

На правах рукописи



Митрофанов Кирилл Валентинович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И ВРЕМЕННЫХ
ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНОМ
СОЕДИНЕНИИ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$**

01.04.10 – Физика полупроводников

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико–математических наук

Рязань 2012

Работа выполнена в ФГБОУ ВПО "Рязанский государственный радиотехнический университет"

Научный руководитель: **Вихров Сергей Павлович,**
доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты: **Казанский Андрей Георгиевич,**
доктор физико-математических наук, профессор,
главный научный сотрудник ФГБОУ ВПО
"Московский государственный университет
имени М.В.Ломоносова"

Шерченков Алексей Анатольевич,
доктор технических наук, профессор, ФГБОУ
ВПО "Национальный исследовательский
университет "МИЭТ"

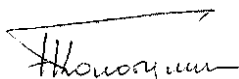
Ведущая организация: Учреждение Российской академии наук
Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова (г. Москва)

Защита диссертации состоится “ 24 ” апреля 2012 года в 11⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 212.211.03 в ФГБОУ ВПО "Рязанский государственный радиотехнический университет" по адресу: 390005, г. Рязань, ул. Гагарина, 59/1.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке университета.

Автореферат разослан “ ” марта 2012 года.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
д-р техн. наук, профессор



Колотилин Б.И.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность

В настоящее время одним из важных направлений развития электроники и нанoeлектроники является создание новых и улучшение параметров уже существующих элементов памяти. Наиболее перспективным направлением в данной области является улучшение характеристик оптической (CD-, DVD- и Blue-Ray-диски) и электрической памяти на основе изменения фазового состояния вещества (фазовая память). В качестве материала активной области данных устройств широко применяется халькогенидное полупроводниковое соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

Принцип работы элемента фазовой памяти на основе указанного вещества заключается в использовании различий в электрическом сопротивлении (или значениях оптических параметров) аморфного и кристаллического состояний материала, получаемых в результате фазовых переходов (процесс перезаписи), которые происходят при приложении внешнего оптического или электрического воздействия. Вид и параметры внешнего воздействия (мощность и длительность) влияют на время фазовых переходов и свойства активных областей материала (площадь, электрическое сопротивление), от чего зависят плотность записи и быстродействие элемента фазовой памяти. Преимущество оптической фазовой памяти по сравнению с другими типами – это высокое быстродействие (400 Мб/с), обусловленное высокой скоростью вращения оптического диска при малом времени перезаписи ячейки, а недостаток – низкая плотность записи (2,5 Гб/см²), ограничиваемая площадью лазерного луча. Преимуществами электрической фазовой памяти по сравнению с аналогами являются малая площадь элементарной ячейки (вплоть до 100 нм²) и высокое быстродействие (640 Мб/с), однако данный тип памяти имеет низкий показатель надежности при перезаписи.

Исследование физических процессов, протекающих в структурах на основе халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при фазовых переходах, позволяет расширить представления об особенностях работы элементов фазовой памяти в зависимости от параметров управляющих сигналов и выработать рекомендации по улучшению их характеристик.

Цель и задачи диссертационной работы

Цель работы – исследование физических процессов, сопровождающих фазовые переходы в структурах халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, для выработки рекомендаций, позволяющих увеличить быстродействие и плотность записи устройств оптической и электрической фазовой памяти.

Поставленная цель вызвала необходимость решения следующих задач.

1. Анализ принципов работы современных запоминающих устройств и фазовой памяти на основе халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

2. Установление взаимосвязи мощности электрических и оптических управляющих сигналов, приводящих к фазовым переходам в халькогенидном соединении $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, и конструктивных особенностей образцов.

3. Выявление факторов (мощность управляющих сигналов, наличие кислорода в приповерхностном слое активной области), влияющих на время фазовых переходов, определяющих быстродействие устройств оптической фазовой памяти на основе халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

4. Исследование влияния материала, формы и диаметра острия электрического зонда (кантилевера) на объем активной области фазового перехода, ограничивающий плотность записи устройств электрической памяти на основе халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

5. Разработка рекомендаций по повышению быстродействия и плотности записи устройств оптической и электрической фазовой памяти с использованием халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на основе полученных в работе теоретических и экспериментальных результатов.

На защиту выносятся следующие **положения и результаты**.

1. Разработана методика определения уровня мощности лазерного излучения, которая основана на расчете температуры материала в момент перехода халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ из аморфного состояния в кристаллическое, по спектрам комбинационного рассеяния света экспериментальных образцов.

2. Установлено, что основной причиной, влияющей на скорость фазового перехода, является наличие кислорода, приводящее к образованию в приповерхностном слое $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ связей Ge-O, которое вызывает изменение длины связей Ge-Ge и Ge-Te в кристаллической ячейке.

3. Применение защитной пленки из окиси кремния, предотвращающее проникновение кислорода, обеспечивает уменьшение времени перехода (с 65 до 7 нс) халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ из аморфного состояния в кристаллическое под действием лазерного излучения с длиной волны 650 нм при мощности 32 мВт.

4. Разработаны принципы построения устройства памяти, заключающиеся в совместном использовании халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и массива из 4096 зондов (кантилеверов), управляемых с помощью микроэлектромеханического элемента, что обеспечивает значительное (в 3 – 5 раз) повышение плотности записи (до 300 Гб/см²) и быстродействия (до 80 Гб/с).

Научная новизна работы состоит в следующем.

