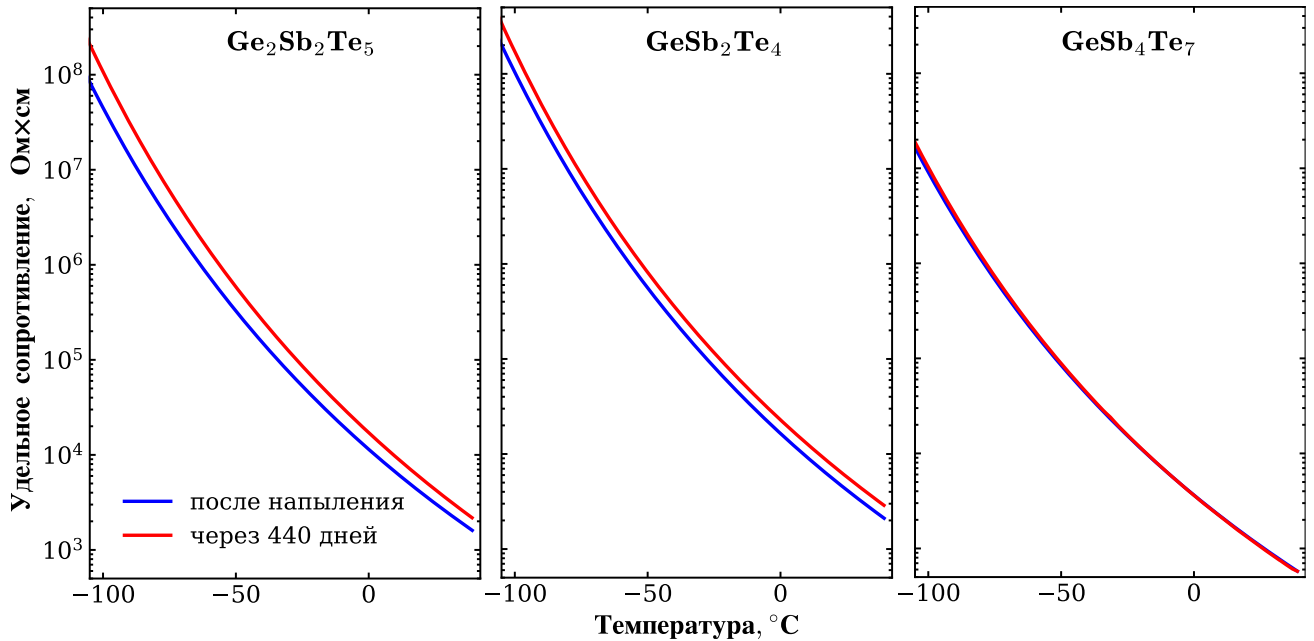


Рисунок 3.13 – Температурная зависимость удельного электрического сопротивления составов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 до и после 440 суток хранения при комнатной температуре

Для GeSb_4Te_7 имеются небольшие различия в изменении $\rho(T)$. После изотермической выдержки при 80 °С регистрируется слабое снижение удельного электрического сопротивления во всем температурном диапазоне (рисунок 3.9 панель г), тогда как по истечении длительного хранения при комнатной температуре наблюдается разнонаправленное изменение: рост ρ при отрицательных температурах и снижение — при положительных (рисунок 3.13).

3.2.6 Дрейф сопротивления при высокотемпературной выдержке

Для количественного описания изменения удельного электрического сопротивления в ходе изотермической выдержки использовалась скорректированная форма степенного закона дрейфа (3.2) (рисунок 3.14) для температурной выдержки при 80 °С.

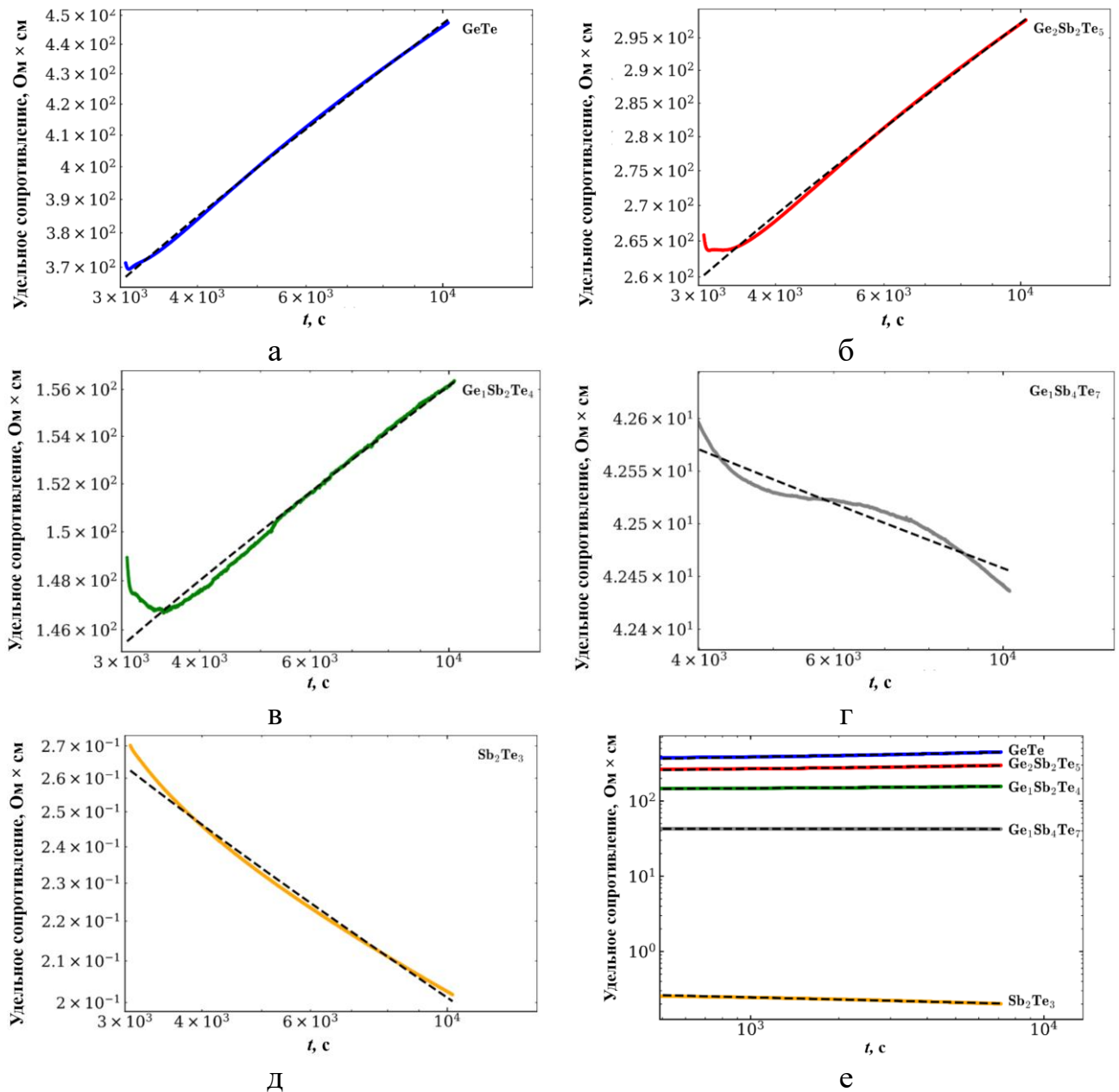


Рисунок 3.14 – Удельное электрическое сопротивление в процессе изотермической выдержки при 80 °С для: а – GeTe; б – Ge₂Sb₂Te₅; в – GeSb₂Te₄; г – GeSb₄Te₇; д – Sb₂Te₃; е – сводный график для пяти составов

С использованием данных удельного сопротивления во время выдержки было выполнено сравнение его относительного изменения (рисунок 3.15, а, рассчитан коэффициент дрейфа для каждого образца (рисунок 3.15,б).

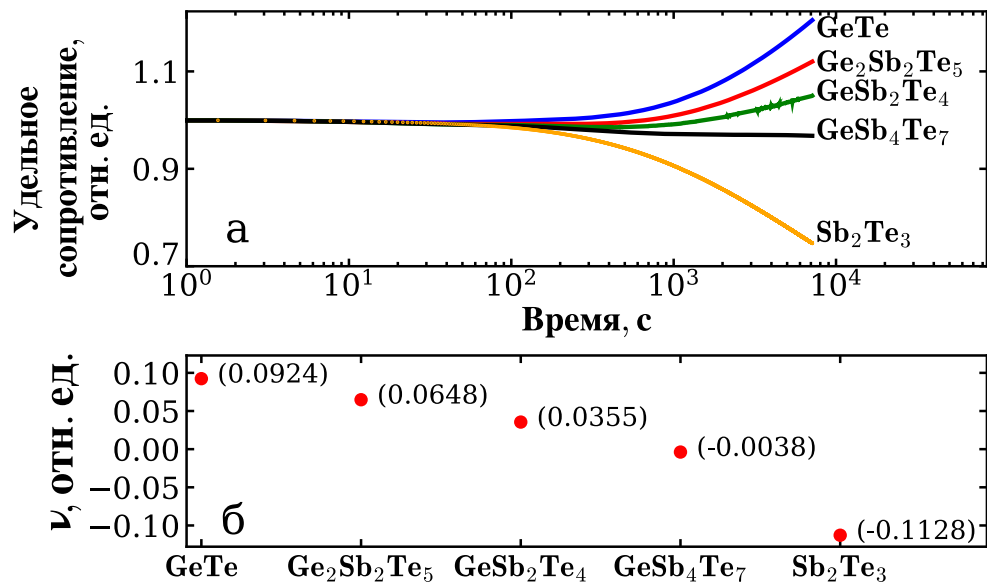
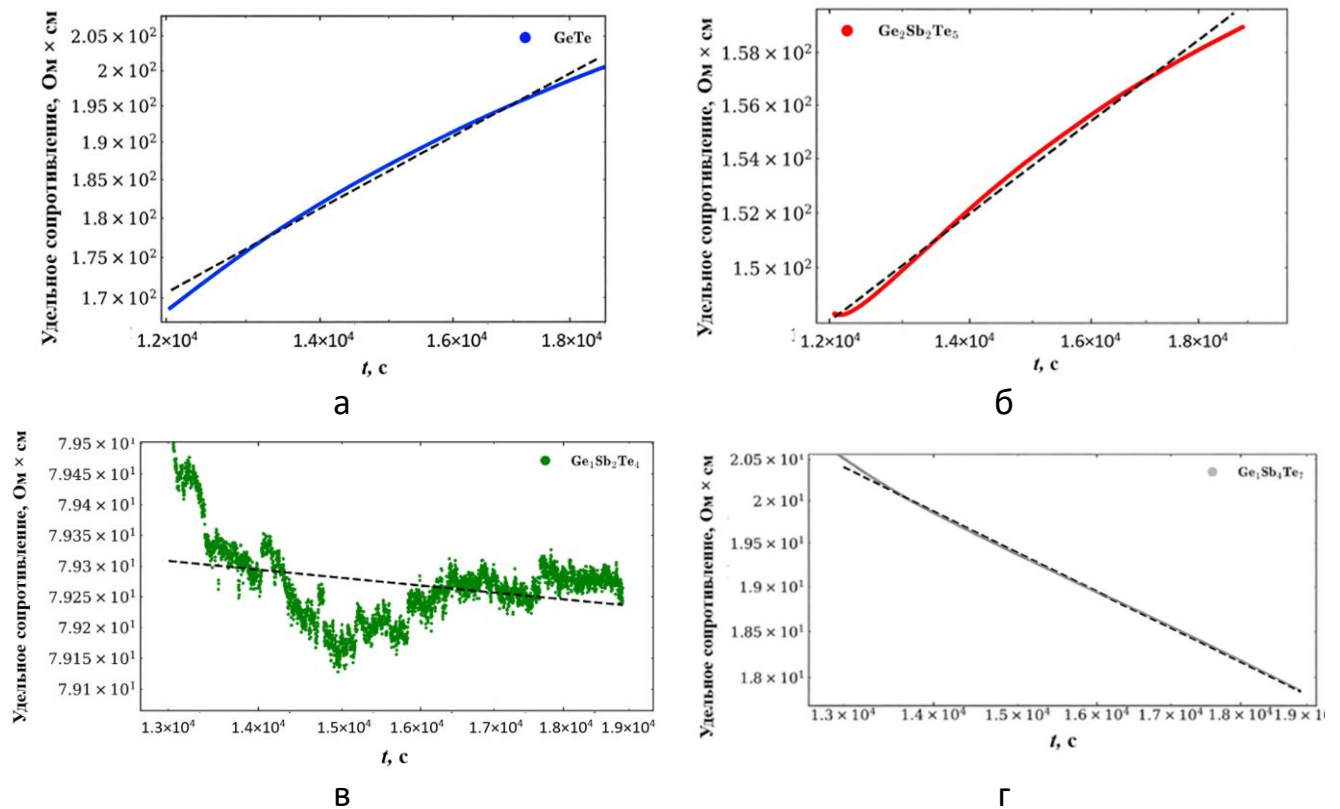


Рисунок 3.15 – Относительное изменение удельного сопротивления во время изотермической выдержки при температуре +80 °С (а) и соответствующая композиционная зависимость коэффициента дрейфа (б) в системе $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$

Рисунок 3.16 иллюстрирует расчет коэффициента дрейфа сопротивления в процессе изотермической выдержки при 100 °С.



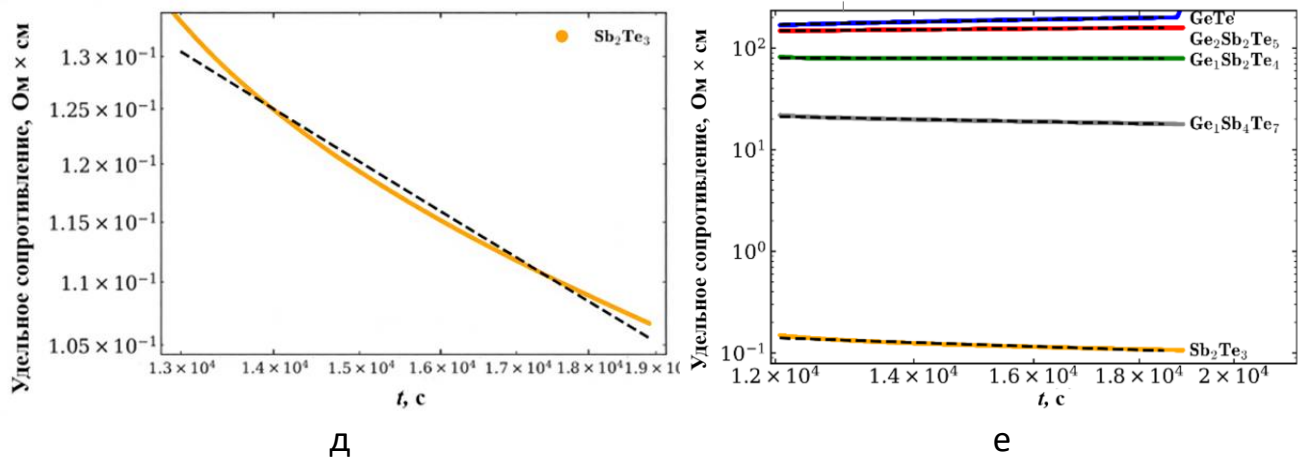


Рисунок 3.16 – Удельное электрическое сопротивление в процессе изотермической выдержки при 100 °С для: а – GeTe ; б – $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; в – GeSb_2Te_4 ; г – GeSb_4Te_7 ; д – Sb_2Te_3 ; е – сводный график для пяти составов

Во время изотермической выдержки при температуре 80 °С, композиция GeSb_2Te_4 все еще демонстрировала увеличение сопротивления (рисунок 3.14). При температуре выдержки 100 °С она продемонстрировала незначительное снижение удельного сопротивления (рисунок 3.17). Снижение удельного сопротивления для GeSb_4Te_7 при 100 °С становится еще более очевидным.

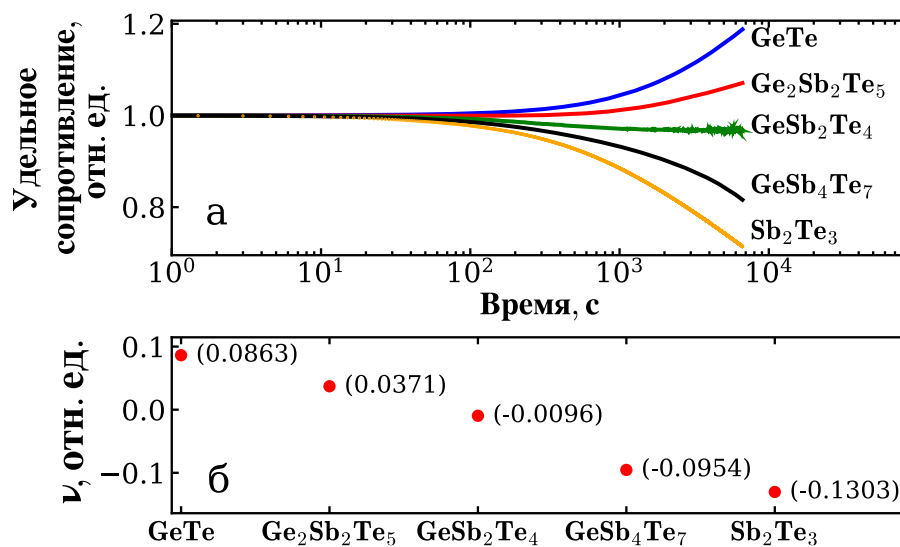


Рисунок 3.17 – Относительное изменение удельного сопротивления во время изотермической выдержки при температуре 100 °С (а) и соответствующая композиционная зависимость показателя дрейфа (б) в системе $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$

Первоначально понятие показателя дрейфа было введено для описания роста удельного сопротивления материала во времени. Однако в этой работе применяется

тот же подход и к случаям уменьшения удельного сопротивления, наблюдаемым у Sb_2Te_3 -богатых составов. В данном случае степенной закон не совсем соответствует экспериментальным данным, но все же приводится полученное значение (с отрицательным знаком) для соответствия изученной зависимости составов.

Сводная таблица по полученным коэффициентам дрейфа сопротивления при двух изотермических выдержках в сравнении с литературными данными представлена ниже (таблица 3.1). Для наиболее изученного материала, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, значения коэффициента схожи.

Таблица 3.1 – Сравнение коэффициента дрейфа сопротивления полученного в работе с литературными данными

Материалы Работы	GeTe	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	GeSb_2Te_4	GeSb_4Te_7	Sb_2Te_3
Данная работа, выдержка при 80 °C	0,0924	0,0648	0,0355	-0,0038	-0,1128
Данная работа, выдержка при 100 °C	0,0863	0,0371	-0,0096	-0,0954	-0,1303
[134]	0,145	0,067			
[5]	0,123	0,099			
[90]	0,12	0,14			
[135]	0,129	0,138	0,084		
[85]		0,077			
[83]		0,06			

3.2.7 Спектр комбинационного рассеяния света состава Sb_2Te_3

На основании ранее полученных данных по электрической проводимости полупроводниковой тонкой плёнки Sb_2Te_3 (рисунок 3.9, рисунок 3.10), значение которой оказалось на несколько порядков ниже, чем у других исследованных в работе материалов, а также с учётом почти линейного характера температурной зависимости проводимости и её резкого снижения сразу после выдержки возникло предположение о возможной кристаллизации образца в ходе эксперимента.

Для проверки этого предположения был дополнительно изготовлен образец Sb_2Te_3 в аморфном фазовом состоянии. Для обоих образцов — свеженапылённого и

прошедшего температурные сканирования — проведено исследование методом комбинационного рассеяния света (КРС) (рисунок 3.18). В качестве возбуждающего излучения использовался зелёный лазер с длиной волны 532 нм, мощность излучения на поверхности образца составляла 0,5 мВт.

Анализ спектров КРС показывает, что имеются незначительные различия в интенсивности и форме полос, но оба образца находятся в одинаковом исходном фазовом состоянии. Для полноты исследования дополнительно проведено исследование участка того же образца, локально переведённого в кристаллическое состояние путём контролируемого лазерного воздействия (рисунок 3.19).

