

На правах рукописи



Трусов Евгений Павлович

**Стабильность электрофизических свойств
тонких аморфных пленок полупроводниковых
соединений GeTe — Sb₂Te₃**

Специальность 1.3.11. Физика полупроводников

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Рязань 2026

Работа выполнена на кафедре «Микро- и наноэлектроника» в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования "Рязанский государственный радиотехнический университет имени В.Ф. Уткина".

Научный руководитель: **Литвинов Владимир Георгиевич**, доктор физико–математических наук, доцент, заведующий кафедрой «Микро- и наноэлектроника» ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина», г. Рязань.

Официальные оппоненты: **Колобов Александр Владимирович**, доктор физико–математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный педагогический университет им. А.И. Герцена», профессор кафедры физической электроники, г. Санкт-Петербург;

Штерн Юрий Исаакович, доктор технических наук, доцент, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «Московский институт электронной техники», профессор института перспективных материалов и технологий НИУ МИЭТ, г. Москва, г. Зеленоград.

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский университет «МЭИ», г. Москва

Защита состоится 16 июня 2026 г. в 11 часов 30 минут на заседании диссертационного совета 24.2.375.02 в ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина» по адресу: 390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГБОУ ВО «Рязанский государственный радиотехнический университет им. В.Ф. Уткина» по адресу <http://www.rsreu.ru>.

Автореферат разослан «___»_____ 2026 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
24.2.375.02, д.ф.-м.н., доцент



Литвинов Владимир Георгиевич

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 $\text{Ge}-\text{Ge}$ 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 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [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., Эллиотта 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 $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$.

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 $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$.

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 квазизотермической 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 °С и 100 °С 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 GeTe — Sb₂Te₃ 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 разрешенных зон в фазопеременных материалах по линии квазибинарного разреза GeTe — Sb₂Te₃ 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 GeTe — Sb₂Te₃ 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 GeTe — Sb₂Te₃ 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 GeTe — Sb₂Te₃, 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 фазопеременных тонкоплёночных материалах по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$.

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 публикацию в издании, входящем в базу данных Scopus, 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.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи исследования, выносимые на защиту научные положения, научная новизна, теоретическая и практическая значимость полученных результатов.

В первой главе представлен всесторонний литературный обзор электрофизических, оптических свойств и перспектив применения полупроводниковых фазопеременных материалов. Благодаря сочетанию электрофизических, оптических и термодинамических характеристик фазопеременных материалов системы GeTe–Sb₂Te₃ являются перспективными для применения в энергонезависимой памяти, нейроморфных вычислительных системах, фотонных устройствах и компонентах волоконной оптики.

Важной особенностью памяти с изменяемым фазовым состоянием является возможность аналогового программирования, что позволяет создавать промежуточные состояния сопротивления и реализовывать многоуровневую память, увеличивающую плотность записи.

Показано, что ключевой проблемой фазопеременных материалов является дрейф электрического сопротивления [5,6] — постепенное увеличение сопротивления аморфной фазы со временем, что особенно критично для многоуровневой памяти, поскольку приводит к перекрытию уровней сопротивления и ошибкам при считывании информации.

Температурная зависимость электрической проводимости в полупроводниковых соединениях описывается уравнением Аррениуса [5]:

$$\sigma(t, T) = \sigma_0(t, T) \exp\left(-\frac{E_A(t, T)}{k_B T}\right), \quad (1)$$

где σ — удельная электрическая проводимость материала в момент времени t , σ_0 — предэкспоненциальный множитель, E_A — энергия активации проводимости, k_B — постоянная Больцмана, T — текущая температура.

Энергия активации E_A традиционно считается равной половине ширины запрещённой зоны. Увеличение значения со временем напрямую связано с дрейфом электрического сопротивления. Показано, что в материалах из системы GeTe – Sb₂Te₃ дрейф сопротивления связан с изменением E_A и σ_0 .

Для исследования электрофизических свойств применяются методы температурного сканирования, изотермической выдержки и измерения коэффициента дрейфа электрического сопротивления при постоянной температуре. Основными электрофизическими параметрами являются энергия активации проводимости и предэкспоненциальный множитель в выражении для удельного сопротивления.