1. Предложен способ определения мощности лазерного излучения, приводящего к фазовым переходам в халькогенидных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ из аморфного состояния в кристаллическое с кубической структурой и из кристаллического с кубической структурой в кристаллическое с гексагональной структурой, основанный на обработке результатов исследования образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света.

2. Впервые экспериментально показано, что кислород, присутствующий на поверхности халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ взаимодействует с атомами Ge в приповерхностном слое, что приводит к изменению длины химических связей Ge-Te и Ge-Ge (искажению кристаллической ячейки).

3. Предложены математические соотношения, устанавливающие связь между интенсивностью комбинационного рассеяния света в пленках халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и их температурой, что позволяет выбрать необходимые параметры управляющих сигналов.

4. Установлено влияние материала и формы зонда на переход халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ из высокоомного состояния в низкоомное (от 210 Ом·м до 2,2 Ом·м), происходящий под действием электрических управляющих сигналов.

Практическая значимость работы

1. Полученная в работе зависимость мощности лазерного излучения, приводящего к фазовым переходам из аморфного состояния в кристаллическое с кубической структурой и из кристаллического с кубической структурой в кристаллическое с гексагональной структурой в халькогенидных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с нижним металлическим контактным слоем, от толщины халькогенидной пленки позволяет определять необходимую мощность управляющих сигналов в устройствах оптической фазовой памяти с учетом их конструктивных особенностей.

2. Применение пленки оксида кремния толщиной 270 нм в качестве защитного слоя пленки халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ обеспечивает достижение максимального уменьшения времени фазового перехода из аморфного состояния активной области в кристаллическое (с 65 нс до 7 нс), возникающего под действием лазерного излучения с длиной волны 650 нм и мощностью 32 мВт.

3. Разработанная модель тепловых процессов, протекающих в пленках халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при воздействии на них лазерного излучения, позволяет оптимизировать мощность управляющих сигналов в устройствах оптической фазовой памяти с учетом влияния теплопроводности материала нижнего контактного слоя и его толщины.

4. Использование параллельной работы зондов и уменьшение диаметра их острия в устройстве памяти на основе пленок халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и массива зондов, управляемых с помощью микроэлектромеханического элемента, приводят к увеличению плотности записи (до 300 Гб/см²) и быстродействия (до 80 Гб/с) устройства.

Достоверность результатов исследований обеспечивается использованием общепринятых физических законов; проведением экспериментальных исследований на сертифицированном научном оборудовании; близкими значениями результатов, полученных с применением независимых методов: атомно-силовой микроскопии, спектроскопии комбинацион-

ного рассеяния, спектроскопии анизотропного отражения; совпадением прогнозируемых и расчетных значений времени фазового перехода в исследуемых структурах.

Личный вклад автора

Результаты, выносимые на защиту и составляющие научную новизну диссертационной работы, получены автором лично на кафедре биомедицинской и полупроводниковой электроники РГРТУ, а также в ходе научно-исследовательских стажировок на факультете переподготовки Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), в лабораториях Физико-технического института им. Иоффе РАН, Российского государственного педагогического университета им. Герцена, в научно-исследовательском центре «AIST» (г. Тсукуба, Япония) и на синхротроне «Spring-8» (Япония).

Все исследования с применением методов атомно-силовой микроскопии, спектроскопии протяженной тонкой структуры рентгеновского поглощения и околопороговой тонкой структуры рентгеновского поглощения, рентгенофлуоресцентного анализа, разработка модели тепловых процессов, расчет значения температур фазовых переходов, длины химических связей и электрического сопротивления зондов проведены непосредственно автором настоящей работы.

Апробация работы

Основные результаты диссертационной работы докладывались и обсуждались на VI и VII международных конференциях «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (г. Санкт-Петербург, 2008, 2010), XIII международной научно-технической конференции студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (г. Москва, 2007), III международной конференции «Физика электронных материалов – ФИЭМ'08» (г. Калуга, 2008), I, II и III Всероссийских школах-семинарах студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Нanomатериалы», (г. Рязань, 2008, 2009, 2010), I и II Всероссийских школах-семинарах студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Нанотехнологии» (г. Москва, г. Калуга, 2008, 2009), 9-й школе молодых ученых «Физические проблемы наноэлектроники, нанотехнологий и микросистем» (Ульяновск, 2009), XI и XIII международных конференциях «Опто-, наноэлектроника, нанотехнологии и микросистемы» (г. Ульяновск, 2009, 2011), XII и XIV научных молодежных школах по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем» (г. Санкт-Петербург, 2009, 2011), Всероссийской конференции с элементами школы для молодежи «Актуальные проблемы развития нано-, микро- и оптоэлектроники» (г. Рязань, 2010), школе молодых ученых «Современные проблемы наноэлектроники, нанотехнологий, микро- и наносистем» (г. Ульяновск, 2010), Всероссийской школе-семинаре студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур» (г. Рязань, 2011).

Публикации

Основные научные результаты диссертации опубликованы в 23 научных работах, включая 4 статьи в журналах из списка ВАК, 1 статью в сборнике научных трудов РГРТУ, 18 тезисов докладов на российских и международных конференциях, и 6 отчетах НИР.

Внедрение результатов

Полученные экспериментальные результаты использованы при подготовке отчетов о НИР 9-06Г, 3-09Г, 6-09Г, 13-09Г, 15-11 и 26-09, а также в учебном процессе РГРТУ: в лекционных материалах курса «Физические принципы создания, анализа и применения наносистем» по направлению 210100 «Электроника и наноэлектроника».