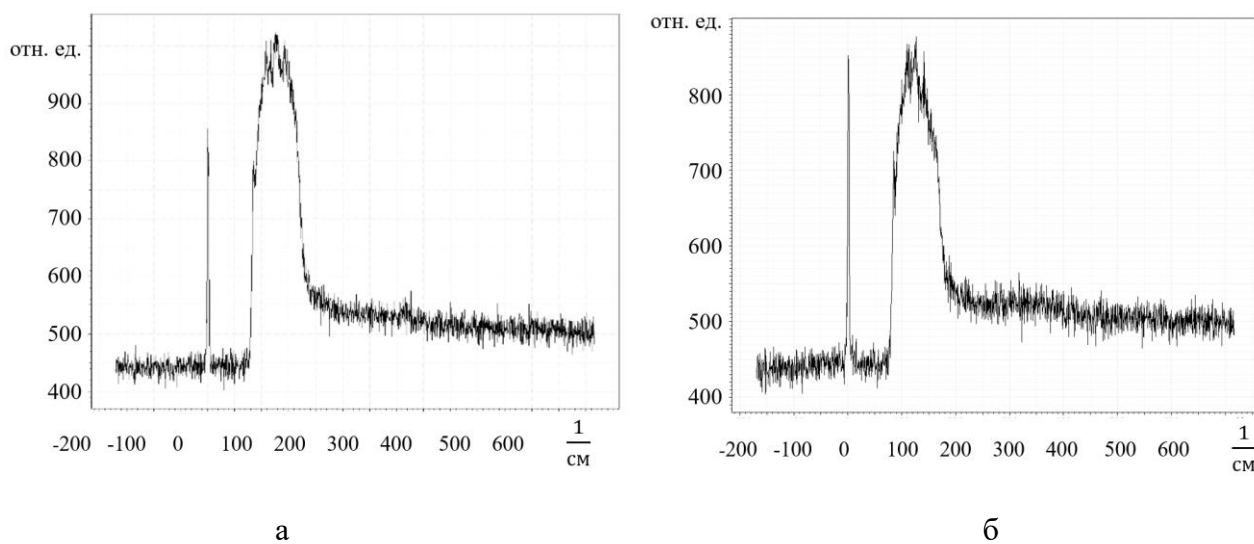


Рисунок 3.18 – Спектр комбинационного рассеяния света тонкой пленки Sb_2Te_3 :
а – образец после напыления, б – образец после температурных сканирований

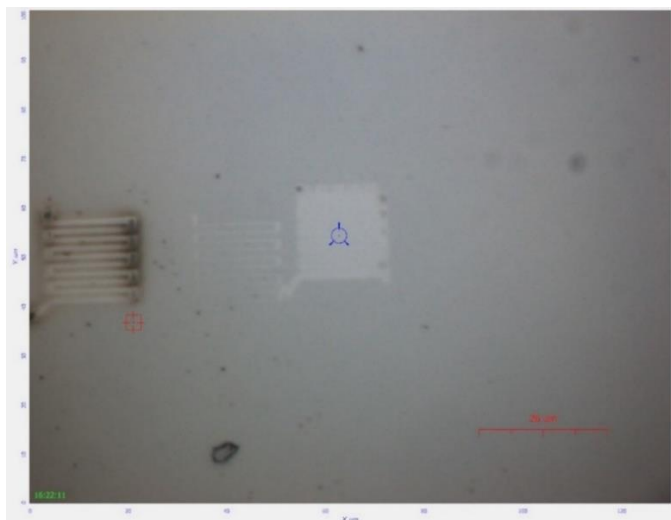


Рисунок 3.19 – Область локальной кристаллизации на образце Sb_2Te_3 (в центре образца светлая прямоугольная область)

Сравнение спектров КРС кристаллизованной области Sb_2Te_3 (рисунок 3.20) с ранее полученными спектрами (рисунок 3.18) выявляет появление характерных острых пиков, типичных для кристаллической фазы. Их отсутствие в спектрах свеженапылённого и отожжённого образцов дополнительно подтверждает отсутствие фазового перехода после температурных сканирований.

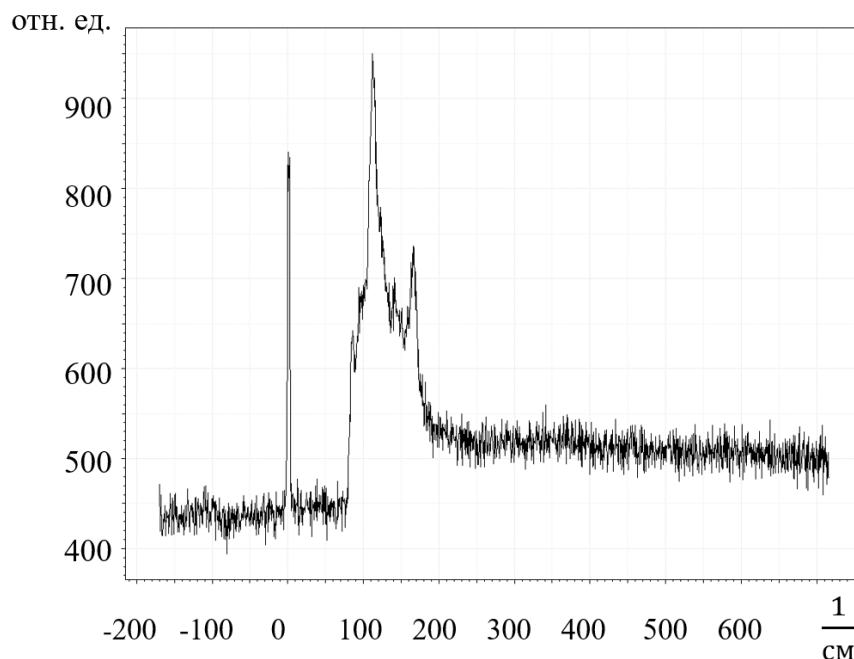


Рисунок 3.20 – Спектр комбинационного рассеяния света для кристаллизованной области тонкой пленки Sb_2Te_3

3.3. Определение энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя

3.3.1 Определение дифференциальных параметров уравнения Аррениуса

Для проведения традиционного Аррениусовского анализа электрической проводимости выполнялась линейная аппроксимация уравнения (3.1) по экспериментальным данным, в исследованном температурном диапазоне: от $-110\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рисунок 3.21). Значения энергии активации проводимости E_A , полученные таким образом, не демонстрируют отчетливой тенденции в отношении изменения состава, энергия активации колеблется около 0,35 эВ, затем уменьшается с увеличением содержания Sb_2Te_3 . Также не удалось составить единой картины

влияния изотермической выдержки на энергию активации проводимости, для Sb_2Te_3 ее значение уменьшалось после выдержки, в то время как для других составов оно либо незначительно увеличивалось, либо не изменилось.

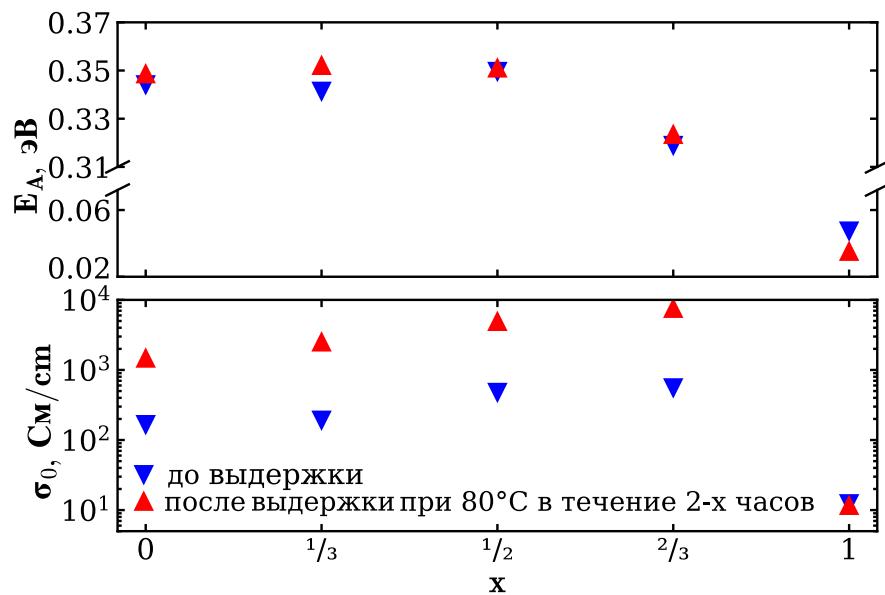


Рисунок 3.21 – Зависимость параметров уравнения Аррениуса от состава (символом «x» обозначен удельный состав или молярная доля $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$), полученная из экспериментальных данных, зарегистрированных в диапазоне от $-110\text{ }^\circ\text{C}$ до $40\text{ }^\circ\text{C}$

В аморфных полупроводниках энергия активации проводимости обычно отражает положение уровня Ферми, который, как правило, располагается вблизи середины запрещённой зоны вследствие высокой плотности локализованных состояний [104]. Согласно литературным данным [110,113,114], ширина запрещённой зоны в системе $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ уменьшается с увеличением содержания Sb_2Te_3 . Полученные значения энергии активации составляют чуть меньше половины опубликованных значений ширины запрещённой зоны в исследуемой системе.

В отличие от E_A , предэкспоненциальный множитель (рисунок 3.21) демонстрирует ярко выраженную тенденцию: его величина возрастает с увеличением x для всех составов, за исключением Sb_2Te_3 . Значение σ_0 находится в диапазоне от $\sim 10^1$ до $\sim 10^4$ См/см [5,115,120,136–138]. В результате изотермической выдержки значение предэкспоненциального множителя для вышеупомянутых

составов увеличивается почти на порядок [132]. Из рассчитанных данных (рисунок 3.21) видно, что изменение значения предэкспоненциального множителя практически одинаково для всех исследованных материалов. Особое положение занимает Sb_2Te_3 , согласно опубликованным данным, ширина его запрещённой зоны составляет около 0,5 эВ [113,114], что значительно меньше, чем у соединений, содержащих GeTe. Это объясняет более высокую исходную электрическую проводимость.

3.3.2 Температурная зависимость энергии активации проводимости

Согласно уравнению Аррениуса, энергия активации проводимости численно равна тангенсу угла наклона прямой, температурной зависимости электрической проводимости. Следовательно, из уравнения (3.1) имеем:

$$E_A = - \frac{d \ln \sigma}{d(k_B T)^{-1}}. \quad (3.4)$$

Первым этапом анализа является построение температурной зависимости электрической проводимости в Аррениусовских координатах. Поскольку σ прямо пропорциональна измеренному току, для построения зависимости может использоваться как σ , так и I (рисунок 3.22).

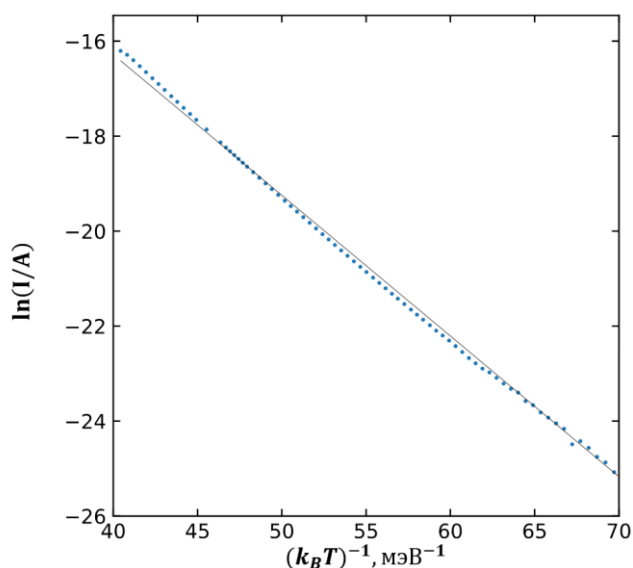


Рисунок 3.22 – Температурная зависимость тока через пленку $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Характер зависимости существенно различается для кристаллических и аморфных материалов. У тетраэдрических полупроводников отличительной

особенностью является наличие хорошо различимого излома на температурной зависимости электрической проводимости [139,140], что позволяет выделить несколько участков на графике и рассматривать их отдельно.

Такой график для ХСП будет являться плавно изогнутой линией, что не позволяет выделить отдельные участки и усложняет интерпретацию результатов.

С учетом нелинейности зависимости (3.1) задача по нахождению величины энергии активации проводимости становится нетривиальной. Также стоит отметить, что E_A , полученная при линейной аппроксимации, существенно зависит от выбранного температурного диапазона. Что делает ее температурно-зависимой характеристикой материала. Рассматривая предэкспоненциальный множитель и применяя те же рассуждения, получаем также выводы о его температурной зависимости. В ситуации, когда оба параметра, входящие в уравнение Аррениуса, не являются константами, имеем:

$$\frac{d \ln \sigma}{d(k_B T)^{-1}} = \frac{d \ln \sigma_0}{d(k_B T)^{-1}} - \frac{dE_A}{d(k_B T)^{-1}} (k_B T)^{-1} - E_A. \quad (3.5)$$

Приведенные выше рассуждения показывают, что рассматриваемая в координатах Аррениуса производная графика температурной зависимости $\ln \sigma$ от обратной температуры не является E_A . А расположение в правой части уравнения (2.1) температурно-зависимых параметров σ_0 и E_A делает невозможным однозначное их определение. Это обуславливает необходимость применения более сложного метода анализа экспериментальных данных.

В работе предложен метод локальной линеаризации: к каждой точке экспериментальной зависимости $\ln \sigma = f(1/k_B T)$ проводится касательная, и её параметры являются эффективными значениями энергии активации E_A^* и предэкспоненциального множителя σ_0^*

Выполним замену $x = (k_B T)^{-1}$ и $y = \ln \sigma$:

$$E_A^* = - \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_0}, \quad (3.6)$$

$$\ln \sigma_0^* = y_0 - \left. \frac{dy}{dx} \right|_{x=x_0} x_0, \quad (3.7)$$

где x_0 и y_0 соответствуют температуре, для которой производится расчет параметров касательной: E_A^* и $\ln \sigma_0^*$.

Расчет энергии активации проводимости выполнялся согласно (3.4). Вычисление производной производилось по методу Савицкого – Голея. Суть метода заключалась в том, что для каждой экспериментальной точки из температурной зависимости бралась малая окрестность и аппроксимировалась с помощью полинома. Далее выполнялось вычисление значения производной аппроксимирующего полинома, и это значение являлось результатом нахождения наклона касательной в данной точке. Последовательное применение описанной выше последовательности для всех экспериментальных точек температурной зависимости проводимости дает возможность найти значения энергии активации для каждого значения температуры.

3.3.3 Температурная зависимость эффективной энергии активации после изотермической выдержки образцов при 80 °С и 100 °С

Температурные зависимости эффективной энергии активации, рассчитанные для GeTe, Ge₂Sb₂Te₅, GeSb₂Te₄, GeSb₄Te₇, Sb₂Te₃ (рисунок 3.23), представлены как для свеженапыленных пленок, так и для прошедших изотермические выдержки. Для всех составов наблюдается монотонный рост E_A^* с увеличением температуры как для исходных, так и после температурных выдержек [141,142].

Влияние изотермической выдержки сильно зависит от состава:

- после 80 °С значения E_A^* возрастают для GeTe, Ge₂Sb₂Te₅, GeSb₂Te₄, GeSb₄Te₇ (изменения практически отсутствуют), тогда как для Sb₂Te₃ — снижаются;
- после 100 °С различия усиливаются:
 - 1) в Ge₂Sb₂Te₅ и Sb₂Te₃ направление смещения сохраняется;
 - 2) в GeTe и GeSb₂Te₄ наблюдается инверсия, E_A^* уменьшается;

- 3) в GeSb_4Te_7 зафиксировано резкое снижение E_A^* в низкотемпературной области (до 0,1 эВ при -100°C), что привело к появлению перегиба на кривой.

Абсолютные значения E_A^* для Ge-содержащих соединений лежат в диапазоне 0,30–0,38 эВ, тогда как у Sb_2Te_3 они существенно ниже — 0,01–0,10 эВ, что отражает различие в ширине запрещённой зоны и механизмах проводимости.

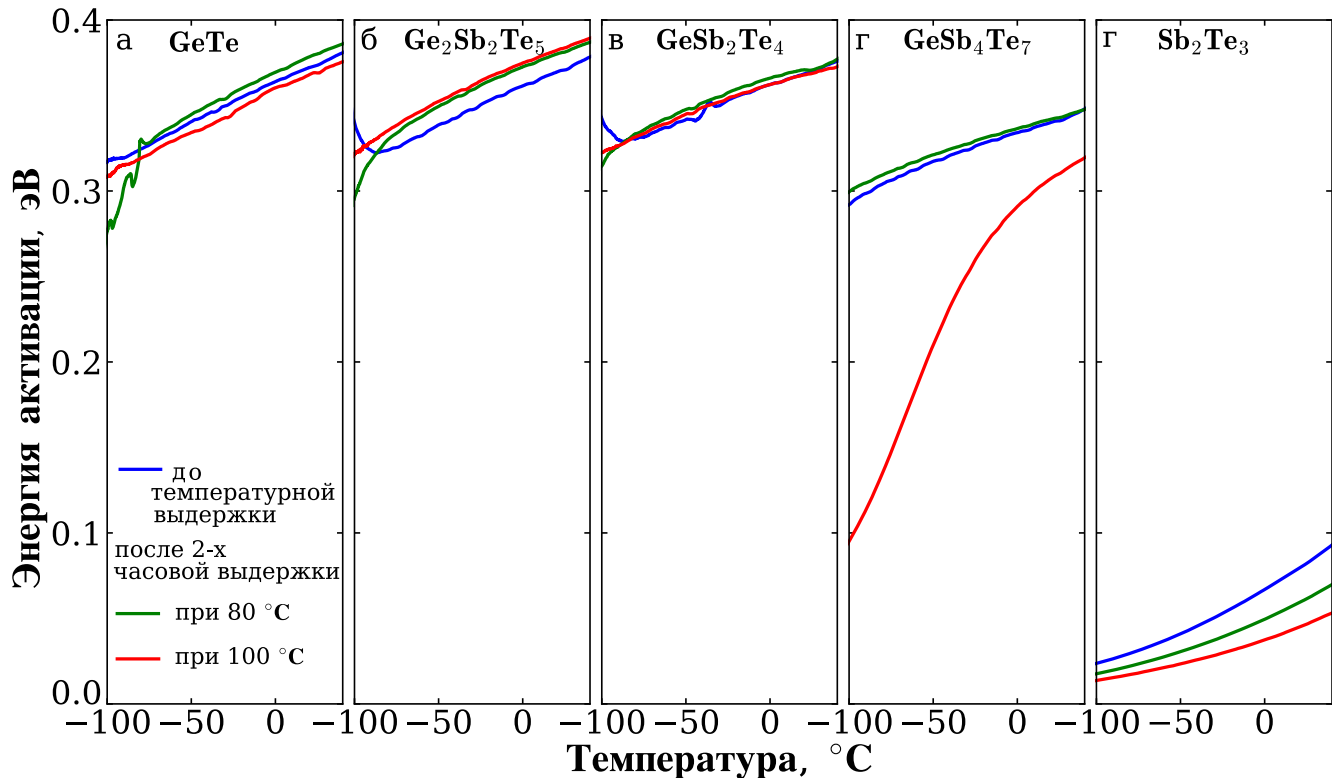


Рисунок 3.23 – Температурные зависимости энергии активации проводимости для:
а – GeTe ; б – $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; в – GeSb_2Te_4 ; г – GeSb_4Te_7 ; д – Sb_2Te_3

Дрейф сопротивления в материалах GST при изотермической выдержке объясняется увеличением ширины запрещённой зоны в ходе структурной релаксации аморфной фазы [100,143]. При этом, такое объяснение также применимо для случаев фиксированного положения уровня Ферми в запрещённой зоне относительно валентной зоны. В полупроводниковых материалах повышение температуры способствует уменьшению ширины запрещённой зоны. А принимая во внимание фиксированное относительное положение уровня Ферми, уменьшение ширины запрещённой зоны должно приводить к уменьшению величины энергии активации проводимости $E_F - E_V$. Результаты эксперимента (рисунок 3.23), в свою

очередь, показывают рост $E_F - E_V$ для исследуемых температур, что в следующих разделах будет рассмотрено подробнее.