Материал, изложенный в главе, составляет основу последующих теоретических и экспериментальных исследований.

Вторая глава содержит описание экспериментальных образцов тонких полупроводниковых плёнок фазопеременных материалов пяти составов (GeTe)_{1-x}(Sb₂Te₃)_x (при значениях $x = 0, 1/3, 1/2, 2/3, 1$), а также описание экспериментальных и аналитических методов, используемых в работе. Образцы толщиной 130 нм были получены методом магнетронного распыления на кремниевых подложках с планарной геометрией электродов TiN/W и дальнейшим контролем состава, однородности, фазового состояния, толщины.

Исследования тонких плёнок проводились с использованием разработанного измерительно-аналитического комплекса, функционирующего

на основе программно-реализованного алгоритма. Комплекс позволяет регистрировать вольт-амперные характеристики в широком температурном диапазоне (7 – 500 К), в условиях высокого вакуума.

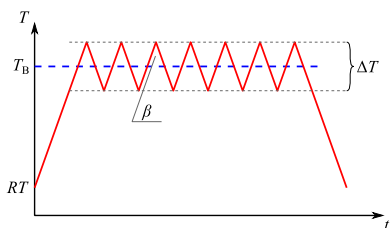


Рисунок 1 – Температурный профиль, обеспечивающий измерение параметров уравнения Аррениуса для электрической проводимости во время температурной выдержки

На первом этапе исследовалось влияние изменений энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя на удельное сопротивление аморфных фазопеременных материалов. Для этого были выбраны образцы состава $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Измерения выполнялись с использованием разработанной методики (рисунок 1). Особенностью данной методики является температурный профиль, представляющий сумму постоянной составляющей T_B , задающей температуру выдержки, и циклической

составляющей в виде комбинации линейного нагрева и линейного охлаждения, с фиксированной амплитудой ΔT , заданной скоростью β . Такой подход обеспечивает возможность исследования динамики изменения энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя в процессе температурной выдержки при минимальных отклонениях от изотермического режима. Для экспериментов были подобраны амплитуда изменения температуры 10 К и скорости нагрева 5 К/мин.

Второй этап заключался в исследовании влияния состава материала вдоль линии квазибинарного разреза $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ на изменение удельного сопротивления после высокотемпературной выдержки. Высокотемпературная выдержка использовалась как ускоренная альтернатива длительной выдержке при комнатной температуре. После изготовления образцы с составами GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , Sb_2Te_3 подвергались последовательно температурному сканированию в широком диапазоне, а также изотермической выдержке в вакууме при температурах 80 °С и 100 °С в течение двух часов. Погрешность поддержания температуры составляла доли градуса.

Для исследования изменений электрофизических свойств при комнатной температуре другой набор образцов с наиболее перспективными составами — $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 — между температурными сканированиями подвергался длительной выдержке в темноте более одного года.

Для температурного сканирования в широком температурном диапазоне, от -110 °С до 40 °С, скорость нагрева составляла 2 °С/мин.

Во всех экспериментах для дальнейшего расчета использовались данные, полученные во время цикла нагрева, из-за более точного контроля температуры образца. А также все измерения проводились в темноте для исключения фотоэлектрических эффектов.

В третьей главе представлены результаты комплексных исследований термостабильности и дрейфа электрического сопротивления тонких аморфных

пленок фазопеременных полупроводниковых материалов: GeTe, Ge₂Sb₂Te₅, GeSb₂Te₄, GeSb₄Te₇, Sb₂Te₃.

Апробирована методика измерения удельного сопротивления с использованием температурного профиля в виде комбинации линейного нагрева и охлаждения (рисунок 1) для материала Ge₂Sb₂Te₅. Рассчитаны временные зависимости E_A и σ_0 (рисунок 2) на основе экспериментальных значений электропроводности. Показано, что в течение 10-часового измерения удельного сопротивления по разработанной методике E_A возрастает, в то время как σ_0 достигает насыщения уже ко 2-му часу. Это свидетельствует о том, что основным физическим механизмом дрейфа сопротивления является изменение энергии активации проводимости. Также, с повышением температуры выдержки уменьшается относительное изменение энергии активации проводимости (рисунок 3).