Структура диссертации

Диссертация состоит из введения, четырех глав и заключения, содержит 183 страницы машинописного текста, включая 18 таблиц, 78 рисунков, 70 формул и список литературы из 128 наименований.

Содержание работы

Во введении обоснована актуальность темы исследования, обозначены цели и задачи диссертационной работы. Показаны ее научная новизна, практическая значимость и сформулированы основные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены основные типы энергонезависимых элементов памяти и принципы их работы, каждый из которых в настоящее время имеет свои недостатки, что требует их усовершенствования, а также применения новых принципов перезаписи и хранения информации. Показано, что элементы памяти на основе изменения фазового состояния вещества с использованием оптических или электрических управляющих сигналов по основным параметрам (времени хранения данных, плотности, скорости и числу циклов перезаписи) являются более перспективными по сравнению с аналогами.

В качестве материала активной области устройств фазовой памяти широкое применение нашло халькогенидное соединение $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Параметры ближнего порядка атомов данного соединения, наиболее характерным из которых является значение длины химической связи между атомами Ge и Te, а также Ge и Ge, обеспечивают малое время фазового перехода, низкое значение энергии, необходимой для его осуществления, и стабильность свойств аморфной структуры. Проблемы, возникающие при создании данного типа памяти, связаны с недостаточной изученностью фазовых переходов при процессах перезаписи. Это обуславливает необходимость поиска способов оптимизации тепловых процессов, принципов перезаписи информации и параметров материала активной области, лежащих в основе элементов памяти, для повышения надежности и стабильности их работы.

Во **второй главе** разработана модель тепловых процессов, протекающих в структурах на основе халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с различными конструктивными параметрами (толщина и материалы активных и дополнительных функциональных слоев, их расположение, технология получения) при их взаимодействии с лазерным излучением. Описаны исходные конструкции структур и их параметры, необходимые для моделирования. Структуры использовались также и в ходе экспериментальных исследований.

Мощность оптических управляющих сигналов, приводящих к фазовому переходу из аморфного состояния халькогенидной пленки в кристаллическое, зависит не только от температуры, которая соответствует фазовому переходу, но и от ее распределения в структуре, на которое влияют процессы передачи тепловой энергии в материале. Нагрев материала активной области ячейки при определенной мощности управляющего сигнала приводит к повышению температуры соседних ячеек до значения, соответствующего фазовому переходу. Это снижает плотность перезаписи и надежность работы устройства фазовой памяти. Учет указанных физических процессов произведен с помощью математического моделирования.

Рассмотрен процесс теплопередачи, который осуществляется неравномерно по толщине образца, так как в его составе имеется несколько слоев с различными параметрами. Согласно закону Бугера-Ламберта-Бера, при прохождении лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 514$ нм через слой халькогенидной пленки толщиной $h_{GST0} = 50$ нм его интенсивность уменьшается до $\sim 0,75$ % от первоначальной.

Получено соотношение, позволяющее определять мощность оптического излучения P_l , взаимодействие которого со структурой, включающей в себя халькогенидную пленку, приводит к повышению ее температуры от температуры окружающей среды T_0 до определенного значения T_{GST} :

$$P_l = \frac{\frac{3R\pi R_l^2 h_{GST0} \rho_{GST}}{M_{GST}} + \frac{\pi R_l^2 \lambda}{h_{GST} - h_{GST0}} t + \frac{2\pi \lambda (h_{GST} - h_{GST0}) t}{\ln \frac{R_l}{R_{GST}}}}{\left(1 - \left(\frac{n_{GST} - 1}{n_{GST} + 1}\right)^2\right) t} (T_{GST} - T_0), \quad (1)$$

где R_l – радиус лазерного пучка, h_{GST} – общая толщина халькогенидной пленки, t – время приложения воздействия, R – универсальная газовая постоянная, ρ_{GST} – плотность халькогенидной пленки, M_{GST} – молярная масса халькогенидной пленки, n_{GST} – показатель преломления халькогенидной пленки, R_{GST} – радиус круговой области халькогенидной пленки, в которую осуществляется теплоотвод.

В таблице 1 представлены полученные в результате расчета значения мощности лазерного излучения, соответствующие температурам фазовых переходов халькогенидной пленки из аморфного состояния в кристаллическое с кубической структурой (первый фазовый переход) и из кристалли-

ческого состояния с кубической структурой в кристаллическое с гексагональной структурой (второй фазовый переход).

Таблица 1 – Рассчитанные значения мощности лазерного излучения, необходимой для осуществления фазовых переходов

Толщина халькогенидной пленки, нм	Мощность лазерного излучения, соответствующая первому фазовому переходу, мВт	Мощность лазерного излучения, соответствующая второму фазовому переходу, мВт
50	5,09	7,35
100	2,04	2,94
200	0,68	0,98
450	0,26	0,37
500	0,23	0,33

Уменьшение мощности при увеличении толщины халькогенидной пленки объясняется высоким значением теплоотвода через металлический контакт. Для достижения меньшей мощности оптических управляющих сигналов его использовать не следует. Наличие указанного слоя, например, для формирования нагревателя «heater» – в устройствах электрической фазовой памяти – приводит к увеличению мощности управляющих сигналов. Для уменьшения этого негативного результата необходимо увеличить толщину материала активной области. В случае отсутствия металлического контактного слоя зависимость будет обратной.

Показано, что использование разработанной модели позволяет ограничить диапазон мощностей при конструировании устройства фазовой памяти с учетом толщины активной области.