3.3.4 Температурная зависимость эффективного предэкспоненциального множителя после изотермической выдержки при 80 °C и 100 °C

Совместный анализ температурных зависимостей энергии активации проводимости (рисунок 3.23) и предэкспоненциального множителя (рисунок 3.24) позволяет не только уточнить характер их взаимосвязи, но и их влияние на температурную зависимости электрической проводимости.

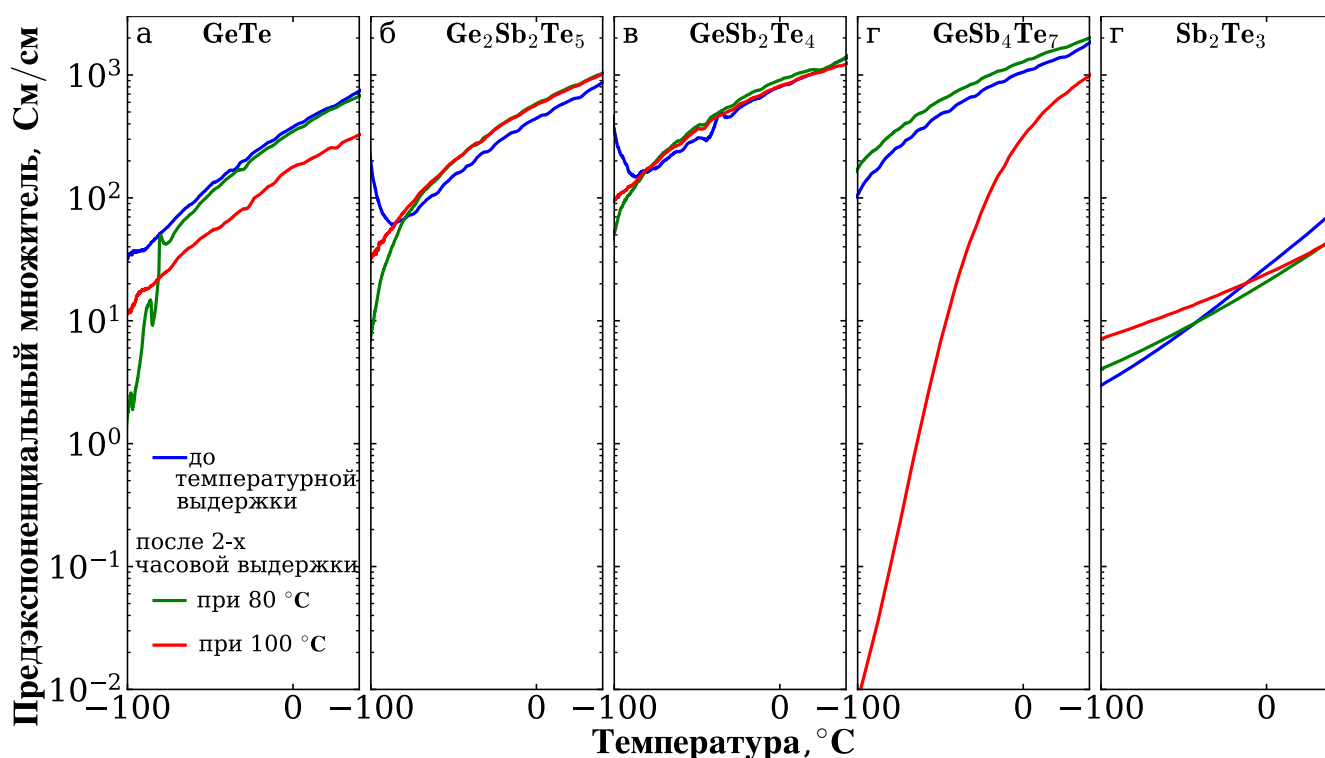


Рисунок 3.24 – Температурные зависимости предэкспоненциального множителя для: а – GeTe; б – $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; в – GeSb_2Te_4 ; г – GeSb_4Te_7 ; д – Sb_2Te_3

Расчет σ_0^* выполнялся аналогично расчету E_A^* , по той же последовательности и с помощью формулы (3.1), с последующим определением свободного члена в уравнении касательной. Графики, иллюстрирующие результаты расчета $\sigma_0(T)$, для пяти структур (рисунок 3.24) имеют некоторое сходство с $E_A(T)$.

Рассматривая оба параметра $E_A(T)$ и $\sigma_0(T)$ (рисунок 3.23 и рисунок 3.24), следует отметить наличие существенной температурной зависимости в

рассматриваемом интервале температур. По мере нагрева наблюдается согласованный рост как значений энергии активации, так и предэкспоненциального множителя. В стандартной модели зонной проводимости полупроводника р-типа предэкспоненциальный множитель имеет степенную зависимость от температуры, но не связан функционально с энергией активации. Наличие корреляции этих параметров свидетельствует о соблюдении правила Мейера - Нельделя (MNR) [144]:

$$\sigma_0 = \sigma_{00} \exp\left(\frac{E_A}{E_{MN}}\right), \quad (3.8)$$

где σ_{00} — характерный множитель, E_{MN} — характеристическая энергия MNR.

3.3.5 Температурная зависимость эффективных параметров уравнения Аррениуса после длительной выдержки при комнатной температуре

Перейдем к результатам исследований энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя для материалов GST225, GST124, GST147 с длительным хранением при комнатной температуре (рисунок 3.25).

Измерения проводились с температурным сканированием (рисунок 2.3) в два этапа:

- первый цикл — непосредственно после напыления;
- второй цикл — спустя 440 суток, в течение этого периода образцы находились в индивидуальных пластмассовых кейсах, с защитой от светового излучения, при комнатной температуре [145].

Для состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ зафиксировано увеличение как энергии активации проводимости, так и предэкспоненциального множителя. Направление изменений совпадает с эффектом после изотермической выдержки при 80 °С.

Для состава GeSb_2Te_4 наблюдается рост E_A^* , отсутствовавший после выдержки при 80 °С. Для σ_0^* около температуры -80 °С пересечение кривых, что также согласуется с экспериментом, включающим выдержку при 80 °С.

В случае GeSb_4Te_7 зарегистрировано снижение обоих параметров. Данный тренд противоположен эффекту после выдержки при 80 °С. Для эксперимента с

изотермической выдержкой при 80 °С наблюдается, наоборот, увеличение этих исследуемых параметров. А вот при 100 °С выдержки наблюдается уже слишком большое уменьшение значений.

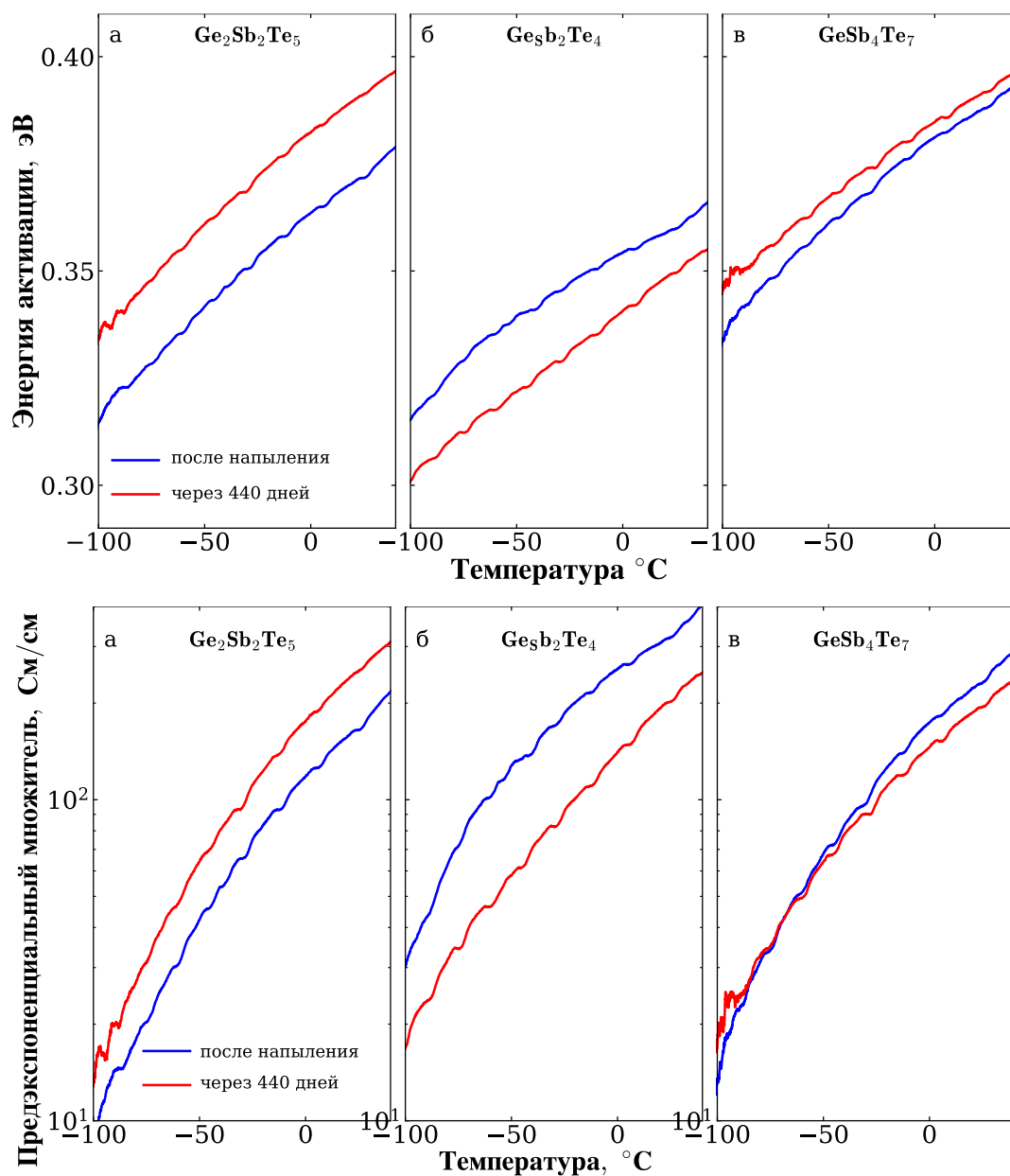


Рисунок 3.25 – Температурные зависимости энергии активации проводимости сверху и предэкспоненциального множителя снизу для: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$; GeSb_2Te_4 ; GeSb_4Te_7

3.3.6 Корреляция эффективных дифференциальных параметров уравнения Аррениуса

Температурные зависимости E_A^* и σ_0^* (рисунок 3.23, рисунок 3.24, рисунок 3.25) демонстрируют качественное сходство, рост одной из величин при нагревании сопровождается ростом и другой величины. Корреляция между E_A^* и σ_0^* отчетливее видна при построении их в одной координатной плоскости, где по осям находятся дифференциальные величины (для GST225 рисунок 3.26). Наблюдаемое смещение кривых вызвано эффектом дрейфа сопротивления.

Для построения графика (рисунок 3.26) использованы данные, полученные при температурах ниже 50 °С, где влияние температурного дрейфа сопротивления пренебрежимо мало.

Для халькогенидных полупроводниковых материалов выполняется правило Мейера - Нельделя [144], из которого следует наличие корреляции энергии активации и предэкспоненциального множителя (3.8). Это предполагает линейную зависимость между энергией активации проводимости и предэкспоненциального множителя (рисунок 3.26). Наблюдаемую нелинейность сложно объяснить в рамках существующих механизмов правила Мейера - Нельделя [146], особенно в таком узком интервале значений энергии активации.

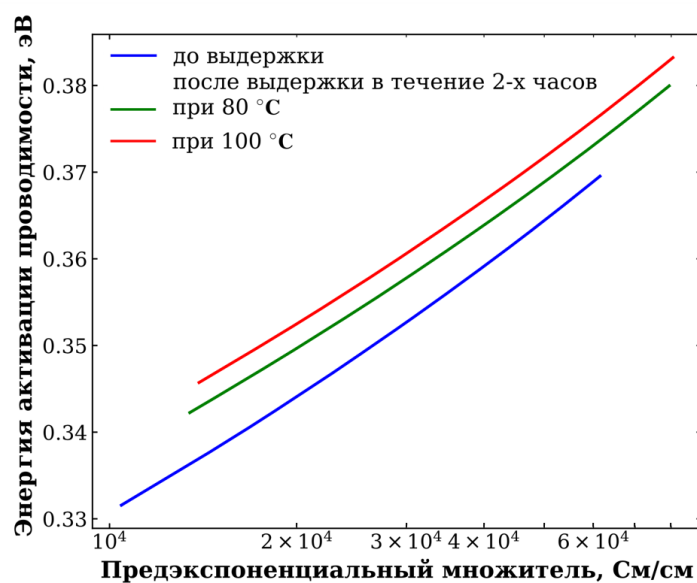


Рисунок 3.26 – Корреляция эффективных параметров σ_0^* и E_A^* для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: исходное состояние, после выдержки при 80 °С и 100 °С

Выводы

1. Разработана методика оценки стабильности электрофизических свойств халькогенидных полупроводников, основанная на измерении электрического сопротивления в режимах циклического температурного сканирования при квазитермической выдержке. Определены дифференциальные параметры временной зависимости удельного сопротивления — предэкспоненциальный множитель $\sigma_0(T)$ и энергия активации $E_a(T)$. Установлено, что при повышении температуры квазитермической выдержки от 70 °С до 100 °С коэффициент дрейфа сопротивления уменьшается с 0,0943 до 0,0541.
2. Установлено изменение характера влияния температурной выдержки при 80 °С и 100 °С длительностью 2 часа на величину удельного электрического сопротивления аморфного полупроводникового материала при движении по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ от GeTe к Sb_2Te_3 с увеличения на уменьшение: после 80 °С: GeTe — рост на +50 %, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ — +30 %, GeSb_2Te_4 — $\leq +4$ %, GeSb_4Te_7 — снижение ≤ 5 %, Sb_2Te_3 — снижение ~ 40 %; после 100 °С: GeTe — +10 %, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ — +10 %, GeSb_2Te_4 — снижение ~ 1 %, GeSb_4Te_7 — снижение на 40 %, Sb_2Te_3 — снижение ~ 30 %.
3. Показано, что после 440 дней хранения при комнатной температуре в темноте сопротивление аморфных плёнок изменяется систематически с ростом содержания Sb_2Te_3 : в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ оно возрастает в 2 раза, в GeSb_2Te_4 — на 30 %, а в GeSb_4Te_7 практически не меняется (≤ 1 %).
4. Проанализированы температурные зависимости удельного сопротивления для ряда составов (GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , Sb_2Te_3), и показано, что эффект дрейфа сопротивления обусловлен комбинацией изменений энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя в выражении для электропроводности.

Глава 4. Расчет положения уровня Ферми в фазопеременных материалах соединений GeTe – Sb₂Te₃

4.1. Температурная зависимость положения уровня Ферми

Для халькогенидных материалов, включая составы вдоль квазибинарного разреза GeTe – Sb₂Te₃, характерна дырочная проводимость [131], что позволяет пренебречь вкладом электронной проводимости. В некристаллических материалах имеется возможность для прыжковой проводимости, однако в [147] для GeTe показано, что вклад прыжковой проводимости сравним с проводимостью по распределенным состояниям при температурах ниже 170 К. Одним из характерных признаков перехода к прыжковой проводимости является резкое снижение величины энергии активации E_A^* . В рассматриваемом температурном диапазоне отсутствует резкое падение E_A^* (рисунок 3.23), что позволяет пренебречь вкладом прыжковой проводимости и рассматривать проводимость только по распространенным состояниям валентной зоны. Уравнение для температурной зависимости электрической проводимости:

$$\sigma = q\mu_p N_V \exp\left(-\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right), \quad (4.1)$$

где N_V — эффективная плотность состояний в валентной зоне. Параметры μ_p и N_V зависят от температуры, а их произведение пропорционально T^s ($s = 0 \div 3$, в соответствии с преобладающим механизмом рассеяния). Степенная зависимость слабее экспоненциальной в исследуемом температурном диапазоне, что позволяет сделать допущение и считать далее $\mu_p N_V$ независимым от температуры.

Известно, что запрещённая зона в полупроводниковых материалах с увеличением температуры сужается. Соответственно с ростом температуры значение E_A должно уменьшаться. Возвращаясь к расчетным данным (3.8), полученным на основе эксперимента, имеем противоположную характеристику — рост значений E_A . Таким образом, справедливо будет предположение о наличии обратной температурной зависимости для положения уровня Ферми.

Наиболее простой гипотезой, объясняющей наблюдаемое поведение, являются линейная зависимость положения уровня Ферми от температуры, $E_F = E_F^0 + \gamma_F T$, и уравнение проводимости соответственно:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\gamma_F}{k_B}\right) \exp\left(-\frac{E_F^0 - E_V}{k_B T}\right). \quad (4.2)$$

С учетом из рассуждений выше физический смысл энергии активации и предэкспоненциального множителя меняется [105,148,149]. В этом случае E_A указывает не на положение уровня Ферми, а на значение линейной экстраполяции температурной зависимости положения уровня Ферми к 0 К. Однако при этих допущениях, зависимость $\sigma(T)$ должна оставаться Аррениусовой. А это означает, что выдвинутое предположение о линейной температурной зависимости E_F не объясняет полученных результатов. Таким образом, для объяснения противоречия предложена квадратичная зависимость:

$$E_F - E_V \approx E_F^0 + \gamma_F T + \delta_F T^2. \quad (4.3)$$

С помощью подстановки (4.3) в (4.1) и логарифмирования получено:

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{\gamma_F}{k_B} - E_F^0 \left(\frac{1}{k_B T}\right) - \frac{\delta_F}{k_B^2} \left(\frac{1}{k_B T}\right)^{-1}. \quad (4.4)$$

Соответственно зависимость $\ln \sigma = f(1/k_B T)$ является нелинейной функцией. И соответственно нелинейность температурной зависимости уровня Ферми (4.2) позволяет объяснить отклонения $\sigma(T)$ от Аррениусова характера.

А рассчитав параметры E_A^* и σ_0^* для (4.4), найдем их температурные зависимости:

$$E_A^* = E_F^0 - \delta_F T^2, \quad (4.5)$$

$$\ln \sigma_0^* = \ln \sigma_0 - \frac{\gamma_F}{k_B} - 2 \frac{\delta_F}{k_B} T. \quad (4.6)$$

Зависимость дифференциальных параметров (E_A^* и σ_0^*) друг от друга (рисунок 3.26) выражается как:

$$E_A^* = E_F^0 - \frac{k_B^2}{4\delta_F} \left(\ln \sigma_0 - \frac{\gamma_F}{k_B} - \ln \sigma_0^* \right)^2. \quad (4.7)$$

Зависимость $E_A^* = f(\ln \sigma_0^*)$ имеет параболический характер. Поскольку коэффициенты этой параболы не содержат явной температурной зависимости, она

может быть использована для параметрической аппроксимации экспериментальных данных (рисунок 3.26). Нахождение коэффициентов аппроксимирующей параболы a_0 , a_1 и a_2 позволит определить параметры температурной зависимости уровня Ферми:

$$\delta_F = -\frac{k_B^2}{4a_2}, \quad (4.8)$$

$$E_F^0 = a_0 - \frac{a_1^2}{4a_2}, \quad (4.9)$$

$$\ln \sigma_{\min} - \frac{\gamma_F}{k_B} = -\frac{a_1}{2a_2}. \quad (4.10)$$

Неизвестным остается значение $\sigma_{\min}$ (минимальная проводимость) [112], от которого зависит только параметр γ_F ; а значения E_F^0 и δ_F несложно вычисляемы.

Однако для нахождения температурной зависимости уровня Ферми параметр $\sigma_{\min}$ необходим. Для решения этой задачи задаются допущения относительно его величины, ограничения снизу и ограничения сверху. Согласно [112], для некристаллических полупроводников величина минимальной проводимости находится в диапазоне 100–600 См/см. Использование граничных и нескольких промежуточных значений позволяет построить серию температурных зависимостей уровня Ферми, полученных по результатам измерения температурной зависимости электрической проводимости (рисунок 4.1).