Далее в работе приведены результаты измерений удельного сопротивления экспериментальных образцов тонких аморфных плёнок указанных составов в широком температурном диапазоне — как в исходном состоянии, так и после изотермических выдержек при 80 °C и 100 °C в течение двух часов.

Показано наличие дрейфа сопротивления в исследуемых материалах при комнатной температуре. Так, через 440 суток после нанесения пленки, хранившиеся в темноте при комнатной температуре, показали следующие изменения удельного сопротивления: Ge₂Sb₂Te₅ — увеличение в 2 раза, GeSb₂Te₄ на 40 %, GeSb₄Te₇ — незначительное изменение. Поэтому особое внимание было уделено обеспечению равенства для всех составов одинакового интервала времени между напылением плёнки и началом измерений.

Характер влияния температурной выдержки зависит от состава материала. Составы с преобладанием GeTe (GeTe, Ge₂Sb₂Te₅) после температурной выдержки при 80 °C и 100 °C в течение 2-х часов показали увеличение удельного сопротивления на 50 – 60 % и 30 – 40 % соответственно, что обусловлено эффектом дрейфа сопротивления. Составы с преобладанием Sb₂Te₃, напротив, продемонстрировали уменьшение величины удельного сопротивления: Sb₂Te₃ на 40 – 60 % и GeSb₄Te₇ на 5 – 60%. Для состава GeSb₂Te₄ выдержка при 80 °C

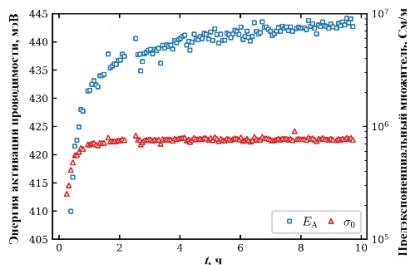


Рисунок 2 – Изменение E_A и σ_0 для Ge₂Sb₂Te₅ в процессе температурной выдержки при 100 °C

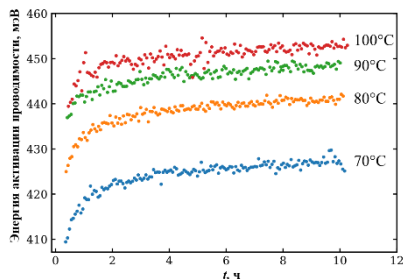


Рисунок 3 – Временные зависимости энергии активации проводимости Ge₂Sb₂Te₅ при изотермической выдержке

привела к росту сопротивления на 4 %, а при 100 °С — к снижению на 1 %. На рисунке 4 показано удельное сопротивление материалов 5 составов до и после температурных выдержек.

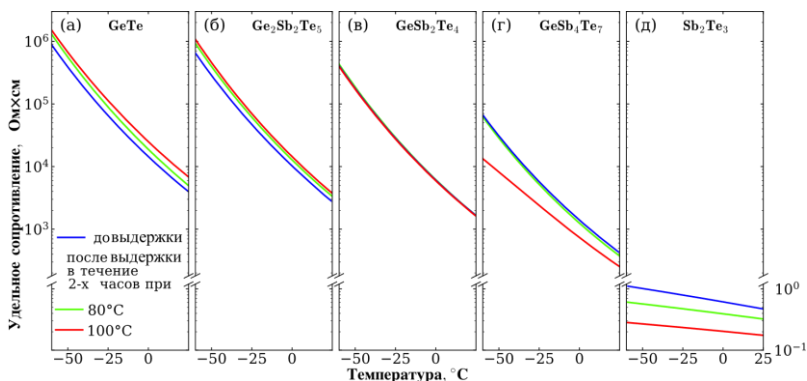


Рисунок 4 – Изменение удельного электрического сопротивления для материалов системы $(\text{GeTe})_{1-x}(\text{Sb}_2\text{Te}_3)_x$ до и после температурных выдержек

Высокая стабильность GeSb_2Te_4 обусловлена внутренней компенсацией: с одной стороны, дрейф увеличивает сопротивление, с другой — процессы кристаллизации и восстановления снижают его. Это делает состав перспективным для применения в рассматриваемых условиях.