В работе выявлено распределение температуры активной области,

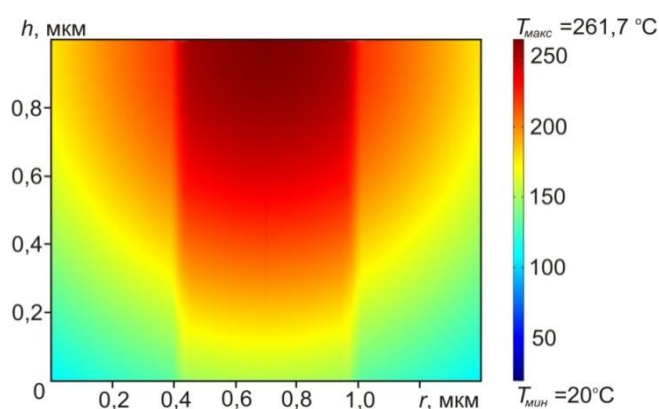


Рисунок 1 – Теоретически рассчитанное распределение температуры в образце на основе халькогенидной пленки, возникающее под действием лазерного излучения ($\lambda = 650$ нм) мощностью 10 мВт через 800 нс после начала воздействия (h – толщина образца)

меняющейся в зависимости от времени приложения сигнала и мощности оптического воздействия (рисунок 1). Решение необходимой системы дифференциальных уравнений с частными производными осуществлено с высокой точностью с применением метода конечных элементов при использовании специализированного программного обеспечения «Comsol Multiphysic». Наиболее высокая температура наблюдалась в области на поверхности образца (до 300÷500 нм), что соответствовало поло-

жению халькогенидной пленки. Отсутствие металлического нижнего контакта приводило к тому, что энергия рассеивалась медленнее, при этом распределение температуры с течением времени стремилось к полусферической симметрии. Построено распределение температуры в образце на

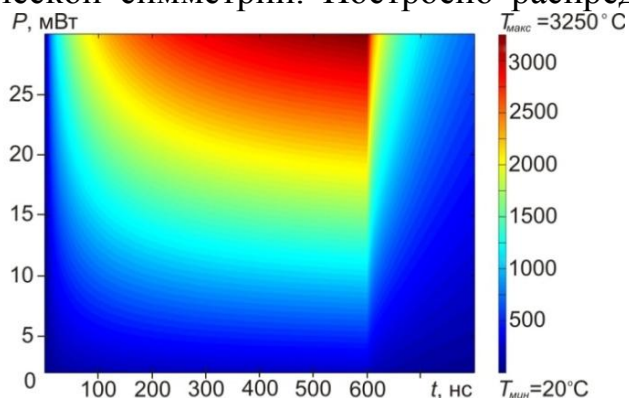


Рисунок 2 – Теоретически рассчитанное распределение температуры в образце при приложении оптического излучения ($\lambda = 650$ нм) в зависимости от мощности и времени приложения лазерного излучения

основе халькогенидной пленки при ее взаимодействии с оптическим излучением в зависимости от его мощности и времени приложения (рисунок 2).

Полученные распределения необходимо учитывать при конструировании элементов оптической памяти на основе изменения фазового состояния вещества.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию фазовых переходов, происходящих в халькогенидном соединении $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ под действи-

ем оптических управляющих сигналов.

Представлены исследования образцов тонких пленок (всего исследовано порядка 50 образцов) халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методами рентгенофлуоресцентного анализа, спектроскопии анизотропного отражения, растровой электронной микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеяния света с целью выявления качественного и количественного химического и фазового составов исследуемых пленок. Выявлено, что отклонения соотношения компонентов исследуемых образцов от исходного составляли менее 5 %. Определены начальный фазовый состав халькогенидных пленок и его изменение от аморфного к кристаллическому (после температурного отжига).

Исследования с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния света проводились с целью выявления фазового состава исследуемых образцов (как аморфных, так и кристаллических). Абсолютная температура T , выраженная из соотношения интенсивностей комбинационного рассеяния света при равных в рассматриваемом случае значениях сдвигов для пиков, соответствующих стоксовому и антистоксовому рассеянию, равна

$$T = \frac{\hbar\Omega}{k_B \ln\left(\frac{I_S}{I_{AS}}\right)}, \quad (2)$$

где I_S – интегральная интенсивность стоксового рассеяния, I_{AS} – интегральная интенсивность антистоксового рассеяния, $\hbar$ – приведенная постоянная Планка, Ω – частота фонона, k_B – постоянная Больцмана.

В результате на основе анализа полученных спектров, характер которых свидетельствовал о кристаллическом фазовом состоянии исследуемо-

го материала, определены следующие значения температур фазовых переходов: 152 °С для первого перехода (аморфная фаза – кристаллическая фаза с кубической структурой), 255 °С для второго перехода (кристаллическая фаза с кубической структурой – кристаллическая фаза с гексагональной структурой).

Температуры фазовых переходов ставились в соответствие мощности используемого лазерного излучения. Совокупность описанных действий представляет собой методику определения мощности управляющих оптических сигналов ($\lambda = 514$ нм), значения которой определены для экспериментальных образцов (таблица 2).