Для исследуемых составов фазопеременных материалов в аморфном состоянии по коэффициентам параболической аппроксимации a_0 , a_1 и a_2 , зависимости – $E_A^* = f(\ln \sigma_0^*)$, (4.7), рассчитаны коэффициенты ((4.8)–(4.10)). Таблица 4.1 содержит коэффициенты как для свеженапыленных пленок, так и для прошедших изотермические выдержки при 80 °C и 100 °C.

Зависимости (рисунок 4.1) отложены относительно середины запрещённой зоны $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [100,110,150]. Для всего диапазона значений $\sigma_{\min}$ уровень Ферми смещен к потолку валентной зоны, что согласуется с допущением о дырочной проводимости исследуемых материалов.

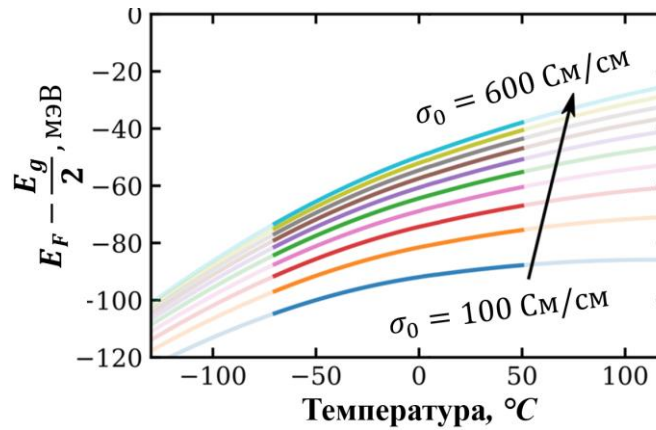


Рисунок 4.1 – Семейство температурных зависимостей уровня Ферми для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Таблица 4.1 – Коэффициенты для нахождения положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Материалы	δ_F	E_F^0 , эВ	γ_F 100 См/см	γ_F 350 См/см	γ_F 600 См/см
Для свеженапыленных составов					
GeTe	$-9,41 \times 10^{-07}$	0,293377	0,000401	0,000509	0,000555
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	$-9,52 \times 10^{-07}$	0,290554	0,000392	0,000500	0,000546
GeSb_2Te_4	$-7,93 \times 10^{-07}$	0,303366	0,000253	0,000361	0,000407
GeSb_4Te_7	$-7,18 \times 10^{-07}$	0,280661	0,000190	0,000298	0,000344
Sb_2Te_3	$-1,06 \times 10^{-07}$	-0,011772	0,000689	0,000797	0,000843
Для составов после изотермической выдержки при 80 °С					
GeTe	$-9,86 \times 10^{-07}$	0,295986	0,000431	0,000539	0,000585
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	$-9,40 \times 10^{-07}$	0,302926	0,000359	0,000467	0,000514
GeSb_2Te_4	$-7,54 \times 10^{-07}$	0,311125	0,000216	0,000324	0,000371
GeSb_4Te_7	$-6,36 \times 10^{-07}$	0,289486	0,000125	0,000233	0,000280
Sb_2Te_3	$-7,73 \times 10^{-07}$	-0,008209	0,000558	0,000666	0,000712
Для составов после изотермической выдержки при 100 °С					
GeTe	$-9,46 \times 10^{-07}$	0,289539	0,000418	0,000526	0,000573
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	$-8,93 \times 10^{-07}$	0,308432	0,000337	0,000445	0,000491
GeSb_2Te_4	$-6,88 \times 10^{-07}$	0,310971	0,000195	0,000303	0,000350
GeSb_4Te_7	$-3,63 \times 10^{-07}$	0,030961	0,001843	0,001951	0,001998
Sb_2Te_3	$-5,78 \times 10^{-07}$	-0,005764	0,000439	0,000547	0,000593

4.1.1 Положения уровня Ферми после изотермической выдержки при 80 °С и 100 °С

Сравнение рассчитанных зависимостей $E_F(T)$ для пяти составов до и после изотермической выдержки при 80 °С (рисунок 4.2) показывает, что дрейф сопротивления можно описать параллельным сдвигом уровня Ферми [132]. Величина сдвига ΔE_F составляет всего несколько мэВ и, что важно, не зависит от величины $\sigma_{\min}$. Для материала Sb_2Te_3 смещение $E_F(T)$ осуществляется в сторону валентной зоны.

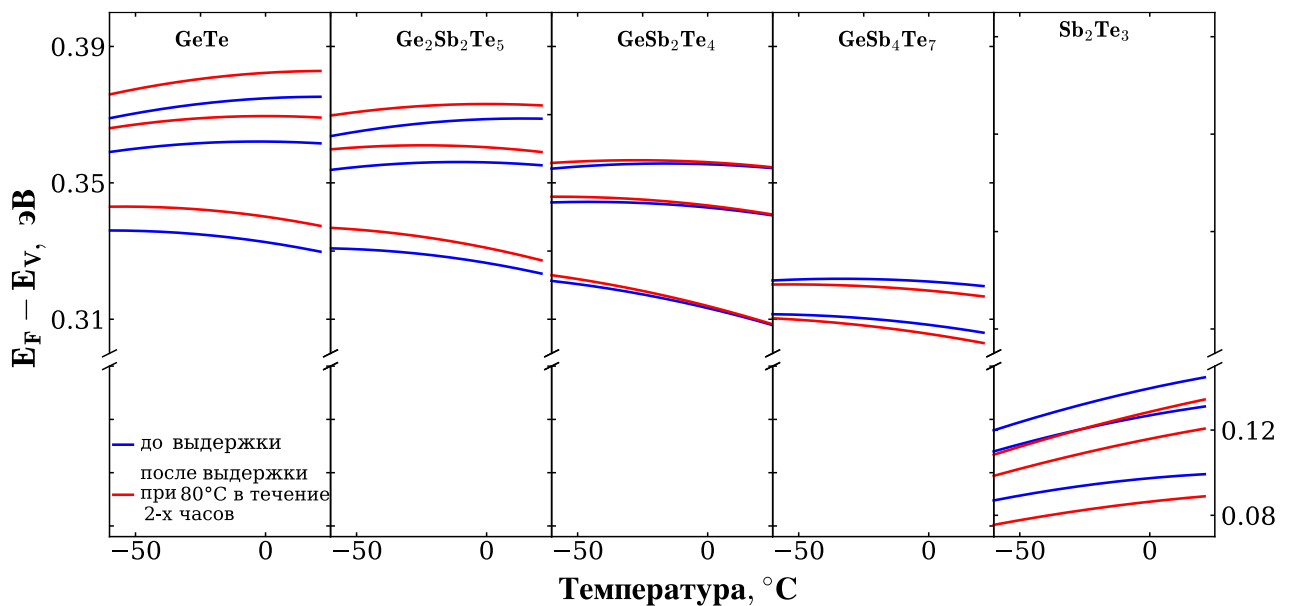


Рисунок 4.2 – Температурная зависимость уровня Ферми после температурной выдержки при 80°С

На каждой панели (рисунок 4.2) представлены три кривые, соответствующие различным $\sigma_{\min}$ (100 См/см, 350 См/см, 600 См/см соответственно). Наблюдается тенденция: с уменьшением содержания GeTe уменьшается расстояние между уровнем Ферми и потолком валентной зоны. Таким образом, в отличие от значений E_A^* , полученных с использованием стандартного анализа графика Аррениуса (рисунок 3.21), величина $E_F - E_V$ (рисунок 4.2) отражает композиционную тенденцию к уменьшению ширины запрещённой зоны с ростом x в системе $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ [110,113,114].

Смещение положения уровня Ферми составляет: GeTe — 6,5 мэВ вверх по энергии; $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ — 5 – 6 мэВ вверх по энергии; GeSb_2Te_4 — до 1 мэВ; GeSb_4Te_7 — до 1 мэВ к валентной зоне; Sb_2Te_3 — 10 мэВ к валентной зоне.

После изотермической выдержки при 100 °С характер смещения уровня Ферми усложняется (рисунок 4.3) [132]. Образец GeSb_2Te_4 демонстрирует устойчивое положение $E_F(T) < 1$ мэВ к валентной зоне. Для GeTe ~3 мэВ, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ – 2 мэВ, Sb_2Te_3 ~20 мэВ направление смещения не изменилось, однако величина переноса в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ уменьшилась, а в Sb_2Te_3 увеличилась. Существенные изменения наблюдаются для материала GeSb_4Te_7 – 10 мэВ, а также изменился характер зависимости $E_F(T)$, она уже не характеризуется параллельным переносом. Такие кардинальные изменения могут возникать из-за начала кристаллизации.

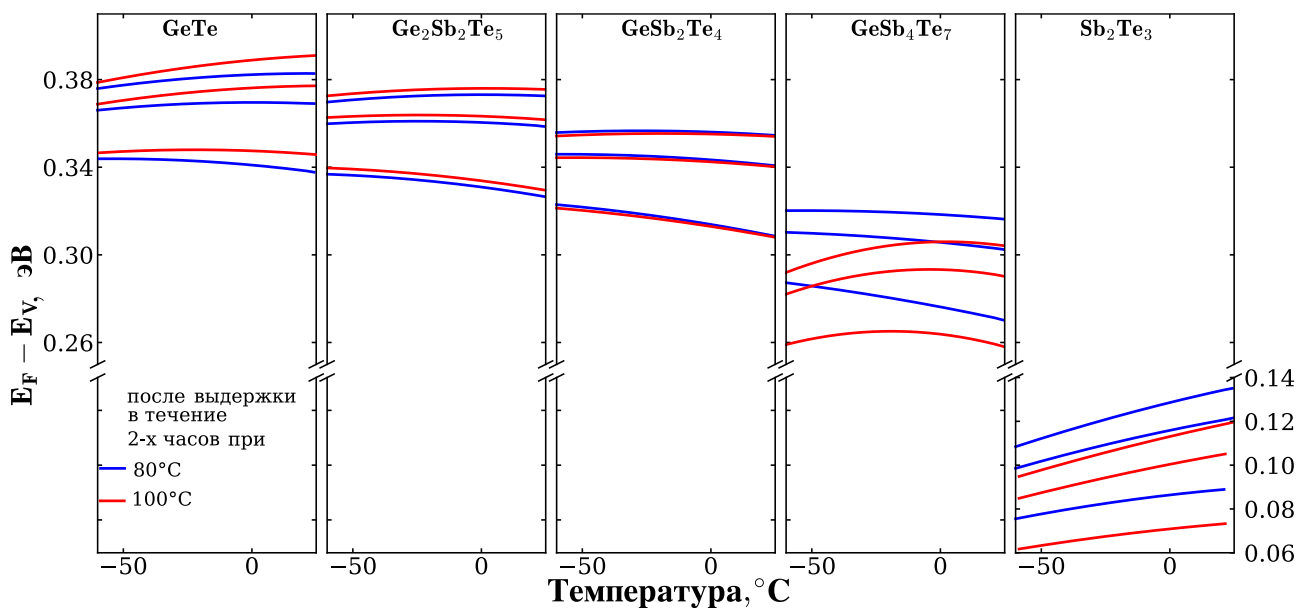


Рисунок 4.3 – Температурная зависимость уровня Ферми после температурной выдержки при 100°С

Таким образом, изотермическая выдержка при 80 °С и 100 °С в течение 2 часов способствует смещению уровня Ферми относительно края валентной зоны. Для GeTe-обогащенных составов E_F сдвигается вверх по энергии, что объясняет увеличение значения удельного сопротивления. В противоположность этому, на Sb_2Te_3 -обогащенном участке квазибинарного разреза после температурных выдержек наблюдается смещение E_F в сторону валентной зоны. Здесь следует

отметить, что были использованы одни и те же предполагаемые значения $\sigma_{\text{мин}}$ для вычисления положения уровня Ферми до и после изотермической выдержки. То же предположение было использовано в [87] для успешного моделирования динамики явлений дрейфа сопротивления в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. В результате такого упрощения, примененного к представленному случаю, полученная величина сдвига E_F не зависит от предполагаемого значения $\sigma_{\text{мин}}$. Это также подразумевает, что изменение удельного сопротивления материала в результате термической выдержки может быть объяснено исключительно изменением положения уровня Ферми.

Для рассмотренных типов изотермических выдержек наибольшую стабильность проявил материал GeSb_2Te_4 , продемонстрировав наименьшие изменения и удельного сопротивления, и положения уровня Ферми. Однако GeSb_4Te_7 демонстрирует хорошую стабильность при изотермической выдержке до 80 °C.

Величина сдвига ΔE_F зависит от параметра E_F^0 , определяемого по экспериментальной зависимости $\sigma(T)$. В рассматриваемом температурном диапазоне изменение величины $E_F - E_V$ не превышает 20 – 30 мэВ, что свидетельствует о закреплении уровня Ферми, характеризующегося высокой плотностью локализованных состояний.

Ряд работ связывает дрейф сопротивления в материалах GST с расширением запрещённой зоны [136,140]. В работе [100] после термической выдержки при 80 °C, для трех различных составов фазопеременных материалов длительностью 27 часов зафиксировали рост ширины запрещённой зоны на 30 мэВ. Авторы работы отмечают равномерное увеличение запрещённой зоны от гелиевых температур до ~350 К. Равномерный сдвиг положения уровня Ферми соотносится с предположением о ведущем значении изменения ширины запрещённой зоны, вызванного дрейфом.

Однако в аморфных полупроводниках проводимость определяется не только положением уровня Ферми, но и температурной зависимостью подвижности носителей заряда. Согласно [88] для некристаллических полупроводников:

$$\mu_p = \mu_0 \exp\left(-\frac{\Delta E_{VB}}{k_B T}\right), \quad (4.11)$$

где ΔE_{VB} является энергетической шириной хвоста валентной зоны. Таким образом, подвижность носителей заряда имеет термически активационный характер. Соответственно далее для электрической проводимости:

$$\sigma = q\mu_0 N_V \exp\left(-\frac{(E_F^0 + \Delta E_{VB}) + \gamma_F T + \delta_F T^2}{k_B T}\right). \quad (4.12)$$

Параметр E_F^0 учитывает вклад энергии активации подвижности. Следовательно, на дрейф электрического сопротивления влияет изменение энергии активации подвижности, которая в свою очередь зависит от ширины хвоста валентной зоны. Сужение хвоста зоны, вызванное дрейфом сопротивления, приводит к тому, что E_F^0 зависит от двух факторов. Рост ширины запрещённой зоны приводит к увеличению E_F^0 , а сужение хвостов зон — наоборот, к уменьшению E_F^0 . Воздействия изменения ширины E_g и ширины хвоста E_v компенсируют друг друга в разной степени.

4.1.2 Положения уровня Ферми в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_4 после изотермической выдержки при 120 °С

Для уточнения стабильности положения уровня Ферми составов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_4 проводилась дополнительная температурная выдержка при 120 °С. У $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ смещение $E_F(T)$ составило менее 5 мэВ. Как и при других температурах выдержки, смещение характеризуется параллельным переносом, но уже в направлении к валентной зоне (рисунок 4.4).

Для GeSb_2Te_4 изменения более существенные. Смещение направлено к валентной зоне и не характеризуется параллельным переносом (рисунок 4.4), при этом изменяется сам характер зависимости. Смещение уровня Ферми достигает 20 мэВ.

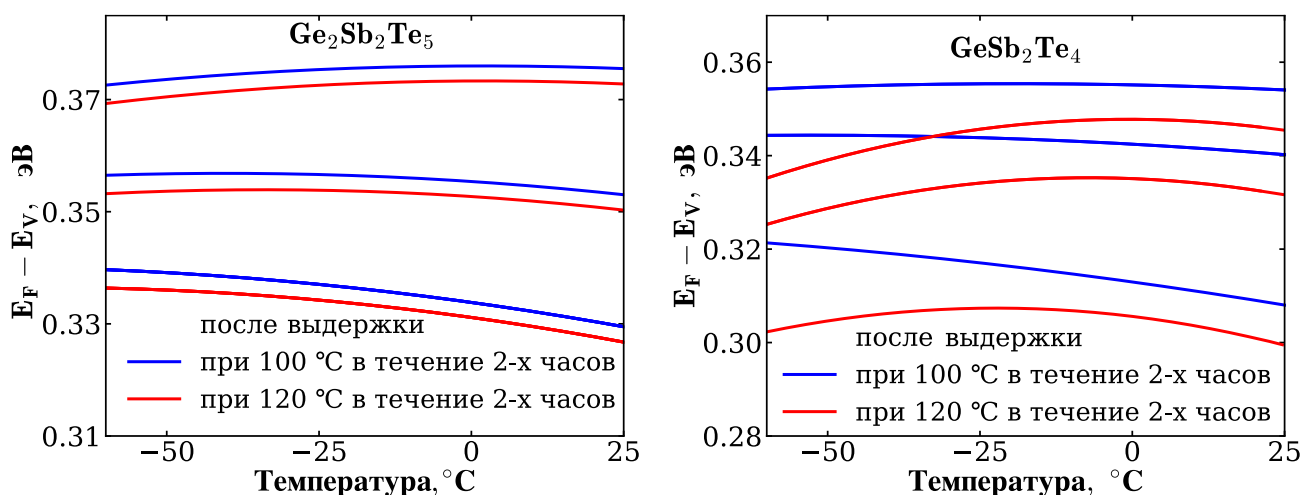


Рисунок 4.4 – Температурная зависимость положения уровня Ферми после изотермической выдержки при 120 $^{\circ}\text{C}$ для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_4 [132]

4.1.3 Положения уровня Ферми после выдержки при комнатной температуре для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7

Для составов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , подвергнутых естественному старению при комнатной температуре в течение 440 дней, представлены графики температурной зависимости положения уровня Ферми, отсчитываемого относительно верхней границы валентной зоны (рисунок 4.5). Как и в ранее рассмотренных случаях (рисунок 4.2, рисунок 4.3, рисунок 4.4), на каждой панели изображены три пары кривых, соответствующие трём значениям минимальной проводимости $\sigma_{\text{мин}}$: 100 См/см (нижняя кривая), 350 См/см (средняя кривая), 600 См/см (верхняя кривая).

Наибольший сдвиг уровня Ферми в сторону более высоких энергий, как и при температурной выдержке, наблюдается для GeTe-богатого состава — $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [151] и составляет 15 мэВ. Вся зависимость $E_F(T)$ смещается практически без искажения формы, то есть характеризуется как параллельный сдвиг.

В случае GeSb_2Te_4 также наблюдается параллельный сдвиг зависимости $E_F(T)$ вверх по энергии на 10 мэВ. А вот для GeSb_4Te_7 смещение $E_F(T)$ не сводится к параллельному переносу. Имеется пересечение зависимостей. В отрицательной температурной области наблюдается смещение уровня Ферми в сторону валентной зоны не более 5 мэВ по сравнению с исходным состоянием. В области

положительных температур смещение происходит в сторону более высоких энергий не более чем на 2 мэВ. Из-за малого изменения положения уровня Ферми данный материал демонстрирует лучшую стабильность для данных условий.