Установлено, что температурная зависимость удельного сопротивления, измеренная в широком температурном диапазоне, отклоняется от линейности в координатах Аррениуса. Для анализа такой зависимости использовался метод Савицкого-Голея, основанный на локальной регрессии. На основе этого подхода рассчитаны локальные значения — энергии активации проводимости (E_A^*) и предэкспоненциальный множитель σ_0^* до и после температурных выдержек для всех исследуемых составов. Показано, что оба параметра E_A^* и σ_0^* возрастают с ростом температуры. Отклонение температурной зависимости от Аррениусовского характера указывает на температурно-зависимое положение E_F .

Показано, что энергия активации проводимости увеличивается, несмотря на сужение запрещённой зоны при нагреве. Для количественного описания этого эффекта предложена квадратичная зависимость положения уровня Ферми от температуры:

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

где γ_F и δ_F — параметры полинома 2-й степени.

В четвертой главе представлены результаты расчетов положения уровня Ферми для составов: GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7 , Sb_2Te_3 . Для его нахождения использовалась взаимосвязь эффективных дифференциальных параметров (E_A^* и σ_0^*):

$$E_A^* = E_F^0 - \frac{k_B^2}{4\delta_F} \left(\ln \sigma_{\text{мин}} - \frac{\gamma_F}{k_B} - \ln \sigma_0^* \right)^2, \quad (3)$$

где σ_{\min} – минимальная проводимость материала, k_B – постоянная Больцмана. Зависимость $E_A^* = f(\ln \sigma_0^*)$ имеет параболический характер (рисунок 5). При этом параметры данной параболы не зависят от температуры, что делает эту модельную функцию удобной для аппроксимации экспериментальных данных.

В работе приняты допущения относительно σ_{\min} : ограничения снизу и ограничения сверху. Для некристаллических полупроводников величина минимальной проводимости находится в диапазоне 100–600 См/см [7]. И с учетом этого в расчетах используются три значения для σ_{\min} : 100 См/см, 350 См/см, 600 См/см. Нахождение параметров аппроксимирующей параболы позволило определить параметры температурной зависимости уровня Ферми для исследуемых составов (рисунок 6).

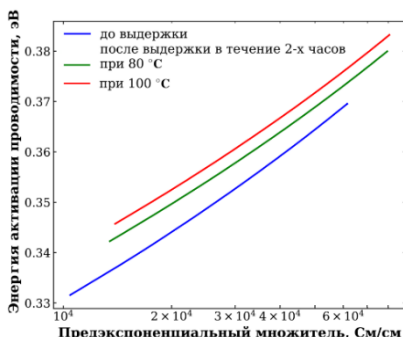


Рисунок 5 – Корреляция параметров σ_0^* и E_A^* для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

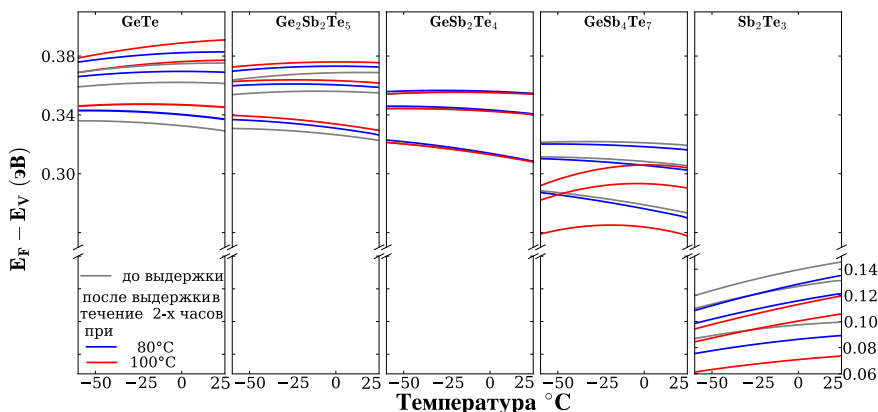


Рисунок 6 – Температурная зависимость уровня Ферми и ее изменение после температурных выдержек при 80 °C и 100 °C в материалах по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$

Отмечено, что изменения E_A , E_F , σ для температурной и временной выдержки коррелируют: увеличение E_A сопровождается уменьшением σ , что свидетельствует о едином физическом механизме дрейфа электрического сопротивления.