Таблица 2 – Значения температур фазовых переходов, определенные из анализа спектров комбинационного рассеяния, и соответствующие значения мощностей оптических управляющих сигналов

Толщина халькогенидной пленки, нм	50	100	200	450	500
Мощность лазера, соответствующего первому фазовому переходу, мВт	3,30	2,00	0,70	0,20	0,17
Температура первого фазового перехода, °С	186	174	163	155	152
Мощность лазера, соответствующего второму фазовому переходу, мВт	4,00	2,40	1,00	0,40	0,35
Температура второго фазового перехода, °С	215	220	238	222	255

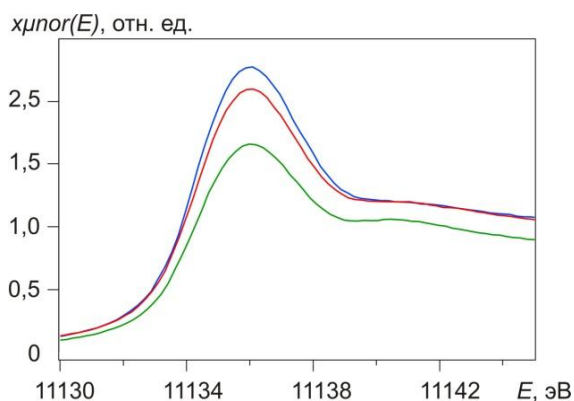


Рисунок 3 – Серия ОТСРП-спектров вблизи К-края поглощения Ge образцов с защитным слоем, полученным непосредственно после напыления халькогенидной пленки (синяя линия), с защитным слоем, полученным через 24 часа после напыления пленки (красная линия) и без защитного слоя (зеленая линия)

приводит к искажению его кристаллической ячейки, что подтверждено результатами СПТСРП (EXAFS). Это влияет на время фазового перехода, индуцированного воздействием лазерного излучения. Для выявления этого

В рамках диссертационной работы проведены исследования ближнего порядка атомов Ge в халькогенидном соединении $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с помощью метода околопороговой тонкой структуры рентгеновского поглощения – ОТСРП (XANES), которые позволили определить наличие оксидных связей в исследуемом соединении, образующихся при контакте образцов с воздушной средой при отсутствии защитного слоя (рисунок 3). Наличие пика, соответствующего значению энергии 11140,5 эВ, означает присутствие в соединении связей типа Ge-O и Te-O. Наличие связей кислорода с атомами соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

использован метод регистрации изменения уровня пропускания халькогенидной пленки при воздействии на нее с помощью лазерного излучения, который является показателем фазового состояния материала. Полученное распределение указанной величины (рисунок 4) содержит информацию о зависимости времени фазового перехода от приложенной мощности.

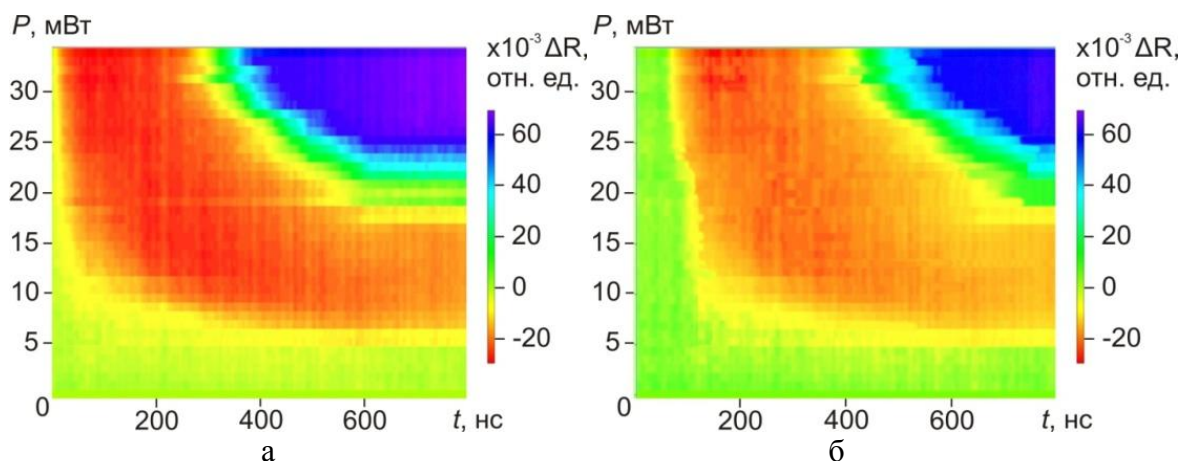


Рисунок 4 – Распределение отношения разности между уровнями мощности регистрирующего лазерного излучения до и после его прохождения через халькогенидную пленку к его начальному уровню (длина волны $\lambda_2=635$ нм) в зависимости от мощности и времени приложения оптических управляющих сигналов: а – в образце с защитным слоем; б – в образце без защитного слоя

Шкала цвета показывает относительное изменение уровня мощности регистрирующего лазерного излучения до и после его прохождения через халькогенидную пленку (ΔR); при этом за ноль принято значение ΔR , соответствующее аморфному состоянию (зеленая область). Красная область соответствует кристаллической фазе (происходит увеличение прозрачности пленки, $\Delta R < 0$), синяя – частичной абляции пленки (происходит уменьшение прозрачности пленки, $\Delta R > 0$). Между ними имеется промежуточная область, уровень пропускаемого излучения в которой близок к начальному, что соответствует переходному состоянию вещества (расплавление пленки) при изменении его плотности.

Показано, что минимальное время переключения для пленки, в которой не выявлено наличия кислородных связей, равное 7 нс, наблюдалось при мощности записывающего лазерного излучения 32 мВт ($\lambda_1=650$ нм). На основе полученного распределения также выделен диапазон мощностей (от 15 мВт до 20 мВт), при которых достигается время фазового перехода, близкое к минимальному, однако исключается разрушение пленки, независимо от увеличения времени прикладываемого воздействия.