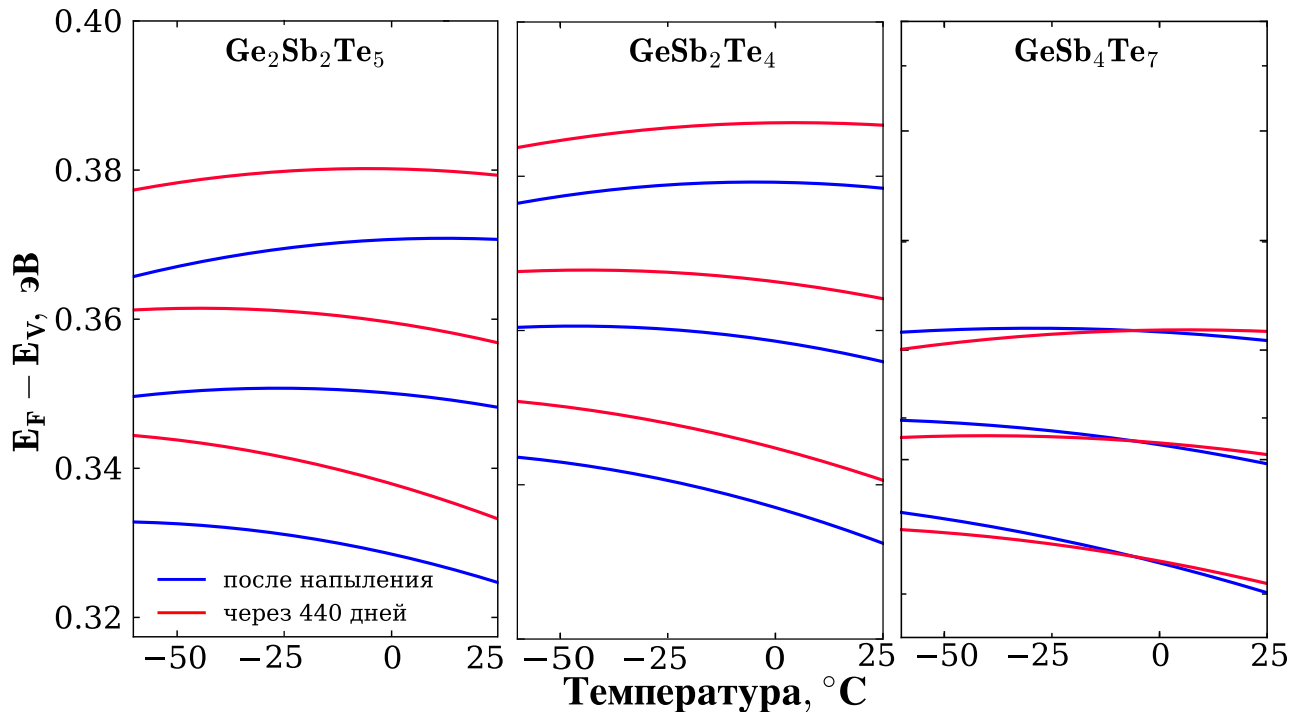


Рисунок 4.5 – Температурная зависимость положения уровня Ферми для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 после временной выдержки

4.1.4 Влияние процессов кристаллизации и дрейфа на удельное сопротивление

Анализ температурных зависимостей удельного сопротивления и положения уровня Ферми исследуемых составов непосредственно после изготовления и после изотермических выдержек: при 80°C (рисунок 3.9, рисунок 4.2), при 100°C (рисунок 3.10, рисунок 4.3), при 120°C для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_4 (рисунок 3.11, рисунок 4.4) позволяет сделать вывод, что процесс кристаллизации устраняет влияние дрейфа сопротивления. Эффект дрейфа электрического сопротивления и процесс кристаллизации протекают параллельно, приводя к противоположно направленным изменениям удельного сопротивления. Вследствие различий в стехиометрическом составе материалов доминирующая роль эффекта дрейфа либо процесса кристаллизации проявляется в разных температурных диапазонах. Это

объясняет неодинаковую устойчивость материалов для различных температур изотермических выдержек. Соединение GeSb_4Te_7 демонстрирует наибольшую устойчивость при температурной выдержке длительностью 2 часа при 80 °C, GeSb_2Te_4 — при 80 °C и 100 °C, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ — 120 °C.

Легкость кристаллизации в исследуемой системе варьируется в зависимости от состава. Для температурной выдержки до 100 °C наблюдались все три возможных сценария, а именно: преобладание сдвига сопротивления для композиций, богатых GeTe, баланс двух процессов в случае GeSb_2Te_4 и преобладание кристаллизации в случае состава, богатого Sb_2Te_3 .

Другим процессом, который может объяснить постепенное снижение сопротивления (и, таким образом, противодействие дрейфу сопротивления) во время температурной выдержки, является восстановление некристаллических материалов [118], которое было представлено в контексте дрейфа сопротивления в [152]. Согласно теории релаксации в стекле, метастабильное состояние некристаллического материала характеризуется так называемой фиктивной температурой (T_f).

При изотермической выдержке температура T_f всегда приближается к температуре выдержки, снижение T_f называется старением, и именно это связано с явлением дрейфа сопротивления. Увеличение T_f вызывает обратный процесс, называемый восстановлением, в ходе которого удельное сопротивление уменьшается. С учетом представленных результатов, для осажденного GeSb_2Te_4 , T_f было где-то между 80 °C и 100 °C. Следовательно, первая стадия изотермической выдержки при 80 °C привела к уменьшению T_f с соответствующим увеличением удельного сопротивления. Вторая стадия изотермической выдержки при 100 °C обеспечивала увеличение T_f и, следовательно, снижение удельного сопротивления. Во время выдержки при 120 °C доминирующее место занял процесс кристаллизации.

4.2. Методика определения глубоких энергетических уровней в фазопеременных материалах

Высокое электрическое сопротивление материалов по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ является основной причиной малой величины протекающего тока через структуру при измерениях электрической проводимости. Поэтому допустимо использовать приближение равновесия для нахождения температурной зависимости уровня Ферми. Температурная зависимость $E_F - E_V$ определяется как корень уравнения электронейтральности (4.13). Для нахождения уравнения потребуется сначала найти плотности свободных и локализованных носителей зарядов:

$$p_0 - n_0 + p_t - n_t + q_d - q_a = 0, \quad (4.13)$$

где p_0 , n_0 — плотности состояний свободных дырок и электронов, p_t , n_t — плотности состояний дырок и электронов на ловушках в хвостах зон, q_d , q_a — плотности состояний ионизированных донорных и акцепторных дефектов.

Расположение уровня Ферми вблизи середины запрещённой зоны позволяет рассматривать концентрацию свободных электронов и дырок согласно уравнениям для невырожденного полупроводника:

$$n_0 = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right) = N_C e^{-\frac{E_g}{k_B T} x}, \quad (4.14)$$

$$p_0 = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right) = N_V x^{-1}, \quad (4.15)$$

где N_C — эффективная плотность состояний в зоне проводимости, E_g — оптическая ширина запрещённой зоны, E_C — дно оптической зоны проводимости, $x = \exp\left(\frac{E_F - E_V}{k_B T}\right)$ — целевой параметр при решении уравнения электронейтральности.

Задача вычисления концентрации локализованных зарядов является нетривиальной. Для ее решения необходимо определить функцию распределения плотности локализованных состояний для некристаллических полупроводников. В

этой модели должны учитываться особенности некристаллических полупроводников – наличие хвостов разрешенных энергетических зон, глубоких уровней, образованных дефектами структуры.

Отсутствие дальнего порядка в аморфных полупроводниках является одной из причин наличия хвостов зон [153]. Другая причина заключается в флуктуации длины связей и их углов, что приводит к нарушению упорядоченности в ближнем порядке [104]. Форма хвоста Урбаха обычно определяется на основе экспериментально полученного коэффициента поглощения [154]. Наиболее точно описывает форму хвостов экспонента [155]:

$$g^C(E) = g_0^C \exp\left(\frac{E - E_C}{\gamma_C}\right), \quad (4.16)$$

$$g^V(E) = g_0^V \exp\left(\frac{E_V - E}{\gamma_V}\right), \quad (4.17)$$

где g^C и g^V — плотность состояний на хвостах зон, параметры γ_C и γ_V отвечают за ширину хвостов зон.

Получив выражение для хвостов зон, необходимо составить подобное и для глубоких уровней. Согласно [156], глубокие состояния находятся в запрещённой зоне и соответствуют точечным дефектам атомной структуры. Причин их возникновения несколько. Так как некристаллические полупроводники имеют слабо упорядоченную структуру, что и является причиной появления большого количества неоптимальных координаций атомов и как следствие – искажений межатомных связей [157]. Искажения вносят как недокоординированные атомы, так и перекоординированные, при этом взаимная компенсация не достигается. Особое внимание заслуживает химический состав фазопеременных материалов. Как правило, все они являются многокомпонентными системами, в том числе и исследуемые материалы из квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$. Такая разнородность в химическом составе вносит свой вклад в образование точечных дефектов. Согласно [104], верхняя граница концентрации таких дефектов составляет 10^{20} см^{-3} . Структурные дефекты, вызванные наличием заряженной оборванной связи [104,157], способны захватывать один или два носителя заряда.

Вследствие электронных корреляций [158] каждому такому дефекту в схеме плотности состояний соответствуют два энергетических уровня, обозначаемых далее как E_a и E_d . Уровень E_a обозначает акцептороподобный характер дефекта (нейтрален, если не занят), а E_d соответственно донороподобный (нейтрален, если заполнен).

Наличие структурного беспорядка означает, что энергия каждого типа дефекта может колебаться [159]. Следовательно, электронные состояния, связанные с дефектами, некорректно рассматривать как дискретные уровни. Более адекватным подходом является их описание в виде минизон — узких полос локализованных состояний.

Предполагается, что распределение плотности локализованных состояний, обусловленных дефектами в запрещённой зоне, имеет гауссову форму. Для акцептороподобных и донороподобных центров оно задаётся соответственно выражениями:

$$g^a(E) = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{N_a}{\epsilon_a} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{E - E_a}{\epsilon_a} \right)^2 \right], \quad (4.18)$$

$$g^d(E) = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{N_d}{\epsilon_d} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{E - E_d}{\epsilon_d} \right)^2 \right], \quad (4.19)$$

где a и d относятся к акцептороподобным и донороподобным дефектам соответственно, N_a и N_d — плотности дефектов, ϵ_a и ϵ_d — полная ширина на полувисоте минизон дефектов, E_a и E_d — энергетические положения центров минизон дефектов.

Ширина запрещённой зоны в полупроводниковых материалах имеет обратную температурную зависимость, т.е. с ростом температуры запрещённая зона сужается. Для моделирования температурной зависимости энергетической ширины запрещённой зоны для исследуемых составов $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ использовалась модель согласно [160]:

$$E_g(T) = E_0 - \frac{K}{\exp\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) - 1}, \quad (4.20)$$

где E_0 – ширина запрещённой зоны при 0 К, Θ_E – характеристическая температура Эйнштейна.

Анализ температурной зависимости ширины запрещённой зоны для состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на основе [100,110,150] (рисунок 4.6), выявляет хорошую сходимость результатов, что обосновывает их применение в дальнейшем моделировании.

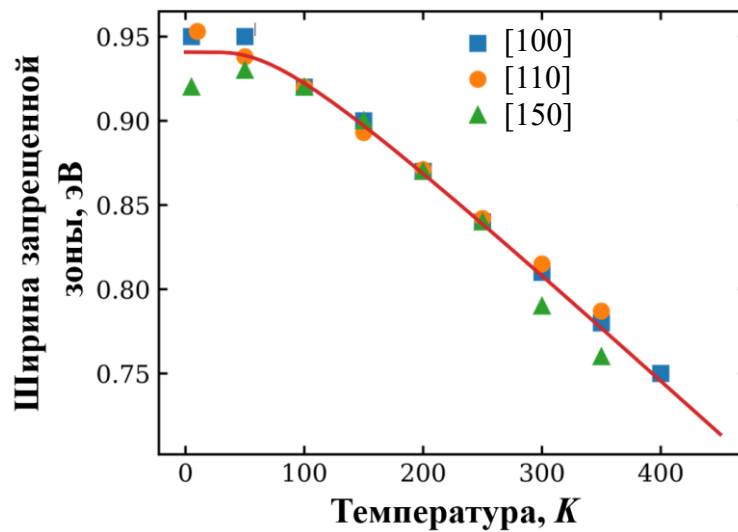


Рисунок 4.6 – Температурная зависимость ширины запрещённой зоны $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ по данным [100,110,150]

Энергия Урбаха E_U характеризует уширение низкоэнергетического хвоста спектра коэффициента поглощения и является обратно пропорциональной ширине запрещённой зоны для GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 [110]. Представленная в [160] модель также указывает на обратную зависимость E_U от E_g :

$$E_U = \frac{k_B \Theta_E}{\sigma_U} \left[\frac{1 + X}{2} - \frac{1}{K} (E_g - E_0) \right], \quad (4.21)$$

где σ_U – параметр ширины хвоста Урбаха в относительных единицах, X – мера структурного беспорядка, нормализованная к нулевой неопределенности в позициях атомов.

Экспериментальные значения параметров уравнений (4.20) и (4.21) доступны не для всех исследуемых соединений. На основе анализа данных из [100,110,150]

были определены характерные параметры для трёх составов – GeTe, Ge₂Sb₂Te₅, GeSb₂Te₄ (таблица 4.2).

Таблица 4.2 – Параметры температурных зависимостей $E_U(T)$ и $E_g(T)$ [110]

Составы	E_0 eV	Θ , K	K , eV	σ_U	X
GeTe	0,99	209	0,10	1,91	15,01
Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	0,95	209,4	0,14	1,49	9,13
GeSb ₂ Te ₄	0,89	209,4	0,13	1,52	8,25

Согласно анализу, представленному в [154,161], энергия Урбаха отражает степень уширения свёртки функций плотности состояний валентной зоны и зоны проводимости. В этом случае значение E_U можно записать как $E_U^n = \gamma_C^n + \gamma_V^n$, а значение n составляет около 4–5. По данным [84,99] значение γ_V для комнатной температуры составляет ~30 мэВ, соответственно для определения γ_C необходимо знать E_U .

Для определения температурной зависимости ширины хвостов использовалось линейное масштабирование для E_U :

$$\gamma_C(T) = \beta_C E_U(T), \quad (4.22)$$

$$\gamma_V(T) = \beta_V E_U(T), \quad (4.23)$$

где β_C и β_V — безразмерные материалозависимые коэффициенты, связанные с деформационным потенциалом второго порядка, не зависящие от температуры.

Аналогичный подход применён в работе [162] при сопоставлении экспериментальных данных по термо-ЭДС и результатов численного моделирования для GST225. Авторы предложили использовать линейную зависимость при масштабировании положения зон дефектов:

$$E_0^a(T) = \alpha_a E_g(T), \quad (4.24)$$

$$E_0^d(T) = \alpha_d E_g(T), \quad (4.25)$$

где коэффициенты α_a и α_d — температурнонезависимые параметры, для акцептороподобных и донороподобных центров соответственно.

В работе [147] для объяснения роста энергии активации проводимости после температурной выдержки состава GeTe использовали модель уширения распределения плотности состояний. Вместе с тем как в [147], так и в [162] предложенные модели не учитывали температурные вариации хвостов зон. Рисунок 4.7 иллюстрирует схематическое изображение используемой модели распределения плотности локализованных состояний.

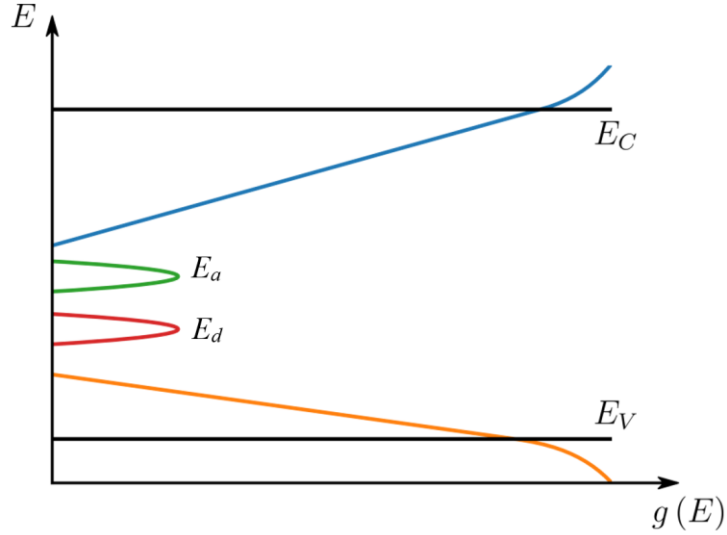


Рисунок 4.7 – Схема распределения плотности локализованных состояний, используемая в модели

Для электронов, локализованных в хвосте зоны проводимости плотность состояний на ловушках, определяется как:

$$n_t = \int_{-\infty}^{E_C} g^C(E) f_n(E) dE, \quad (4.26)$$

где $g^C(E)$ рассмотрена в (4.16), $f_n(E)$ — функция заполнения хвоста зоны проводимости. Выбор нижней границы интегрирования $E = -\infty$ вместо $E = E_V$ упрощает запись решения и обусловлен быстро убывающей плотностью состояний хвоста зоны.

Функция заполнения хвоста зоны проводимости:

$$f_n(E) = \frac{1}{1 + g \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}, \quad (4.27)$$

где для хвоста зоны $g = 1$.

Результатом интегрирования (4.26) с учетом (4.16) и (4.27) является:

$$n_t = g_0^c \gamma_c F\left(1, \frac{k_B T}{\gamma_c}; 1 + \frac{k_B T}{\gamma_c}; -e^{\frac{E_g}{k_B T}} x^{-1}\right), \quad (4.28)$$

где $F(a, b; c; z)$ — гипергеометрическая функция.

Аналогично для дырок в хвосте валентной зоны:

$$p_t = g_0^v \gamma_v F\left(1, \frac{k_B T}{\gamma_v}; 1 + \frac{k_B T}{\gamma_v}; -x\right), \quad (4.29)$$

где функция заполнения хвоста валентной зоны (при $g = 1$):

$$f_p(E) = \frac{1}{1 + g \exp\left(\frac{E_F - E}{k_B T}\right)}. \quad (4.30)$$

Интегрируя (4.19) в границах запрещённой зоны, находим плотность ионизированных доноров:

$$q_d = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{N_d}{\epsilon_d} \int_{E_v}^{E_c} \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{E - E_d}{\epsilon_d}\right)^2\right] [1 - f_n(E)] dE, \quad (4.31)$$

где $g = 1/2$ использовался при вычислении $f_n(E)$.

Плотность ионизированных акцепторов, вычисляется аналогично:

$$q_a = 2 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{N_a}{\epsilon_a} \int_{E_v}^{E_c} \exp\left[-4 \ln 2 \left(\frac{E - E_a}{\epsilon_a}\right)^2\right] [1 - f_p(E)] dE. \quad (4.32)$$

Интегралы из (4.31) и (4.32) не имеют аналитического решения и вычисляются с помощью численных методов интегрирования. Ограничение пределов интегрирования $(-2.5\epsilon; +2.5\epsilon)$ позволяет ускорить сходимость численного интегрирования, что желательно при быстро убывающем характере распределения Гаусса, как в этом случае.

Заряды определены как функции x , связанной с уровнем Ферми $\exp\left(\frac{E_F - E_v}{k_B T}\right) = x$ [(4.14), (4.10)]. Величину x возможно определить, используя уравнения электронейтральности и применяя численные методы.

Таким образом, температурная зависимость положения уровня Ферми включает в себя много параметров. Моделирование положения уровня требует

привязки результатов расчетов к экспериментальным результатам. Для этого использовались данные измерения температурной зависимости электрической проводимости GST225 [163] (рисунок 4.8).

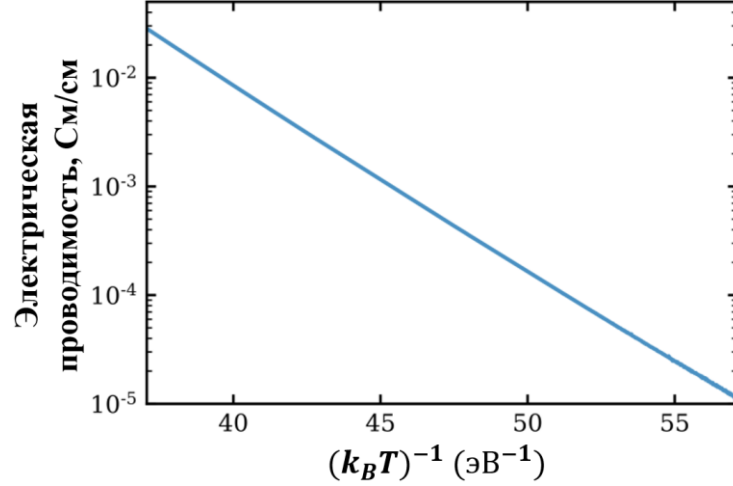


Рисунок 4.8 – Экспериментальная температурная зависимость электрической проводимости аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [163]

В данном случае также сделано допущение при рассмотрении значения $\sigma_{\text{мин}}$ (выбирался диапазон значений, что и ранее: 100-600 См/см). На основе этого становится возможным оценить положение уровня Ферми:

$$E_F - E_V = k_B T \ln \frac{\sigma_{\text{мин}}}{\sigma}. \quad (4.33)$$

Результаты, полученные из (4.33) для набора значений $\sigma_{\text{мин}}$, аппроксимировались моделью температурной зависимости уровня Ферми. Для осуществления такой аппроксимации было уменьшено количество параметров модели путем некоторых допущений. Были приняты равные параметры для разрешенных зон $N_C = N_V = N_{\text{eff}}$, $g_0^C = g_0^V = g_0$. Число глубоких доноров и акцепторов принято $N_a = N_d = N$, при определенном механизме образования дефектов это возможно [164]. Такие допущения позволяют сместить зависимость уравнения электронейтральности от значений $N_C(N_V)$, $g_0^C(g_0^V)$ и $N_D(N_A)$ на отношения этих значений между собой. Таким образом, имеется возможность рассматривать один из параметров как фиксированный, а изменение этого параметра повлечет за собой всего лишь пропорциональное

увеличение/уменьшение двух других, не касаясь остальных параметров аппроксимирующей функции и качества аппроксимации.