Анализ положения уровня Ферми в составах по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ до и после термических выдержек показал, что процесс дрейфа сопротивления можно охарактеризовать параллельным переносом зависимости $E_F(T)$ в сторону более высоких энергий, который проявляется в образцах богатых GeTe. В составах богатых Sb_2Te_3 преобладают процессы кристаллизации и восстановления структуры аморфной фазы [8], что

проявляется в смещении уровня Ферми в область низких энергий. Кроме того, изменилось поведение зависимости после выдержки при 100 °С материала GeSb_4Te_7 . Для GeSb_2Te_4 характерна высокая стабильность электрических свойств при рассмотренных температурных выдержках, обусловленная компенсацией противоположно направленных процессов.

Для уточнения термической стабильности в работе представлены две дополнительные высокотемпературные выдержки при 120 °С для GeSb_2Te_4 и $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, при 140 °С для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. У GeSb_2Te_4 при 120 °С наблюдалось не только снижение удельного сопротивления во всём температурном диапазоне, но и изменение формы кривой температурной зависимости, что указывает на начало процессов локальной упорядоченности в аморфной фазе. При такой же температурной выдержке $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ показал снижение всего на 1-2 % удельного сопротивления относительно выдержки при 100 °С. Температурная выдержка при 140 °С вызвала резкое падение удельного сопротивления на 3 порядка, что свидетельствует о полной кристаллизации материала. Таким образом, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ обладает более высокой температурой начала процесса кристаллизации по сравнению с GeSb_2Te_4 и GeSb_4Te_7 , что делает его предпочтительным для применения в устройствах, эксплуатируемых при повышенных температурах, но менее стабильным при низких.

Отмечено, что изменение величины $E_F - E_V$ для исследуемых материалов в выбранном температурном диапазоне не превышает 30 мэВ, а для GeSb_2Te_4 может составлять единицы мэВ, что указывает на эффективное закрепление уровня Ферми вследствие высокой плотности локализованных состояний в запрещённой зоне.

Важно, что аналогичные изменения E_A , E_F и σ наблюдаются как при высокотемпературной выдержке, так и при длительной выдержке в комнатной температуре. Это подтверждает, что дрейф электрического сопротивления является проявлением временного изменения аморфной структуры, которую можно описывать единым подходом как для термического, так и для временного старения.

В работе предложена методика определения энергетического положения глубоких донороподобных и акцептороподобных уровней в полупроводниковых фазопеременных тонкопленочных материалах по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ на основе модели плотности локализованных состояний [7], учитывающей хвосты разрешённых зон, гауссово распределение глубоких донорных и акцепторных уровней, а также экспериментальные данные по температурной зависимости электрической проводимости.

Для нахождения уровня Ферми использовались экспериментально измеренная температурная зависимость электрической проводимости $\sigma(T)$ и соотношение:

$$E_F - E_V = k_B T \ln \frac{\sigma_{\text{мин}}}{\sigma}. \quad (4)$$

С другой стороны, положение уровня Ферми определяется численным решением уравнения электронейтральности, включающего вклады свободных

носителей заряда, носителей, захваченных в хвосты зон, а также ионизированных глубоких дефектов:

$$p_0 - n_0 + p_t - n_t + q_d - q_a = 0, \quad (5)$$

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

Аппроксимация экспериментальной зависимости электрической проводимости для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с использованием разработанной модели температурной зависимости уровня Ферми проведена для набора значений минимальной проводимости $\sigma_{\text{мин}}$ представлена на рисунке 7.