При наличии в приповерхностном слое кислородных связей с атомами Ge и Te, время фазового перехода увеличилось на 58 нс, а также расширилась область диапазона времени, при котором халькогенидный материал находится в кристаллическом состоянии. Однако минимальное значе-

ние мощности управляющих оптических сигналов, приводящих к фазовому переходу, не изменилось и осталось равным ~ 12 мВт.

Четвертая глава посвящена исследованию эффекта переключения халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ из высокоомного состояния в низкоомное при приложении электрического воздействия. В ходе исследования выявлена зависимость напряжения, при котором происходило резкое увеличение тока, протекающего через образец, от толщины халькогенидной пленки, соответствующая следующему соотношению:

$$j = \mu \varepsilon_0 \frac{U^2}{d^3}, \quad (3)$$

где μ – подвижность носителей заряда, ε – относительная диэлектрическая проницаемость материала образца, ε_0 – электрическая постоянная, U – приложенное напряжение, d – толщина пленки.

Показано, что при разработке устройства памяти с активной областью на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ следует стремиться к уменьшению напряжения, так как при этом снижается мощность, при которой достигается плотность тока, приводящая к выделению тепла, достаточного для изменения электрического сопротивления материала. Однако значение толщины пленки следует выбирать большим или равным 100 нм ввиду того, что при меньшей толщине нарушаются сплошность пленки и ее однородность, что отрицательно сказывается на качестве электрического контакта.

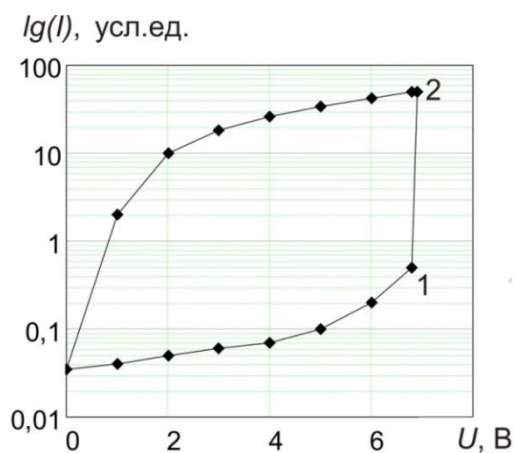


Рисунок 5 – Вольт-амперная характеристика образца на основе халькогенидной пленки, полученная при использовании вольфрамового зонда с радиусом острия 41 нм

Для достижения минимальных размеров активных областей необходимо использование халькогенидных пленок с малой толщиной, зондов с низкой теплопроводностью и меньшим углом при конусообразной вершине острия (ввиду влияния теплоотвода через зонд).

Представлены результаты анализа ВАХ исследуемых структур, имеющих вид, показанный на рисунке 5. До определенного значения напряжения величина тока, протекающего в структуре, составляет менее 1 нА, но при некотором значении напряжения (точка 1) происходит резкое увеличение тока от 0,5 нА до 50 нА (точка 2). Это соответствует

изменению электрического сопротивления структуры на 2 порядка. При дальнейшем снижении напряжения уменьшение тока соответствовало закону Ома. Изменение сопротивления активной области подтверждалось с помощью АСМ-сканирования в режиме отображения сопротивления растекания (рисунок 6).

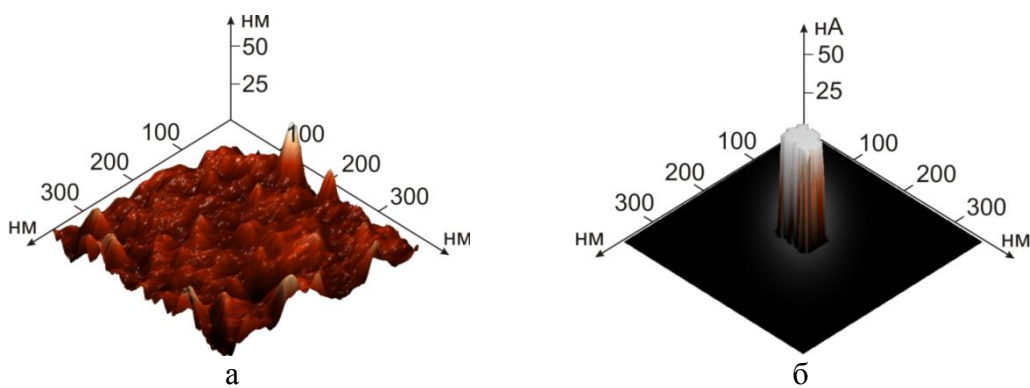


Рисунок 6 – Результаты АСМ-сканирования халькогенидной пленки в режиме отображения сопротивления растекания после приложения напряжения $U=6,8$ В при радиусе активной области, равном 41 нм: а – топология поверхности, включающей активную область; б – отображение распределения тока, протекающего в структуре

Запись информации предложенного элемента памяти осуществляется в материале активной области (пленка $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$), к которому с помощью зонда прикладывается электрическое поле. Это приводит к протеканию электрического тока, вызывающего процесс переключения. Логические ноль и единица соответствуют высокоомному и низкоомному состоянию пленки. Зонды образуют массив из 4096 штук (по аналогии с «многоножкой» от Intel).

Увеличение плотности записи (до ~ 300 Гб/см²) достигается путем уменьшения площади острия зондов. Одновременная работа всех зондов массива, а также уменьшение времени переключения до значения времени обработки сигнала (~ 50 нс) увеличивает скорость работы устройства до ~ 80 Гб/с. По указанным параметрам предлагаемый элемент памяти превосходит современные аналоги.