Для GST225, на основе [136], N_{eff} примем постоянным и равным $3,9 \cdot 10^{21} \text{ см}^3$. Фиксированными также будем считать ширину донорной и акцепторной зон, а их значение равным 25 мэВ. При этом если изменить ширину зон, то следствием будет всего лишь небольшой параллельный сдвиг положения уровня Ферми, в исследуемом температурном интервале.

Таким образом, вследствие принятых допущений и принятых постоянных значений, осталось четыре неопределенных параметра: N – концентрация глубоких дефектов, g_0 – плотность состояний на краю разрешенных зон, E_d и E_a – положения донорных и акцепторных минизон для определенной референсной температуры (для 300 К в данном случае).

4.2.1 Моделирование положения уровня Ферми в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Аппроксимация экспериментальной зависимости электрической проводимости (рисунок 4.8) с использованием разработанной модели температурной зависимости уровня Ферми проведена для набора значений минимальной проводимости $\sigma_{\text{мин}}$ (рисунок 4.9) [163]. Здесь сплошные линии соответствуют экспериментальным данным, а точки — расчётным зависимостям.

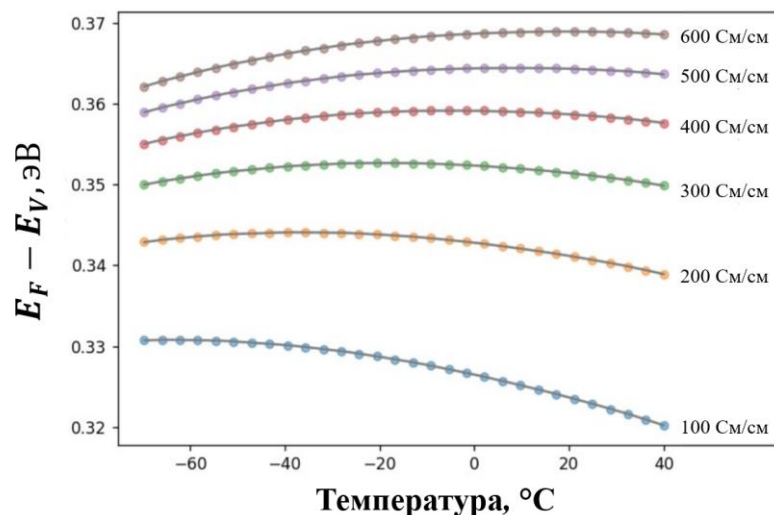


Рисунок 4.9 – Результаты аппроксимации экспериментальных данных моделью температурной зависимости уровня Ферми в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [163]

Каждая из представленных температурных зависимостей положения уровня Ферми соответствует одной исходной температурной зависимости электрической проводимости. Таким образом, только данных об $\rho(T)$ недостаточно для определения $E_F(T)$.

Результаты аппроксимации не зависят от используемых допущений к значениям $\sigma_{\min}$, а из этого следуют два важных момента. Во-первых, такая особенность не позволяет вычислить значение $\sigma_{\min}$ с помощью сравнения модельных данных и экспериментальных. Во-вторых, параметры аппроксимационной модели для различных предложенных значений $\sigma_{\min}$ сильно различаются (рисунок 4.10).

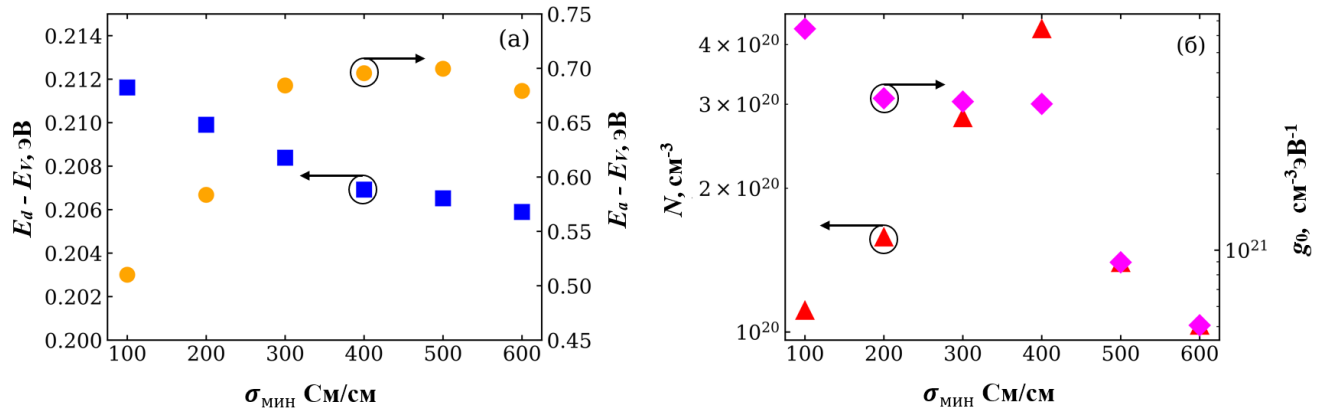


Рисунок 4.10– Зависимость параметров аппроксимационной функции распределения плотности разрешенных состояний от минимальной проводимости для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [163]

Рассмотрим зависимости параметров аппроксимирующей модели от предполагаемых значений минимальной проводимости. Значения для $\sigma_{\min}$ являются неопределенными и задавались набором. Варьирование $\sigma_{\min}$ практически не влияет на энергетические положения E_a и E_d . В GST225 глубокие доноры расположены на расстоянии 0,58 эВ от потолка валентной зоны, глубокие акцепторы – на расстоянии 0,25 эВ. Обратим внимание, что авторами [136] использовался метод модулированного фототока для донорных и акцепторных уровней, было получено 0,26 эВ и 0,41 эВ соответственно.

Если уровни дефектов E_d и E_a слабо зависят от $\sigma_{\min}$, то параметры N и g_0 имеют сильную зависимость. Таким образом, для определения параметров распределения плотности состояний необходимо исследования температурной зависимости проводимости дополнить исследованиями температурных зависимостей других параметров, термоЭДС или подвижности носителей заряда, а также результатами применения других методов измерения параметров зонной структуры в полупроводниках.

4.2.2 Моделирование положения уровня Ферми в GeTe

В разделе 3.5 были получены уравнения, описывающие модель температурной зависимости уровня Ферми, которые впоследствии были применены к материалу $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Эти уравнения представляют собой универсальный инструмент для моделирования подобных процессов и могут быть использованы не только для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, но и для других материалов, входящих в систему $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$.

С использованием характеристических параметров материала GeTe (таблица 4.2) был выполнен расчет и построен график температурной зависимости положения уровня Ферми (рисунок 4.11) [165].

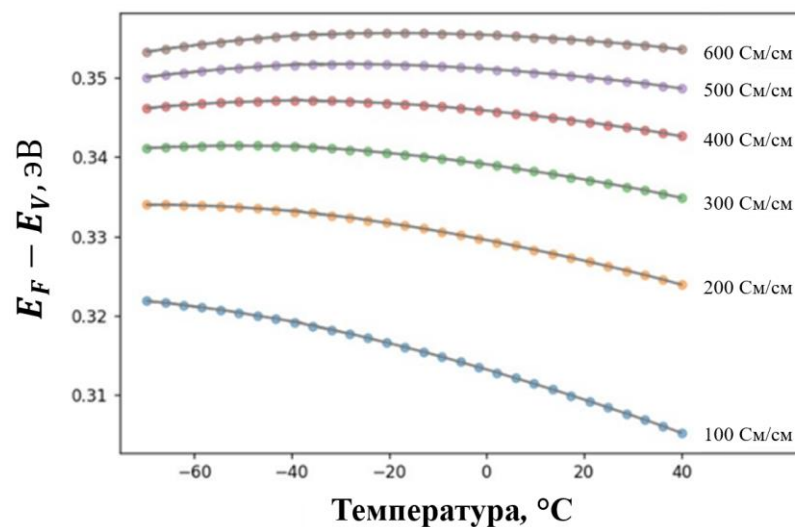


Рисунок 4.11 – Результаты аппроксимации экспериментальных данных моделью температурной зависимости уровня Ферми в GeTe

Для четырех неопределенных параметров материала GeTe, включая концентрацию глубоких дефектов, плотность состояний на краю разрешенных зон, а также положения донорных и акцепторных минизон при температуре 300 К, была построена зависимость σ_0 (рисунок 4.12). Видно, что положение донорных уровней не зависит от минимальной проводимости в отличие от акцепторных уровней. Концентрацию глубоких дефектов и плотность состояний на краю разрешенных зон имеют схожий характер зависимости [165].

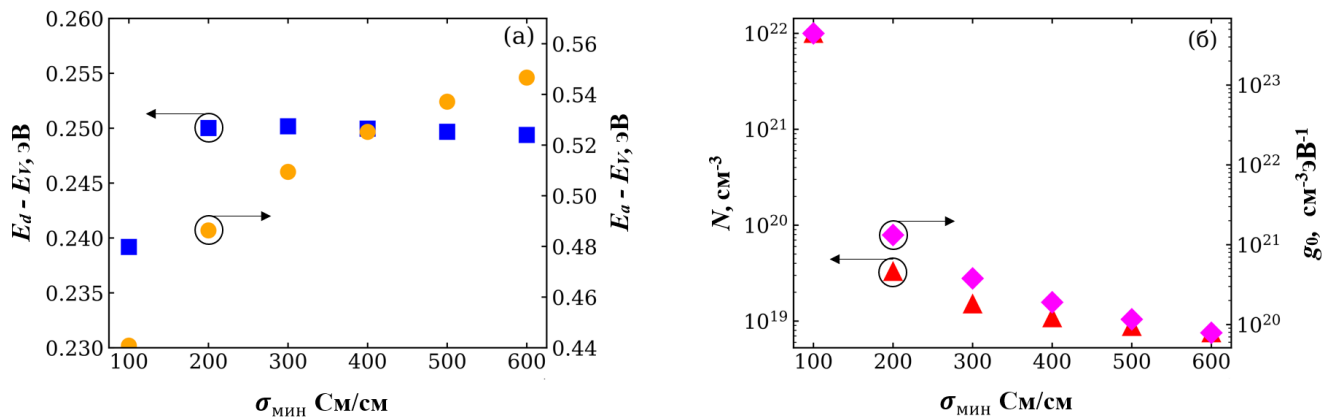


Рисунок 4.12 – Зависимость параметров аппроксимационной функции распределения плотности разрешенных состояний от значения минимальной проводимости для GeTe

4.2.3 Моделирование положения уровня Ферми в GeSb₂Te₄

С использованием характеристических параметров материала GeSb₂Te₄ из [110] были выполнены расчет и построение графика температурной зависимости положения уровня Ферми (рисунок 4.13) [165].

Для четырех неопределенных параметров материала GeSb₂Te₄, включая концентрацию глубоких дефектов, плотность состояний на краю разрешенных зон, а также положения донорных и акцепторных мини-зон при температуре 300 К, была построена зависимость σ_0 (рисунок 4.14) [165].

Положение донорных и акцепторных уровней слабо зависит от минимальной проводимости. Концентрация глубоких дефектов и плотность состояний на краю разрешенных зон имеют схожий характер зависимости.

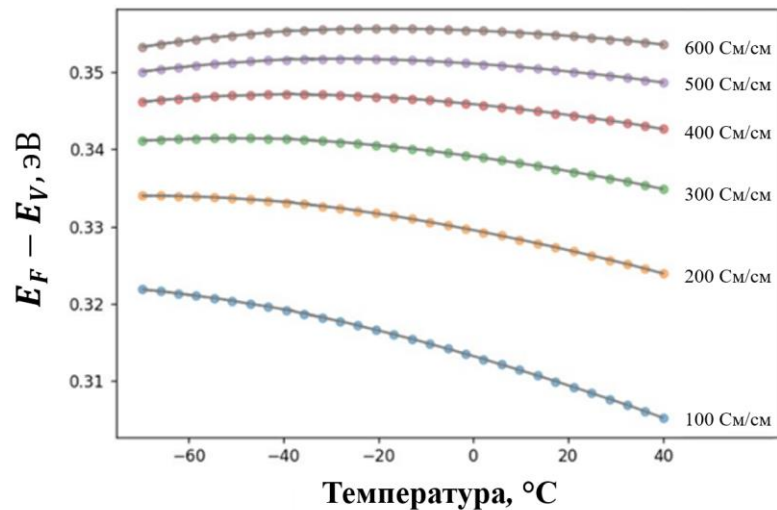


Рисунок 4.13 – Результаты аппроксимации экспериментальных данных моделью температурной зависимости уровня Ферми в GeSb_2Te_4

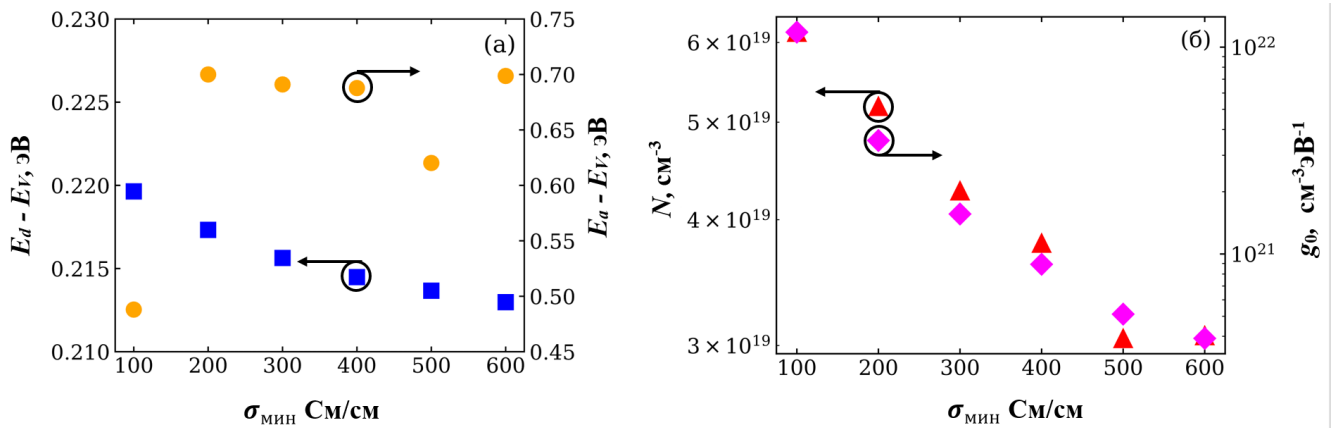


Рисунок 4.14 – Зависимость параметров аппроксимационной функции распределения плотности разрешенных состояний от значения минимальной проводимости для GeSb_2Te_4

Выводы

1. Разработана математическая модель квадратичной температурной зависимости положения уровня Ферми, позволяющая по экспериментальной температурной зависимости удельного сопротивления фазопеременных материалов системы $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ определять температурную зависимость положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны с учётом нелинейности электрической проводимости в координатах Аррениуса, энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя.

2. Показано, что при изотермических выдержках аморфных тонких плёнок вдоль квазибинарного разреза $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ уровень Ферми смещается следующим образом: при 80°C — GeTe : +6,5 мэВ, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: +6 мэВ, GeSb_2Te_4 : не более 1 мэВ вверх, GeSb_4Te_7 : ≤ 1 мэВ к валентной зоне, Sb_2Te_3 : 10 мэВ к валентной зоне; при 100°C — GeTe : +3 мэВ, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: до ~ 2 мэВ вверх, GeSb_2Te_4 : < 1 мэВ к валентной зоне, GeSb_4Te_7 : 10 мэВ к валентной зоне с изменением характера зависимости $E_F(T)$, Sb_2Te_3 : до ~ 20 мэВ к валентной зоне. При этом в температурном диапазоне ($-60^\circ\text{C} \div +25^\circ\text{C}$) изменение $E_F(T)$ не превышает 30 мэВ, что указывает на эффективное закрепление уровня Ферми в щели подвижности.
3. Разработана методика определения энергетического положения донороподобных ($E_d - E_V$) и акцептороподобных ($E_a - E_V$) глубоких уровней, концентрации глубоких дефектов (N) и плотности состояний на краях разрешённых зон (g_0) для фазопеременных материалов по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$. Для составов GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_4 определены параметры (таблица 4.3) — концентрация глубоких дефектов: плотность состояний на краю разрешённых зон, положения донорных и акцепторных уровней.

Таблица 4.3 – Параметры материалов GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_4

Составы	$N_{ad} \text{ см}^{-3}$	$g_0 \text{ см}^{-3}\text{эВ}^{-1}$	$E_d - E_V, \text{ эВ}$	$E_a - E_V, \text{ эВ}$
GeTe	$7,55 \div 10^4 \times 10^{18}$	$7,88 \div 4,40 \times 10^4 \times 10^{19}$	$0,24 \div 0,25$	$0,440 \div 0,546$
Ge₂Sb₂Te₅	$1,03 \div 4,31 \times 10^{21}$	$5,06 \div 74,40 \times 10^{20}$	$0,205 \div 0,211$	$0,51 \div 0,70$
GeSb₂Te₄	$3,07 \div 6,14 \times 10^{19}$	$3,9 \div 118,0 \times 10^{20}$	$0,212 \div 0,220$	$0,49 \div 0,70$

Заключение

По итогам выполненного диссертационного исследования можно выделить следующие его основные результаты:

1. Для проведения исследований методом магнетронного распыления были изготовлены образцы состава $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ толщиной 130 нм, соответствующие пяти стехиометрическим соединениям: GeTe, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , Sb_2Te_3 .
2. Проанализированы существующие методы исследования электрофизических свойств и стабильности аморфных полупроводниковых материалов и структур. На основе проведенного анализа разработана методика оценки стабильности электрофизических свойств полупроводниковых халькогенидных материалов, заключающаяся в измерении электрического сопротивления при циклическом температурном сканировании и квазиизотермической выдержке, позволяющая разделить вклад энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя в дрейф удельного электрического сопротивления. Апробация методики проведена на тонких аморфных полупроводниковых плёнках соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Временная зависимость энергии активации проводимости коррелирует с изменением удельного электрического сопротивления на протяжении 10 часов квазиизотермической выдержки, а предэкспоненциальный множитель перестает изменяться через 2 часа после начала температурной выдержки. Таким образом, в процессе дрейфа электрического сопротивления главным образом происходит увеличение энергии активации проводимости. Коэффициент дрейфа электрического сопротивления с увеличением температуры выдержки от 70 °C до 100 °C уменьшается с 0,0943 до 0,0541, что связано с изменением энергетических зон материала, происходящим при нагревании.
3. С помощью разработанного измерительно-аналитического комплекса для автоматизации исследований температурной зависимости электрической

проводимости и повторяемости условий проведения экспериментов выполнены измерения удельного сопротивления исследуемых материалов в широком температурном диапазоне.