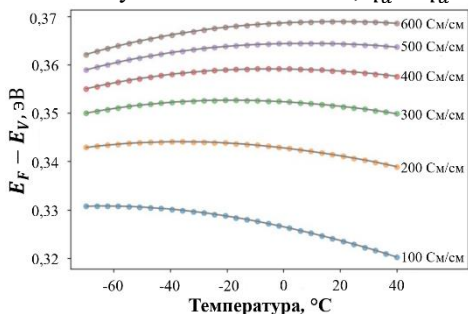


Рисунок 7 – Результаты аппроксимации экспериментальных данных моделью температурной зависимости уровня Ферми в $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

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

Расчёт проводится методами численного интегрирования с последующей аппроксимацией экспериментальных данных $\sigma(T)$ для трёх ключевых составов: GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и GeSb_2Te_4 . Для сокращения числа свободных параметров введены обоснованные физические допущения: равенство концентраций глубоких дефектов в зоне проводимости и валентной зоне, симметрия плотностей состояния на краю разрешенных зон, а также одинаковая концентрация донорных и акцепторных дефектов при условии компенсированного характера дефектообразования.

Установлено, что энергетическое положение донорных и акцепторных уровней слабо зависит от допущения для минимальной проводимости (рисунок 8, для материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$), в то время как плотность состояний на краях зон и концентрация глубоких дефектов существенно зависят от этого параметра.

Таким образом, на основе разработанной методики определены энергетические положения донорных и акцепторных уровней в аморфных материалах состава GeTe ($E_d - E_V = 0,24-0,25$ эВ, $E_a - E_V = 0,44-0,546$ эВ), $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ($E_d - E_V = 0,205-0,211$ эВ,

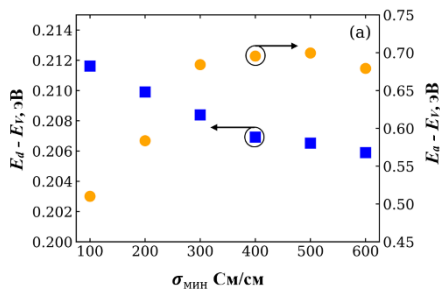


Рисунок 8 – Зависимость положения донорноподобного и акцепторноподобного уровней от минимальной проводимости для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

$E_a - E_V = 0,51-0,7$ эВ), GeSb_2Te_4 ($E_a - E_V = 0,212-0,22$ эВ, $E_a - E_V = 0,487-0,7$ эВ) непосредственно из данных о температурной зависимости электрической проводимости.

Заключение к работе содержит основные выводы по результатам теоретических и экспериментальных исследований и рекомендации по их практическому применению.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. 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 изменения энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя в дрейф удельного электрического сопротивления. Апробация методики проведена на тонких аморфных полупроводниковых пленках 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 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.

2. Установлено изменение характера влияния температурной выдержки при 80°C и 100°C длительностью 2 часа на величину удельного электрического сопротивления аморфного полупроводникового материала при движении по линии квазибинарного разреза $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$ от GeTe (рост сопротивления составил 50-60 %) к Sb_2Te_3 (падение сопротивления составило 40-60 %) с увеличения на уменьшение. Наиболее стабильные составы после изотермической выдержки при 80°C : для GeSb_2Te_4 увеличение сопротивления составило не более 4 %, для GeSb_4Te_7 наблюдалось снижение не более, чем на 5 %, и после выдержки при 100°C для GeSb_2Te_4 наблюдалось снижение не более, чем на 1 %.

3. Разработана математическая модель 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 учетом: нелинейности электрической проводимости в координатах Аррениуса, энергии активации проводимости и предэкспоненциального множителя.

4. Показано, что при изотермических выдержках при 80 и 100 °С аморфных тонких пленок вдоль квазибинарного разреза GeTe – Sb₂Te₃ уровень Ферми смещается вверх по энергии для GeTe на 6,5–9,0 мэВ, Ge₂Sb₂Te₅ на 6–8 мэВ, вниз по энергии для GeSb₄Te₇ на 1–11 мэВ, Sb₂Te₃ на 10–30 мэВ. Наиболее стабильное положение уровня Ферми наблюдалось для состава GeSb₂Te₄, изменение положения составило ±1 мэВ. В диапазоне температур -60 °С ÷ +25 °С смещение уровня Ферми не превышало 30 мэВ, что указывает на эффективное закрепление уровня Ферми в щели подвижности.