Основные результаты и выводы

1. Показана перспективность устройств электрической и оптической памяти на основе изменения фазового состояния вещества с использованием халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в качестве материала активной области.

2. Разработана модель тепловых процессов в структурах на основе халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ при воздействии лазерного излучения, в которой учитываются свойства материалов слоев и их толщина. С помощью модели и математических соотношений, лежащих в ее основе, рассчитана мощность управляющих оптических сигналов, приводящих к нагреву халькогенидного материала до температуры фазового перехода.

3. Для решения системы дифференциальных уравнений с частными производными, лежащей в основе предложенной модели, применен метод конечных элементов, что позволило рассчитать время (10 нс), в течение которого структура на основе халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ под действием лазерного излучения нагревается до температуры, соответствующей фазовому переходу.

4. Предложен метод определения мощности лазерного излучения, приводящего к фазовым переходам в халькогенидных пленках $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, который основан на обработке результатов экспериментального исследования образцов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света, позволяющей определять температуру материала в момент приложения воздействия лазерного излучения. Метод является неразрушающим и позволяет учитывать конструктивные особенности используемых структур: наличие дополнительных функциональных слоев, их толщину и расположение, а также толщину халькогенидной пленки.

5. Выявлено, что в приповерхностном слое исследуемых халькогенидных пленок, не имеющих защитного слоя, происходит окисление компонентов материала, которое влияет на ближний порядок в расположении атомов материала (с помощью метода околопороговой тонкой структуры рентгеновского поглощения показано наличие связей Ge-O в приповерхностном слое халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) и на особенности протекания в нем фазовых переходов, происходящих под действием лазерного излучения.

6. Экспериментально выявлен рост времени фазового перехода для окисленных пленок на 58 ± 1 нс, что отрицательно сказывается на быстродействии устройств фазовой памяти, для увеличения которой требуется не допускать окисления компонентов материала активной области.

7. С помощью метода регистрации изменения уровня пропускания халькогенидной пленки при воздействии на нее лазерного излучения, что является показателем фазового состояния материала, установлено: применение пленки оксида кремния толщиной 270 нм в качестве защитного слоя халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ позволяет уменьшить время фазового перехода из аморфного состояния активной области в кристаллическое (до 7 нс), возникающего под действием лазерного излучения с длиной волны 650 нм и мощностью 32 мВт.

8. На основании измерений ВАХ халькогенидных структур показано, что наименьшее значение толщины, при котором получены воспроизводимые результаты изменения электрического сопротивления, равно 100 нм. Это связано с тем, что при меньших значениях толщины поверхность пленки имеет островковую структуру.

9. Выявлено решающее влияние материала зонда, используемого для переключения структуры на основе халькогенидного материала из высокоомного состояния в низкоомное (от 210 Ом·м до 2,2 Ом·м), на теплоотвод, который уменьшается при использовании зондов с низкой теплопроводностью материала и малыми значениями угла при конусообразном острие. В ходе работы использованы вольфрамовые зонды с теплопроводностью 173 Вт/(м·К) и конусообразной формой острия с углом при вершине $2,8^\circ$.

10. На основе проведенных теоретических и экспериментальных исследований предложена конструкция элемента памяти с использованием ак-

тивной области на основе халькогенидного соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ и массива из 4096 зондов, управляемых с помощью микроэлектромеханического элемента, позволяющая достигнуть плотности записи $\sim 300 \text{ Гб/см}^2$ и быстродействия $\sim 80 \text{ Гб/с}$.

Список основных публикаций

Работы, опубликованные в научных журналах, входящих в перечень ВАК РФ:

1. Уточкин И.Г. Методика исследования плотности локализованных электрически активных состояний в тонких пленках неупорядоченных полупроводников с помощью атомно-силовой микроскопии / И.Г. Уточкин, С.П. Вихров, К.В. Митрофанов и др. // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2006. Вып. 19. Рязань. С. 130 – 133.

2. Авачев А.П. Исследование структурных и электрофизических характеристик пленок $\alpha\text{-Si:H}$ с помощью атомно-силового микроскопа / Вихров С.П., Митрофанов К.В. и др. // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2008. № 25. С. 66 – 71.

3. Авачев А.П. Особенности температурных зависимостей электрических характеристик структур $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, измеренных с использованием методов атомно-силовой микроскопии / А.П. Авачев, Н.С. Климов, К.В. Митрофанов и др. // Вестник Рязанского государственного радиотехнического университета. 2010. № 31. С. 64 – 68.

4. Авачев А.П. Фазовые переходы в тонких пленках халькогенидов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ по данным комбинационного рассеяния света / А.П. Авачев, С.П. Вихров, К.В. Митрофанов и др. // Физика и техника полупроводников. 2012. Т. 46. № 5. С. 609 – 612.

Работа, опубликованная в сборнике научных трудов РГРТУ:

5. Авачев А.П., Вишняков Н.В., Вихров С.П., Митрофанов К.В. Влияние температуры подложки на ВАХ структур $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, измеренных с помощью методов АСМ // Межвузовский сборник научных трудов. Физика полупроводников. Микроэлектроника. Радиоэлектронные устройства. 2008. С. 1 – 4.

Работы, опубликованные в сборниках научных трудов международных и всероссийских конференций:

6. Уточкин И.Г. Измерение поверхностного и объемного зарядов в микро- и наноразмерных структурах на неупорядоченных полупроводниках / И.Г. Уточкин, С.П. Вихров, К.В. Митрофанов и др. // Сб. трудов V международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Санкт-Петербург. 2006. С. 233 – 234.