4. Установлено изменение характера влияния температурной выдержки при 80 °С и 100 °С длительностью 2 часа на величину удельного электрического сопротивления аморфного полупроводникового материала при движении по линии квазибинарного разреза GeTe – Sb₂Te₃ от GeTe (рост сопротивления составил 50-60 %) к Sb₂Te₃ (падение сопротивления составило 40-60 %) с увеличения на уменьшение. Наиболее стабильные составы после изотермической выдержки при 80°С: для GeSb₂Te₄ увеличение сопротивления составило не более 4 %, для GeSb₄Te₇ наблюдалось снижение не более, чем на 5 %, и после выдержки при 100 °С для GeSb₂Te₄ наблюдалось снижение не более, чем на 1 %.
5. Разработана математическая модель квадратичной температурной зависимости положения уровня Ферми, позволяющая по экспериментальной температурной зависимости удельного сопротивления фазопеременных материалов системы GeTe — Sb₂Te₃ определять температурную зависимость положения уровня Ферми относительно потолка валентной зоны с учётом: нелинейности электрической проводимости в координатах Аррениуса, энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя.
6. Показано, что при изотермических выдержках при 80 °С и 100 °С аморфных тонких плёнок вдоль квазибинарного разреза GeTe – Sb₂Te₃ уровень Ферми смещается вверх по энергиям для GeTe на 6,5–9 мэВ, Ge₂Sb₂Te₅ на 6–8 мэВ, вниз по энергиям для GeSb₄Te₇ на 1–11 мэВ, Sb₂Te₃ на 10–30 мэВ, наиболее стабильный состав GeSb₂Te₄ ±1мэВ. В диапазоне температур -60 °С ÷ +25 °С смещение уровня Ферми не превышало 30 мэВ, что указывает на эффективное закрепление уровня Ферми в щели подвижности.
7. Разработана методика определения энергетического положения донороподобных и акцептороподобных глубоких уровней, концентрации глубоких дефектов и плотности состояний на краях разрешённых зон для

фазопеременных материалов по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$. Варьирование значениями минимальной проводимости не влияет на энергетические положения донорных и акцепторных уровней относительно потолка валентной зоны: GeTe ($E_d - E_v = 0,24 \div 0,25$ эВ, $E_a - E_v = 0,440 \div 0,546$ эВ), $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ($E_d - E_v = 0,205 \div 0,211$ эВ, $E_a - E_v = 0,51 \div 0,70$ эВ), GeSb_2Te_4 ($E_d - E_v = 0,212 \div 0,220$ эВ, $E_a - E_v = 0,49 \div 0,70$ эВ).

8. Для применения в условиях повышенных температур до 100°C рекомендуется использовать состав GeSb_2Te_4 , обеспечивающий минимальное относительное изменение удельного сопротивления (в пределах $\pm 5\%$). Состав GeSb_4Te_7 рекомендуется для эксплуатации при температурах до 80°C . При 120°C рекомендуется использовать $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, имеющий минимальное отклонение сопротивления по сравнению с другими исследуемыми материалами.

Благодарности

Автор выражает благодарность к.т.н. П.И. Лазаренко и научно-исследовательской лаборатории «Материалы и устройства активной фотоники» (НИЛ МУФ) НИУ «МИЭТ» за подготовку образцов тонких пленок полупроводниковых фазопеременных соединений (GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , Sb_2Te_3).

Автор признателен сотрудникам центра коллективного пользования «Микросистемная техника и электронная компонентная база» (ЦКП МСТиЭКБ) за помощь в проведении исследований. На базе ЦКП МСТиЭКБ выполнен контроль элементного состава и профиля распределения элементов с помощью времяпролетного масс-спектрометра вторичных ионов и Оже-спектрометра, а также рентгенофазовый анализ аморфного состояния осажденных пленок.

Список использованных источников

1. Elliott S. R. Electronic mechanism for resistance drift in phase-change memory materials: Link to persistent photoconductivity // J Phys D Appl Phys. Institute of Physics Publishing, 2020. Vol. 53. P. 214002.
2. Karpov I. V. et al. Fundamental drift of parameters in chalcogenide phase change memory // J Appl Phys. 2007. Vol. 102, № 12. P. 124503.
3. Kolobov A. V. et al. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media // Nat Mater. 2004. Vol. 3, № 10. С. 703–708.
4. Шерченков А. А. и др. Электрофизические свойства и механизмы переноса в тонких пленках материалов фазовой памяти на основе халькогенидных полупроводников квазибинарного разреза GeTe-Sb₂Te₃ // Физика и техника полупроводников. 2017. Т. 51, № 2. С. 154–160.
5. Wimmer M. et al. Role of activation energy in resistance drift of amorphous phase change materials // Front Phys. 2014. Vol. 2. P. 75.1-75.12.
6. Khan R S et al. Resistance Drift in Ge₂Sb₂Te₅ Phase Change Memory Line Cells at Low Temperatures and Its Response to Photoexcitation // Appl. Phys. Lett. 2020. Vol. 116. P. 2535501.
7. Коломиец Б. Т., Горюнова Н. А. Свойства и структура тройных полупроводниковых систем // Журнал технической физики. 1955. Т. 25, №6. С. 984–994.
8. Фельц А. Аморфные и стеклообразные неорганические твердые тела. Москва: Мир, 1986. 558 с.
9. Kolomiets B. T. Vitreous Semiconductors (II) // Phys. status solidi. 1964. Vol. 7, № 3. P. 713–731.
10. Tanaka K. Photoinduced structural changes in amorphous semiconductors // Физика и техника полупроводников. 1998. Vol. 32, № 8. P. 964–969.
11. Богословский Н.А., Цэндин К.Д. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках // Физика и техника полупроводников. 2011. Т. 46, № 5. С. 577–608.

12. Chua L. O. Memristor-The Missing Circuit Element // IEEE TRANSACTIONS ON CIRCUIT THEORY. 1971. Vol. 18, № 5. P. 507–519.
13. Кутюлин С.А., и др. Эффект переключения в аморфных полупроводниках и области его применения // Обзоры по электронной технике. 1973. Т. 110, №4. С. 57.
14. Shanks R., Davis C. A 1024-Bit Nonvolatile 15ns Bipolar Read-Write Memory // IEEE Int. Solid-State Circuits Conf. Dig. Tech. Pap. 1978. Vol. XXI, № 12. P. 112–113.
15. Петров И.М., и др. Аналоговые элементы памяти на основе ХСП // Сб.: Автоматизированное проектирование и автоматизация производственных процессов. Липецк, 1989. С. 77–79.
16. Петров И.М., и др. Физические основы записи и хранения информации в аналоговых запоминающих элементах (АЗЭ) из ХСП // Сб.: Автоматизированное проектирование и автоматизация производственных процессов. Липецк, 1989. С. 75–77.
17. Петров И.М., и др. Стабильность параметров элементов памяти из ХСП при работе в аналоговом режиме // Пути повышения надежности и стабильности микроэлементов и микросхем. Рязань, 1988. С. 10–12.
18. Глебов А.С., и др. Особенности работы S-диодов на основе халькогенидного стекла в динамическом режиме // Сб.: Физико-технологические вопросы кибернетики. Киев, 1972. С. 25–33.
19. Phase Change Materials / под ред. Raoux S., Wuttig M. Boston: Springer, 2009. 430 p.
20. Chen Y.-C. et al. An Access-Transistor-Free (OT/IR) Non-Volatile Resistance Random Access Memory (RRAM) Using a Novel Threshold Switching, Self-Rectifying Chalcogenide Device // IEEE International Electron Devices Meeting. 2003. P. 37.4.1-37.4.4.
21. Russel J.T. Analog to digital to optical photographic recording and playback system: пат. 3501586 USA. 1970. P. 9.

22. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage // *Nat Mater.* 2007. Vol. 6, № 11. P. 824–832.
23. Le Gallo M., Sebastian A. An overview of phase-change memory device physics // *Journal of Physics D: Applied Physics.* 2020. Vol. 53, № 21. P. 1–27.
24. Cheng H. Y. et al. 3D cross-point phase-change memory for storage-class memory // *J Phys D Appl Phys.* 2019. Vol. 52, № 47. P. 473002.
25. Xu M. et al. Recent Advances on Neuromorphic Devices Based on Chalcogenide Phase-Change Materials // *Adv Funct Mater.* 2020. Vol. 30, № 50. P. 2003419.
26. Tanaka K., Shimakawa K. *Amorphous Chalcogenide Semiconductors and Related Materials.* New York: Springer, 2011. 259 p.
27. Hilton A.R. *Chalcogenide Glasses for Infrared Optics.* McGraw-Hill Education, 2009. 304 p.
28. Scheer R., Schock H.-W. *Chalcogenide Photovoltaics.* Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011. 384 p.
29. *Chalcogenide Glasses Preparation, Properties and Applications* / под ред. Adam J., Zhang Z. Sawston: Woodhead Pub Ltd, 2014. 714 p.
30. Казакова Л.П., и др. Обратимые фотоиндуцированные изменения в спектре локализованных состояний в пленках AsSe // *Физика и техника полупроводников.* 2005. Т. 39, № 8. С. 998–1001.
31. Wong S. H. et al. Highly selective wet etch for high-resolution three-dimensional nanostructures in arsenic sulfide all-inorganic photoresist // *Chemistry of Materials.* 2007. Vol. 19, № 17. P. 4213–4221.
32. Трунов М.Л., Анчугин А.Г. Прямое экспериментальное наблюдение фоторазмягчения пленок халькогенидных стекол As-S(Se) // *Письма в ЖТФ.* 1992. Vol. 18, № 5. P. 78–81.
33. Asokan S., Lakshmi K. P. Electrical Switching and Other Properties of Chalcogenide Glasses // *J Indian Inst Sci.* 2011. Vol. 91, № 2. P. 319–330.
34. Krebs D., et al. Threshold field of phase change memory materials measured using phase change bridge devices // *Appl Phys Lett.* 2009. Vol. 95, № 8. P. 082101.

35. Hudgens S. Progress in understanding the Ovshinsky Effect: Threshold switching in chalcogenide amorphous semiconductors // *Phys Status Solidi B Basic Res.* 2012. Vol. 249, № 10. P. 1951–1955.
36. Adler D., Henisch H. K., Mott N. The mechanism of threshold switching in amorphous alloys // *Rev. Mod. Phys.* 1978. Vol. 50, № 2. P. 209–220.
37. Mott N. F. Conduction in non-crystalline materials // *Philosophical Magazine.* 1969. Vol. 19, № 160. P. 835–852.
38. Bar-Yam Y., Adler D., Joannopoulos J. D. Structure and Electronic States in Disordered Systems // *PHYSICAL REVIEW LETTERS* . 1986. Vol. 57, № 4. P. 467–470.
39. Iida M., Shiraishi T. Simplified switching model in chalcogenide thin film // *J Non Cryst Solids.* 1983. T. 59–60. C. 1215–1218.
40. Henisch H. K., Fagen E. A., Ovshinsky S. R. A qualitative theory of electrical switching processes in monostable amorphous structures // *J Non Cryst Solids.* 1970. T. 4. C. 538–547.
41. Voronkov E. N. et al. Percolation breakdown of amorphous semiconductors // *J Non Cryst Solids.* 2006. Vol. 352, № 9-20 SPEC. ISS. P. 1578–1581.
42. Ielmini D., Zhang Y. Analytical model for subthreshold conduction and threshold switching in chalcogenide-based memory devices // *J Appl Phys.* 2007. Vol. 102, № 5. T. 054517.
43. Ielmini D., Zhang Y. Evidence for trap-limited transport in the subthreshold conduction regime of chalcogenide glasses // *Appl Phys Lett.* 2007. Vol. 90, № 19. P. 192102.
44. Ielmini D. Threshold switching mechanism by high-field energy gain in the hopping transport of chalcogenide glasses // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 2008. Vol. 78, № 3. P. 1–8.
45. Robert M. H. Poole-frenkel conduction in amorphous solids // *Philosophical Magazine.* 1971. Vol. 23, № 181. P. 59–86.
46. Богословский Н.А., Цэндин К.Д. Нелинейность вольт-амперных характеристик халькогенидных стеклообразных полупроводников,

- обусловленная многофононной туннельной ионизацией U-минус центров // Физика и техника полупроводников. 2009. Vol. 43, № 10. P. 1378–1382.
47. Eaton D. 1. Electrical Conduction Anomaly of Semiconducting Glasses in the System As-Te-1 // Journal of The American Ceramic Society. 1966. Vol. 47, № 11. P. 554–558.
 48. Fritzsche H., Ovshinsky S. R. Calorimetric and dilatometric studies on chalcogenide alloy glasses // J Non Cryst Solids. 1970. Vol. 2. P. 148–154.
 49. Popescu M. Structural modeling of Ovonic materials // Journal of Ovonic Research. 2006. Vol. 2, № 4. P. 45–52.
 50. Pearson A. D. Memory and switching in semiconducting glasses // J Non Cryst Solids. 1970. Vol. 2. P. 1–15.
 51. Попов А.И. Физика и технология неупорядоченных полупроводников. Москва: Издательский дом МЭИ, 2008. 272 с.
 52. Burr G. W. et al. Recent Progress in Phase-Change Memory Technology // IEEE J Emerg Sel Top Circuits Syst. 2016. Vol. 6, № 2. P. 146–162.
 53. Sonoda K. et al. A compact model of phase-change memory based on rate equations of crystallization and amorphization // IEEE Trans Electron Devices. 2008. Vol. 55, № 7. P. 1672–1681.
 54. Burr G.W. et al. Phase change memory technology // Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena. 2010. Vol. 28, № 2. P. 223–262.
 55. Zhang W. et al. Designing crystallization in phase-change materials for universal memory and neuro-inspired computing // Nature Reviews Materials. 2019. Vol. 4, № 3. P. 150–168.
 56. Santo H. et al. Sub-picosecond non-melting structure change in a GeSbTe film induced by femtosecond pulse excitation // EPCOS. 2009. P. 9–13.
 57. Karpov V.G. et al. Nucleation switching in phase change memory // Appl Phys Lett. 2007. Vol. 90, № 12. P. 1213504.
 58. Karpov I. V. et al. Evidence of field induced nucleation in phase change memory // Appl Phys Lett. 2008. Vol. 92, № 17. P. 173501.

59. Karpov V.G. et al. Field-induced nucleation in phase change memory // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 2008. Vol. 78, № 5. P. 1–4.
60. Nardone M. et al. A unified model of nucleation switching // *Appl Phys Lett.* 2009. Vol. 94, № 10. P. 103509.
61. Kohary K., Wright C. D. Electric field induced crystallization in phase-change materials for memory applications // *Appl Phys Lett.* 2011. Vol. 98, № 22. P. 223102.
62. Vázquez Diosdado J.A. et al. Threshold switching via electric field induced crystallization in phase-change memory devices // *Appl Phys Lett.* 2012. Vol. 100, № 25. P. 253105.
63. Di Ventra M., Pershin Y. V. Memory materials: a unifying description // *Materials Today.* 2011. Vol. 14, № 12. P. 584–591.
64. Eshraghian K. Evolution of Nonvolatile Resistive Switching Memory Technologies: The Related Influence on Hetrogeneous Nanoarchitectures // *Transactions on Electrical and Electronic Materials.* 2010. Vol. 11, № 6. P. 243–248.
65. Savransky S.D. Self-reduction of programming current density with deep phase-change memory scaling // 2008 9th Annual Non-Volatile Memory Technology Symposium (NVMTS). IEEE. 2008. P. 1–4.
66. Choi Y. et al. A 20nm 1.8V 8Gb PRAM with 40MB/s program bandwidth // *Dig. Tech. Pap. - IEEE Int. Solid-State Circuits Conf.* 2012. Vol. 55. P. 46–48.
67. Wu L.C. et al. Performance improvement of phase-change memory cell with cup-shaped bottom electrode contact // *Appl Phys Lett.* 2008. Vol. 93, № 10. P. 103107.
68. Song S.A. et al. In situ dynamic HR-TEM and EELS study on phase transitions of Ge₂Sb₂Te₅ chalcogenides // *Ultramicroscopy.* 2008. Vol. 108, № 11. P. 1408–1419.
69. Авачёв А.П. и др. Экспериментальное исследование структуры поверхности и электрофизических свойств пленок GST225 // *Вестник РГРТУ.* 2012. Т. 50, № 2. С. 107–110.
70. Kim S. et al. Resistance and threshold switching voltage drift behavior in phase-change memory and their temperature dependence at microsecond time scales

- studied using a micro-thermal stage // IEEE Trans Electron Devices. 2011. Vol. 58, № 3. P. 584–592.
71. Kang M.J. et al. PRAM cell technology and characterization in 20nm node size // 2011 International Electron Devices Meeting. IEEE. 2011. P. 3.1.1-3.1.4.
 72. Stanisavljevic M et al. Demonstration of Reliable Triple-Level-Cell (TLC) Phase-Change Memory // 2016 IEEE 8th Int. Memory Workshop (IMW). 2016. P. 4–7.
 73. Russo U. et al. Intrinsic data retention in nanoscaled phase-change memories - Part I: Monte Carlo model for crystallization and percolation // IEEE Trans Electron Devices. 2006. Vol. 53, № 12. P. 3032–3039.
 74. Sebastian A. et al. Multi-level storage in phase-change memory devices // European Phase Change and Ovonic Symposium (EPCOS). Zurich, 2016. C. B02.
 75. Juarez L. F. Da Silva, Aron Walsh, Hosun Lee. Insights into the structure of the stable and metastable $(\text{GeTe})_m(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_n$ compounds // Phys Rev B Condens Matter Mater Phys. 2008. Vol. 78, № 22. P. 224111.
 76. Wu Liang-Cai et al. Total Dose Radiation Tolerance of Phase Change Memory Cell with GeSbTe Alloy // Chinese Physics Letters. 2006. Vol. 23. P. 2557–2559.
 77. Pantazi A. et al. Multilevel Phase-Change Memory Modeling and Experimental Characterization // European Phase Change and Ovonic Symposium (EPCOS 2009). 2009. P. 34–41.
 78. Yin Y. et al. Programming margin enlargement by material engineering for multilevel storage in phase-change memory // Appl Phys Lett. 2009. Vol. 95, № 13. P. 133503.
 79. Stanisavljevic M. et al. Phase-change memory: Feasibility of reliable multilevel-cell storage and retention at elevated temperatures. IEEE International Reliability Physics Symposium, 2015. P. 5B.6.1-5B.6.6.
 80. Nirschl T. et al. Write Strategies for 2 and 4-bit Multi-Level Phase-Change Memory // IEEE International Electron Devices Meeting. Washington, DC, USA, 2007. P. 461–464.
 81. Parkinson W., Benn A.. Analog phase change memory: U.S. Patent. 20050030788A1. 2005.

82. Suri M. et al. Phase change memory as synapse for ultra-dense neuromorphic systems: Application to complex visual pattern extraction // Technical Digest - International Electron Devices Meeting, IEDM. 2011. P. 441–444.
83. Pirovano A et al. Low-field amorphous state resistance and threshold voltage drift in chalcogenide materials // IEEE Trans Electron Devices. 2004. Vol. 51, № 5. P. 714–719.
84. Ielmini D. et al. Reliability impact of chalcogenide-structure relaxation in phase-change memory (PCM) cells-Part I: Experimental study // IEEE Trans Electron Devices. 2009. Vol. 56, № 5. P. 1070–1077.
85. Ielmini D., Lacaita A. L., Mantegazza D. Recovery and drift dynamics of resistance and threshold voltages in phase-change memories // IEEE Trans Electron Devices. 2007. Vol. 54, № 2. P. 308–315.
86. Braga S., Cabrini A., Torelli G. Dependence of resistance drift on the amorphous cap size in phase change memory arrays // Appl Phys Lett. 2009. Vol. 94, № 9. P. 092112.
87. Boniardi M. et al. A physics-based model of electrical conduction decrease with time in amorphous $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // J Appl Phys. 2009. Vol. 105, № 8. P. 084506.
88. Oosthoek J. L. M. et al. The influence of resistance drift on measurements of the activation energy of conduction for phase-change material in random access memory line cells // J Appl Phys. 2012. Vol. 112, № 8. P. 084506.
89. Воробьев Ю.В. и др. Влияние изотермического отжига на температурную зависимость сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2021. С. 122–122.
90. Krebs D. и др. Impact of DoS changes on resistance drift and threshold switching in amorphous phase change materials // J Non Cryst Solids. 2012. Vol. 358, № 17. P. 2412–2415.
91. Dirisaglik F. et al. High speed, high temperature electrical characterization of phase change materials: Metastable phases, crystallization dynamics, and resistance drift // Nanoscale. 2015. Vol. 7, № 40. P. 16625–16630.