5. Разработана методика определения энергетического положения донороподобных и акцептороподобных глубоких уровней, концентрации глубоких дефектов и плотности состояний на краях разрешенных зон для фазопеременных материалов по линии квазибинарного разреза GeTe– Sb₂Te₃. Варьирование значениями минимальной проводимости не влияет на энергетические положения донорных E_d и акцепторных E_a уровней относительно потолка валентной зоны E_V : для GeTe $E_d - E_V = 0,24 \div 0,25$ эВ, $E_a - E_V = 0,440 \div 0,546$ эВ, для Ge₂Sb₂Te₅ $E_d - E_V = 0,205 \div 0,211$ эВ, $E_a - E_V = 0,51 \div 0,70$ эВ, для GeSb₂Te₄ $E_d - E_V = 0,212 \div 0,220$ эВ, $E_a - E_V = 0,49 \div 0,70$ эВ.

6. Для применения в условиях повышенных температур до 100 °С рекомендуется использовать состав GeSb₂Te₄, обеспечивающий минимальное относительное изменение удельного сопротивления (в пределах ±5 %). Состав GeSb₄Te₇ рекомендуется для эксплуатации при температурах до 80°С. При 120°С рекомендуется использовать Ge₂Sb₂Te₅, имеющий минимальное отклонение сопротивления по сравнению с другими исследуемыми материалами.

СПИСОК ЦИТИРУЕМЫХ 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
3. Kolobov A. V. et al. Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media // Nat Mater. Nature Publishing Group. 2004. Vol. 3, № 10. P. 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. Ioffe Institute Russian Academy of Sciences. 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. 1–12.
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. Mott N.F., Davis E.A. Book *Renews Electronic Processes in Non-crystalline Materials*. (Oxford. Clarendon Press, 1979).

8. 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.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- В журналах, входящих в международные реферативные базы данных и системы цитирования Web of Science и Scopus:

1. Compositional dependence of temperature-activated electrical conductivity and resistance drift in GeTe – Sb₂Te₃ system / **E Trusov**, Y Vorobyov, A Ermachikhin, L Al-Khadge, A Yakubov, D Terekhov, P Lazarenko, S Kozyukhin // *J Phys D Appl Phys*. 2025. Vol. 58, № 30. P. 305104.

2. Temperature activated conductivity of Ge₂Sb₂Te₅: Connection to the variation of Fermi level and implications on resistance drift / Y Vorobyov, A Ermachikhin, A Yakubov, **E Trusov**, M Fedyanina, P Lazarenko, S Kozyukhin // *J Phys D Appl Phys*. IOP Publishing Ltd. 2021. Vol. 54, № 31. P. 315302.

- входящее в базу данных Scopus:

1. Relationship between statistical shift of the Fermi level and activation energy of conductivity in phase-change materials / Vorobyov Y. V., Ermachikhin A. V., **Trusov E.P.** // *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing Ltd. 2021. Vol. 1967, № 1. P. 012008.

- В материалах международных и всероссийских конференций:

1. Resistance drift in GeTe-Sb₂Te₃ system / E.P. Trusov, Y.V. Vorobyov, A.V. Ermachikhin // *The Seventh Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials: Proceedings*. – Vladivostok, Dalnauka, 2025 P. 96–97.

2. Nonlinear resistance drift kinetics in Ge₂Sb₂Te₅ thin films / A.V. Ermachikhin, Y.V. Vorobyov, E.P. Trusov, V.G. Litvinov // *The Seventh Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials: Proceedings*. – Vladivostok, Dalnauka, 2025. P. 82–83.

3. Трусов Е.П. и др. Влияние отжига и естественного старения на электрические свойства фазопеременных материалов системы GeTe-Sb₂Te₃ / Е.П. Трусов, А.В. Ермачихин, Ю.В. Воробьев, В.Г. Литвинов // XIV Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники (AMS14)» Материалы XIV Международной конференции: сборник трудов. В 2 ч. Ч. 1. М.: МИЭТ. 2025. С. 75.