7. Рыбин Н.Б. Определение поверхностного заряда в пленках аморфного гидрированного кремния методом зонда Кельвина / Н.Б. Рыбин, К.О. Аношкин, К.В. Митрофанов и др. // Тезисы докладов: XIII Междунар. науч.-техн. конф. студентов и аспирантов. Москва. 2007. Т.3. С. 56 – 58.

8. Avacheva T.G., Vikhrov S.P., Nikolaev A.I., Mitrofanov K.V. Research of a-Si:H films structure depending on technological modes of precipitation // Сб. трудов III международной конференции «Физика электронных материалов – ФИЭМ'08». Калуга. 2008. С. 38 – 40.

9. Авачева Т.Г. Определение степени упорядочения структуры поверхности материалов микро- и нанoeлектроники / Т.Г. Авачева, Н.В. Бодягин, К.В. Митрофанов и др. // Сб. трудов VI Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Санкт-Петербург. 2008. С. 14 – 15.

10. Авачева Т.Г. Исследование структурных особенностей пленок a-Si:H в зависимости от технологических режимов осаждения / Т.Г. Авачева, С.П. Вихров, К.В. Митрофанов и др. // Сб. трудов VI Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Санкт-Петербург. 2008. С. 32 – 33.

11. Авачев А.П., Митрофанов К.В. Применение наноматериалов в нанoeлектронике // Труды I Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы». Рязань. 2008. С. 16 – 17.

12. Митрофанов К.В. Проблема использования методов атомно-силовой микроскопии для создания структурно-фазовых переходов на основе пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников // Труды I Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы». Рязань. 2008. С. 69 – 71.

13. Митрофанов К.В. Использование методов атомно-силовой микроскопии для создания структурно-фазовых переходов на основе пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников // Сб. трудов I Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноинженерия». Москва – Калуга. 2008. С. 63 – 65.

14. Авачев А.П., Вишняков Н.В., Вихров С.П., Митрофанов К.В. ВАХ структур $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, измеренные с помощью методов АСМ // Труды XI международной конференции «Опто-, нанoeлектротехника, нанотехнологии и микросистемы» и 9-й школы молодых ученых «Физические проблемы нанoeлектроники, нанотехнологий и микросистем». Ульяновск. 2009. С. 199 – 201.

15. Авачев А.П., Митрофанов К.В. Влияние температуры на ВАХ структур $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, измеренных с помощью методов АСМ // Тезисы докладов: XII научная молодежная школа по твердотельной электронике «Физика и технология микро- и наносистем». Санкт-Петербург. 2009. С. 24 – 25.

16. Авачев А.П., Климов Н.С., Митрофанов К.В. Измерение электрических характеристик структур $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с помощью методов АСМ // Сб. трудов II Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и моло-

дых ученых по направлению «Наноинженерия». Калуга – Москва. 2009. С. 229 – 232.

17. Митрофанов К.В. Метод фазовой модификации халькогенидных стеклообразных полупроводников для создания наноструктурированного элемента памяти // Тезисы докладов Всероссийской конференции с элементами школы для молодежи «Актуальные проблемы развития нано-, микро- и оптоэлектроники». Рязань. 2010. С. 162 – 166.

18. Митрофанов К.В. Создание наноразмерных элементов памяти на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников // Труды III Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Наноматериалы». Рязань. 2010. С. 124 – 127.

19. Авачев А.П., Вихров С.П., Митрофанов К.В., Теруков Е.И. Исследование структурно-фазовых изменений в тонких пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ методом спектроскопии анизотропного отражения // Труды школы молодых ученых «Современные проблемы нанoeлектроники, нанотехнологий, микро- и наносистем». Ульяновск. 2010. С. 3 – 5.

20. Вихров С.П. Структурно-фазовая модификация тонких пленок халькогенидных стеклообразных полупроводников для создания устройств энергонезависимой фазовой памяти / С.П. Вихров, Н.В. Вишняков, К.В. Митрофанов и др. // Сб. трудов VII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», Санкт-Петербург. 2010. С. 65 – 66.

21. Авачев А.П., Вихров С.П., Митрофанов К.В. Потенциальные барьеры и квазиомические контакты металл–нелигированный неупорядоченный полупроводник // Сб. трудов VII Международной конференции «Аморфные и микрокристаллические полупроводники». Санкт-Петербург. 2010. С. 268 – 269.

22. Митрофанов К.В. Исследование локальной структуры тонких пленок халькогенидных структур на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ // Труды Всероссийской школы-семинара студентов, аспирантов и молодых ученых по направлению «Диагностика наноматериалов и наноструктур». Рязань. 2011. Т. III. С. 102 – 105.

23. Авачев А.П. Исследование топологических и электрических параметров пленок GST225, полученных при разных технологических режимах методами зондовой микроскопии / А.П. Авачев, Ю.В. Воробьев, К.В. Митрофанов и др. // Труды XIII международной конференции «Опто-, наноэлектротехника, нанотехнологии и микросистемы». Ульяновск. 2011. С. 137 – 138.

Митрофанов Кирилл Валентинович

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ И ВРЕМЕННЫХ
ПАРАМЕТРОВ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ХАЛЬКОГЕНИДНОМ
СОЕДИНЕНИИ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Подписано в печать 20.03.2012 Формат бумаги 60×84 1/16.

Бумага офсетная. Печать трафаретная. Усл. печ. л. 1,0.

Тираж 100 экз.

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