92. Fantini P. et al. Band gap widening with time induced by structural relaxation in amorphous Ge₂Sb₂Te₅ films // *Appl Phys Lett*. 2012. Vol. 100, № 1. P. 013505.
93. Воробьев Ю.В. и др. Температурные зависимости темновой и фотопроводимости в системе Ge-Sb-Te // XIV Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники (AMS14)» Материалы XIV Международной конференции: сборник трудов. В 2 ч. Ч. 1. М.: МИЭТ. 2025. С. 43.
94. Le Gallo M. et al. Collective Structural Relaxation in Phase-Change Memory Devices // *Advanced Electronic Materials*. 2018. Vol. 4, № 9. P. 1700627.
95. Zipoli F., Krebs D., Curioni A. Structural origin of resistance drift in amorphous GeTe // *Phys Rev B*. 2016. Vol. 93, № 11. P. 115201.
96. Gabardi S. et al. Microscopic origin of resistance drift in the amorphous state of the phase-change compound GeTe // *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys*. 2015. Vol. 92, № 5. P. 054201.
97. Konstantinou K. et al. Revealing the intrinsic nature of the mid-gap defects in amorphous Ge₂Sb₂Te₅ // *Nat Commun*. 2019. Vol. 10, № 1. P. 1–10.
98. Zipoli F., Curioni A. Reactive potential for the study of phase-change materials: GeTe // *New J Phys*. 2013. Vol. 15. P. 123006.
99. Raty J. Y. et al. Aging mechanisms in amorphous phase-change materials // *Nat Commun*. 2015. Vol. 6, № 7467. P. 1–8.
100. Rütten M. et al. Relation between bandgap and resistance drift in amorphous phase change materials // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. P. 17362.
101. Zhang W., Ma E. Unveiling the structural origin to control resistance drift in phase-change memory materials // *Materials Today*. 2020. Vol. 41. P. 156–176.
102. Ielmini D., Boniardi M. Common signature of many-body thermal excitation in structural relaxation and crystallization of chalcogenide glasses // *Appl Phys Lett*. 2009. Vol. 94. P. 091906.
103. Vorobyov Y. et al. Temperature activated conductivity of Ge₂Sb₂Te₅: Connection to the variation of Fermi level and implications on resistance drift // *J Phys D Appl Phys*. 2021. Vol. 54, № 31. P. 315302.

104. Elliott S. R. Physics of Amorphous Materials. New York: Longman Inc., 1983. 386 с.
105. Fritzsche H. Optical and electrical energy gaps in amorphous semiconductors // J Non Cryst Solids. 1971. Vol. 6. P. 49.
106. Лазаренко П.И. и др. ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АМОРФНЫХ ТОНКИХ ПЛЕНОК $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, ЛЕГИРОВАННЫХ Bi // Вестник РГРТУ. 2013. Т. 46 № 3. С. 83–87.
107. Pirovano A. et al. Electronic Switching in Phase-Change Memories // IEEE Trans Electron Devices. 2004. Vol. 51, № 3. P. 452–459.
108. Ielmini D. et al. Physical interpretation, modeling and impact on phase change memory (PCM) reliability of resistance drift due to chalcogenide structural relaxation // Tech. Dig. – Int. Electron Devices Meet. 2007. P. 939.
109. Wood C. et al. Amorphous Thin Films // Journal of Vacuum Science and Technology. American Vacuum Society, 1973. Vol. 10, № 5. P. 739–743.
110. Shportko K. V. Disorder and compositional dependences in Urbach-Martienssen tails in amorphous $(\text{GeTe})_x(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_{1-x}$ alloys // Sci Rep. 2019. Vol. 9, № 1. P. 6030.
111. Wuttig M., Bhaskaran H., Taubner T. Phase-change materials for non-volatile photonic applications // Nat Photonics. 2017. Vol. 11, № 8. P. 465–476.
112. Mott N. F., Davis E. A. Electronic Processes in Non-crystalline Materials. Oxford: Clarendon Press: Oxford Univ. Press, 1971. 437 p.
113. Park J. W. et al. Optical properties of $(\text{GeTe}, \text{Sb}_2\text{Te}_3)$ pseudobinary thin films studied with spectroscopic ellipsometry // Appl Phys Lett. 2008. Vol. 93, № 2. P. 021914.
114. Olson J. K. et al. Optical properties of amorphous GeTe , Sb_2Te_3 , and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$: The role of oxygen // J Appl Phys. 2006. Vol. 99, № 10. P. 103508.
115. Kato T., Tanaka K. Electronic properties of amorphous and crystalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ films // Japanese Journal of Applied Physics, Part 1: Regular Papers and Short Notes and Review Papers. 2005. Vol. 44, № 10. P. 7340–7344.

116. Ielmini D. et al. Kinetic of resistance drift in PCM by structural relaxation of the amorphous chalcogenide phase. Milano: European Phase Change and Ovonic Symposium (E*PCOS 2010), 2010. P. 1–2.
117. Трусов Е.П. и др. Исследование электрических характеристик аморфных пленок GST225 // Современные технологии в науке и образовании –СТНО-2024 [текст]: сб. тр. VII междунар. Науч.-техн. Форума в 10 т. Т2/под общ. ред. О.В. Миловзорова. – Рязань: Рязан. Гос. Радиотехн.. ун-т. 2024. С. 91–96.
118. Ermachikhin A .V. et al. Nonlinear resistance drift kinetics in Ge₂ Sb₂ Te₅ thin films // The Seventh Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials: Proceedings. Vladivostok: Dalnauka. 2025. P. 82–83.
119. Трусов Е.П. и др. Изменение параметров температурной зависимости удельного сопротивления Ge₂Sb₂Te₅ в процессе изотермического отжига // Современные технологии в науке и образовании –СТНО-2021 [текст]: сб. тр. IV междунар. Науч.-техн. Форума в 10 т. Т2/под общ. ред. О.В. Миловзорова. Рязань, 2021. С. 84–90.
120. La Fata P. et al. Amorphous to fcc-polycrystal transition in Ge₂ Sb₂ Te₅ thin films studied by electrical measurements: Data analysis and comparison with direct microscopy observations // J Appl Phys. 2009. Vol. 105, № 8. P. 083546.
121. Kalb J., Spaepen F., Wuttig M. Atomic force microscopy measurements of crystal nucleation and growth rates in thin films of amorphous Te alloys // Appl Phys Lett. 2004. Vol. 84, № 25. P. 5240–5242.
122. Ермачихин А.В. и др. Исследование влияния висмута на шумовые свойства микроструктур на основе соединения (Ge₂Sb₂Te₅)_{1-x}Bi_x // Вестник РГРТУ. 2014. Т. 50, № 2. С. 95–100.
123. Ермачихин А.В. и др. Измерительный комплекс для исследований температурной зависимости спектра низкочастотного шума в элементах и структурах электронной техники // Радиотехника. 2020. Т. 84, № 11(21). С. 72–81.

124. Трусов Е.П. и др. Показатель дрейфа сопротивления в фазопеременных материалах // XXIX Всероссийская научно-техническая конференция «НИТ-2024». Рязань, 2024. С. 100–102.
125. DT-670 Silicon Diodes [Электронный ресурс] // Lake Shore Cryotronics, Inc. — URL: <https://qd-uki.co.uk/lake-shore/temperature-sensors/dt-670-silicon-diodes/> (дата обращения: 02.12.2025).
126. Ермачихин А.В. Оценка погрешности измерительной методики спектроскопии низкочастотного шума для диагностики наноструктур // Труды V всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». Т. III. Рязань, 2012. С. 42–49.
127. Darling A.S. Iridium Platinum Alloys // *Plat. Metals Rev.* 1960. Vol. 4(1). P. 18–26.
128. Vorobyov Y. V., Yakubov A. O., Ermachikhin A. V. Temperature dependence of Ge₂Sb₂Te₅ conductivity and its change during aging // *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 2020. Vol. 889, № 1. P. 012032.
129. Lee B. S. et al. Investigation of the optical and electronic properties of Ge₂Sb₂Te₅ phase change material in its amorphous, cubic, and hexagonal phases // *J Appl Phys.* 2005. Vol. 97, № 9. P. 093509.
130. Ermachikhin A.V., Vorobyov Yu. V., Trusov E.P. Estimation of DoS distribution parameters of Ge₂Sb₂Te₅ from the temperature dependence of conductivity // *Functional Chalcogenides; Physics, Technology and Applications (FunChaPTA-1)*. Международная конференция- Сборник тезисов. М.: МИЕТ, 2024. Москва, Зеленоград, 2024. С. 28–28.
131. Nardone M. et al. Electrical conduction in chalcogenide glasses of phase change memory // *J Appl Phys.* 2012. T. 112, № 7. P. 071101.
132. Trusov E. et al. Compositional dependence of temperature-activated electrical conductivity and resistance drift in GeTe–Sb₂Te₃ system // *J Phys D Appl Phys.* 2025. T. 58, № 30. C. 305104.

133. Trusov EP, Vorobyov YV, Ermachikhin AV. Resistance drift in GeTe-Sb₂Te₃ system // The Seventh Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials: Proceedings. Vladivostok: Dalnauka., 2025. P. 96–97.
134. Wu T. et al. Interface-controlled growth-dominated crystallization enables ultralow resistance drift in GeTe/Sb₂Te₃ phase-change heterostructure thin films // J Alloys Compd. 2024. Vol. 995. P. 174832.
135. Luckas J. et al. Stoichiometry dependence of resistance drift phenomena in amorphous GeSnTe phase-change alloys // J Appl Phys. 2013. Vol. 113, № 2. P. 023704–023707.
136. Longeaud C. et al. On the density of states of germanium telluride // J Appl Phys. 2012. Vol. 112, № 11. P. 113714.
137. Chen C. et al. Dielectric properties of amorphous phase-change materials // Phys Rev B. American Physical Society, 2017. Vol. 95, № 9. P. 094111.
138. Adnane L. et al. High temperature electrical resistivity and Seebeck coefficient of Ge₂Sb₂Te₅ thin films // J Appl Phys. American Institute of Physics Inc., 2017. Vol. 122, № 12. P. 125104.
139. Kazanskii A. G., Kuznetsov S. V. Statistical Shift of the Fermi-Level Position in p-Type Hydrogenated Amorphous Silicon // Physica Status Solidi. 1991. Vol. 167. P. K39–K42.
140. Beyer W., Overhof H. Transport properties of doped amorphous silicon // Solid State Communications. 1979. Vol. 31. P. 1–4.
141. Trusov E.P. и др. Electrical characteristics of amorphous films of the Ge-Te-Sb₂Te₃ system in a wide temperature range // Functional Chalcogenides; Physics, Technology and Applications (FunChaPTA-1). Международная конференция-Сборник тезисов. М. : МИЕТ, 2024 100 с. Москва, Зеленоград, 2024. С. 85–85.
142. Трусов Е. П., Ермачихин А. В., Литвинов В. Г. Влияние отжига на электрофизические параметры аморфных пленок системы GeTe-Sb₂Te₃. Сириус: Школа молодых ученых Российского форума «Микроэлектроника 2024», 2024. С. 453.

143. Fantini P. et al. Band gap widening with time induced by structural relaxation in amorphous Ge₂Sb₂Te₅ films // *Appl Phys Lett*. 2012. Т. 100, № 1. С. 013505.
144. Shimakawa K., Abdel-Wahab F. The Meyer-Neldel rule in chalcogenide glasses // *Appl Phys Lett*. 1997. Vol. 70, № 5. P. 652–654.
145. Трусов Е.П. и др. Изменение сопротивления пленок GST различных составов в аморфной фазе // *Аморфные и микрокристаллические полупроводники : Санкт-Петербург. - СПб.:ПОЛИТЕХ-ПРЕСС. 2023. С. 99–100.*
146. Yelon A., Movaghar B., Crandall R. S. Multi-excitation entropy: Its role in thermodynamics and kinetics // *Reports on Progress in Physics*. 2006. Vol. 69, № 4. P. 1145–1194.
147. Krebs D. et al. Changes in electrical transport and density of states of phase change materials upon resistance drift // *New J Phys*. 2014. Vol. 16. P. 043015.
148. Davis E. A., Mott N. F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors // *Philosophical Magazine*. 1970. Vol. 22, № 179. P. 903–922.
149. Stuke J. Optische und elektrische Eigenschaften von amorphen Halbleitern // *Festkörper Probleme IX Advances in Solid State Physics*. 1969. P. 46–73.
150. Luckas J. et al. The influence of a temperature dependent bandgap on the energy scale of modulated photocurrent experiments // *J Appl Phys*. 2011. Vol. 110, № 1. P. 013719.
151. Трусов Е.П. и др. Влияние отжига и естественного старения на электрические свойства фазопеременных материалов системы GeTe-Sb₂Te₃ // XIV Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники (AMS14)» Материалы XIV Международной конференции: сборник трудов. В 2 ч. Ч. 1. М. : МИЭТ. 2025. С. 75.
152. Pries J. et al. Resistance Drift Convergence and Inversion in Amorphous Phase Change Materials // *Adv Funct Mater*. John Wiley and Sons Inc, 2022. Vol. 32, № 48. P. 2207194.
153. Gubanov A.I. Quantum Electron Theory of Amorphous Conductors. 1965. 277 p.

154. O'Leary S. K., Johnson S. R., Lim P. K. The relationship between the distribution of electronic states and the optical absorption spectrum of an amorphous semiconductor: An empirical analysis // J Appl Phys. 1997. Vol. 82, № 7. P. 3334–3340.
155. Adler D. THEORY OF AMORPHOUS SEMICONDUCTORS. // Key Engineering Materials. 1987. Vol. 13–15. P. 11–18.
156. Adler D. Theory of amorphous semiconductors // Solar Cells. 1980. Vol. 2. P. 199–226.
157. Adler D, Schwartz B.B., Steele M.C. Chemistry and Physics of Covalent Amorphous Semiconductors // Physical Properties of Amorphous Materials. 1985. C. 5–103.
158. Yoffa E. J., Rodrigues A., Adler D. Electronic correlations in narrow-band solids // Physical Review B. 1979. Vol. 19, № 2. P. 1203–1212.
159. Street R. A. Luminescence in amorphous semiconductors // Adv Phys. 1976. Vol. 25, № 4. P. 397–453.
160. Cody G. D. et al. Disorder and the optical absorption edge of hydrogenated amorphous silicon // Le Journal de Physique Colloques. EDP Sciences, 1981. Vol. 42, № C4. P.301- 304.
161. O'Leary S. K. An analytical density of states and joint density of states analysis of amorphous semiconductors // J Appl Phys. 2004. Vol. 96, № 7. P. 3680–3686.
162. Kaes M., Salinga M. Impact of defect occupation on conduction in amorphous Ge₂Sb₂Te₅ // Sci Rep. 2016. P. 6.
163. Vorobyov Y. V., Ermachikhin A. V., Trusov E. P. Relationship between statistical shift of the Fermi level and activation energy of conductivity in phase-change materials // Journal of Physics: Conference Series. 2021. Vol. 1967, № 1. P. 012008.
164. Mott N. F., Davis E. A., Street R. A. States in the gap and recombination in amorphous semiconductors // Philosophical Magazine. 1975. Vol. 32, № 5. P. 961–996.
165. Трусов Е.П и др. Оценка положения уровней доноров и акцепторов в фазопеременных материалах системы GST // Современные технологии в науке

и образовании –СТНО-2024 [текст]: сб. тр. VII междунар. Науч.-техн. Форума в 10 т. Т2/под общ. ред. О.В. Миловзорова. – Рязань: Рязан. Гос. Радиотехн. ун-т. Рязань, 2025. Т. 2. С. 150–157.

Приложение А. Копии свидетельств о регистрации программ для ЭВМ

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО
о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020617905

Программа обработки данных для расчета энергии активации

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина» (RU)*

Автор: *Трусов Евгений Павлович (RU)*

Заявка № **2020616867**
Дата поступления **30 июня 2020 г.**
Дата государственной регистрации
в Реестре программ для ЭВМ **15 июля 2020 г.**

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

 **Г.П. Ивлиев**



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020618014

Программа измерения временных зависимостей энергии активации проводимости полупроводниковых материалов

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина» (RU)*

Авторы: *Воробьев Юрий Владимирович (RU), Ермачихин Александр Валерьевич (RU), Трусев Евгений Павлович (RU)*

Заявка № 2020616826

Дата поступления 30 июня 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 15 июля 2020 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



СВИДЕТЕЛЬСТВО

о государственной регистрации программы для ЭВМ

№ 2020618016

Программа вычисления температурной зависимости
энергии активации проводимости полупроводниковых
материалов

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования «Рязанский
государственный радиотехнический университет имени В.Ф.
Уткина» (RU)*

Авторы: *Воробьев Юрий Владимирович (RU), Ермачихин Александр
Валерьевич (RU), Трусов Евгений Павлович (RU)*

Заявка № 2020616829

Дата поступления 30 июня 2020 г.

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ 15 июля 2020 г.



Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

Приложение Б. Акты об использовании результатов диссертационной работы

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной
работе и инновациям



С.И. Гусев

«18/» 12 2025 г.

АКТ

об использовании материалов диссертационной работы младшего научного
сотрудника кафедры «Микро- и нанoeлектроника» ФГБОУ ВО «Рязанского
государственного радиотехнического университета им. В.Ф. Уткина»

Трусова Евгения Павловича на тему

«Стабильность электрофизических свойств тонких аморфных пленок
полупроводниковых соединений $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ »

в проведении НИР

Настоящим подтверждаем, что при проведении НИР № 3-19Г на кафедре «Микро- и нанoeлектроника» в рамках выполнения гранта РНФ № 19-73-00150 «Влияние структурно-релаксационных процессов в материале фазовой памяти $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на стабильность электрических свойств его аморфной фазы» на 2019-2021 годы использованы материалы кандидатской диссертации Трусова Е.П.

Полученные в диссертационной работе результаты были использованы при подготовке пунктов 2.1, 2.2.3, 2.2.4, 2.3, 3 промежуточного и пункта 1 итогового отчетов НИР.

Руководитель работы
к.ф.-м.н., н.с.

Ю.В. Воробьев

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной
работе и инновациям

С.И. Гусев

« 18 » 12 2025 г.

**АКТ**

об использовании материалов диссертационной работы младшего научного
сотрудника кафедры МНЭЛ ФГБОУ ВО «Рязанского государственного
радиотехнического университета им. В.Ф. Уткина»

Трусова Евгения Павловича на тему

«Стабильность электрофизических свойств тонких аморфных пленок
полупроводниковых соединений $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ »

в научной деятельности

Настоящим подтверждаем, что полученные в диссертационной работе результаты – разработанные методы исследования температурных зависимостей электрических параметров (энергия активации проводимости, удельное сопротивление, положение уровня Ферми относительно потолка валентной зоны) тонких аморфных пленок полупроводниковых соединений внедрены в работу лаборатории электрофизических исследований регионального центра зондовой микроскопии коллективного пользования при Рязанском государственном радиотехническом университете имени В.Ф. Уткина.

Директор РЦЗМкп
к.т.н., доц.

Н.В. Вишняков

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной
работе и инновациям

С.И. Гусев

«18» 12 2025 г.

**АКТ**

об использовании материалов диссертационной работы младшего научного
сотрудника кафедры МНЭЛ ФГБОУ ВО «Рязанского государственного
радиотехнического университета им. В.Ф. Уткина»

Трусова Евгения Павловича на тему

«Стабильность электрофизических свойств тонких аморфных пленок
полупроводниковых соединений $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ »

в проведении НИР

Настоящим подтверждаем, что при проведении НИР № 3-24Г на кафедре МНЭЛ в рамках выполнения гранта РНФ № 24-79-10137 «Электрическая фазовая память с улучшенными характеристиками надежности хранения информации и повышенной информационной емкостью» на 2024-2027 годы использованы материалы кандидатской диссертации Трусова Е.П.

Полученные в диссертационной работе результаты были использованы при подготовке пункта 3 промежуточного отчета по НИР.

Руководитель работы
к.ф.-м.н., доц.



А.В. Ермачихин