4. Оценка положения уровней доноров и акцепторов в фазопеременных материалах системы GST / Е.П. Трусов, Ю.В. Воробьев, А.В. Ермачихин, В.Г. Литвинов // *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., 2025. Т. 2. С. 150–170.

5. Показатель дрейфа сопротивления в фазопеременных материалах. / Е.П. Трусов, А.В. Ермачихин, Ю.В. Воробьев, В.Г. Литвинов // XXIX Всероссийская научно-техническая конференция «НИТ-2024», Рязань, 2024. С. 100–102.

6. Влияние отжига на электрофизические параметры аморфных пленок системы GeTe-Sb₂Te₃. / Е. П. Трусов, А. В. Ермачихин, В. Г. Литвинов // Сириус: Школа молодых ученых Российского форума “Микроэлектроника 2024,” 2024. С. 453.

7. Estimation of DoS distribution parameters of Ge₂Sb₂Te₅ from the temperature dependence of conductivity / A.V. Ermachikhin, Yu. V. Vorobyov, E.P. Trusov // Functional Chalcogenides; Physics, Technology and Applications (FunChaPTA-1). Международная конференция- Сборник тезисов. М.: МИЭТ, 2024. Москва, Зеленоград, 2024. С. 28–28.

8. Electrical characteristics of amorphous films of the Ge-Te-Sb₂Te₃ system in a wide temperature range / E.P. Trusov, Yu. V. Vorobyov, A.V. Ermachikhin, V.G. Litvinov // Functional Chalcogenides; Physics, Technology and Applications (FunChaPTA-1). Международная конференция- Сборник тезисов. М.: МИЭТ, 2024. Москва, Зеленоград, 2024. С. 85–85.

9. Исследование электрических характеристик аморфных пленок GST₂₂₅ / Е.П. Трусов, А.В. Ермачихин, Ю.В. Воробьев // 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.

10. Трусов Е.П. и др. Изменение сопротивления пленок GST различных составов в аморфной фазе / Е.П. Трусов, А.В. Ермачихин, Ю.В. Воробьев, П.И. Лазаренко, А.О. Якубов, Д.Ю. Терехов, В.Г. Литвинов // Аморфные и микрокристаллические полупроводники: Санкт-Петербург. - СПб.:ПОЛИТЕХ-ПРЕСС. 2023 С. 99–100.

11. Влияние изотермического отжига на температурную зависимость сопротивления Ge₂Sb₂Te₅ / Ю.В. Воробьев, А.О. Якубов, А.В. Ермачихин, Е.П. Трусов, П.И. Лазаренко, С.А. Козюхин // Аморфные и микрокристаллические полупроводники. Санкт-Петербург: Издательство Политехнического университета, 2021. С. 122–122.

12. Изменение параметров температурной зависимости удельного сопротивления Ge₂Sb₂Te₅ в процессе изотермического отжига / Е.П. Трусов, Ю.В. Воробьев, А.В. Ермачихин, А.О. Якубов // 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.

• Охранные документы:

1. Программа вычисления температурной зависимости энергии активации проводимости полупроводниковых материалов: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020618016. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 15 июля 2020 г. / Ю.В. Воробьев, А.В. Ермачихин, **Е.П. Трусов**.

2. Программа обработки данных для расчета энергии активации: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020617905. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 15 июля 2020 г. / **Е.П. Трусов**.

3. Программа измерения временных зависимостей энергии активации проводимости полупроводниковых материалов: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020618014. Зарегистрировано в Реестре программ для ЭВМ 15 июля 2020 г. / Ю.В. Воробьев, А.В. Ермачихин, **Е.П. Трусов**.

Т р у с о в Евгений Павлович

Стабильность электрофизических свойств тонких аморфных пленок полупроводниковых соединений GeTe – Sb₂Te₃

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать ____ . ____ . 2026. Формат бумаги 60x84 1/16.

Авт. Л.1. Тираж 100 экз.

Рязанский государственный радиотехнический университет.
390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.