

УДК 004.08; 537.363

В. К. Кириленко, В. М. Мар'ян, М. О. Дуркот, В. М. Рубіш
Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв
інформації Інституту проблем реєстрації інформації НАН України
вул. Замкові сходи, 4, 88000 Ужгород, Україна

Дослідження аморфних халькогенідних матеріалів елементів пам'яті на основі фазових переходів

Розроблено стенд, який дозволяє одночасно вимірювати температурні залежності електричного опору (R) та оптичного пропускання (θ) плівок у ділянці температур 300–560 К. Досліджено температурні залежності R та θ аморфних плівок системи сурма-селен. Показано, що їхня кристалізація супроводжується різким зменшенням цих параметрів. Температурний інтервал переходу плівок з аморфного стану в кристалічний залежить від складу плівок, матеріалу контактів та умов термообробки.

Ключові слова: аморфні плівки, фазові переходи, елементи пам'яті.

Вступ

За останнє десятиліття пильний інтерес викликають роботи зі створення пристроїв енергонезалежної фазової пам'яті (Phase Change Memory або РСМ), що працюють за принципом зворотного фазового переходу «аморфний \leftrightarrow кристалічний» стан. Дослідження показали, що потенційно придатними для виготовлення таких пристроїв є халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) [1–9].

Запис інформації базується на формуванні за допомогою електричного імпульсу або імпульсу світла в нанорозмірному шарі халькогенідного матеріалу ділянок (кристалічних/аморфних) з відмінними структурою і, відповідно, оптичними та електрофізичними параметрами.

Слід відзначити, що до матеріалів елементів пам'яті з фазовими переходами висуваються суперечливі вимоги: з одного боку, для здійснення процесу формування необхідно обирати ХСН з підвищеною кристалізаційною стійкістю, який не руйнується в процесі формування робочої ділянки комірки пам'яті; з іншого боку — для створення елементів пам'яті зі стабільними параметрами необхідний матеріал з низькою кристалізаційною стійкістю [10]. Крім того, дуже важливими параметрами матеріалу є швидкість фазового переходу та його стабільність. У зв'язку з цим пошуку нових й оптимізації відомих складів ХСН для елементів пам'яті приді-

© В. К. Кириленко, В. М. Мар'ян, М. О. Дуркот, В. М. Рубіш

ляється значна увага. Як показали дослідження [2, 11–15], перспективними для виготовлення елементів пам'яті з фазовими переходами є аморфні плівки системи сурма-селен.

Для вивчення кінетики кристалізації ХСН найбільш часто використовується термічний аналіз, зокрема метод диференціальної скануючої калориметрії, який дає досить вичерпну інформацію про теплові ефекти, що проходять у цих матеріалах при нагріванні [3–5, 8, 9, 16]. Одним із методів, який дозволяє вивчати кристалізаційні процеси в аморфних плівках та визначати їхні кінетичні параметри, є оптичний метод [17, 18], заснований на реєстрації зміни оптичного пропускання θ при дії зовнішніх чинників, зокрема температури. Значними інформативними можливостями у цьому плані володіє і резистивний метод [3, 4, 6, 12, 13], заснований на зміні електричного опору R комірки з ХСН при нагріванні. Останні два методи дозволяють одержувати дані про температуру фазового переходу з аморфного стану в кристалічний, величину температурного інтервалу та швидкість переходу, значення опору і пропускання в різних фазових станах. Однак, значення цих параметрів для одних і тих же матеріалів, визначених окремо оптичним і резистивним методами, іноді суттєво відрізняються. Ці відмінності можуть бути зумовлені відмінностями в структурі вихідних аморфних плівок, конструкції нагрівних елементів, швидкостях нагрівання. Зменшити вплив останніх двох чинників на результати досліджень характеристик фазового переходу можна за умови одночасного вимірювання залежностей $R(T)$ та $\theta(T)$.

У даній роботі наведено результати досліджень температурних залежностей електричного опору та оптичного пропускання аморфних плівок системи Sb-Se.

Експериментальна частина

Для дослідження температурних залежностей електричного опору та оптичного пропускання тонких халькогенідних плівок, перспективних для виготовлення оптичних дисків і комірок пам'яті з реверсивною зміною фаз «полікристал-скло», розроблено стенд, який дозволяє на одному зразку одночасно вимірювати ці параметри в діапазоні температур від кімнатної до 560 К.

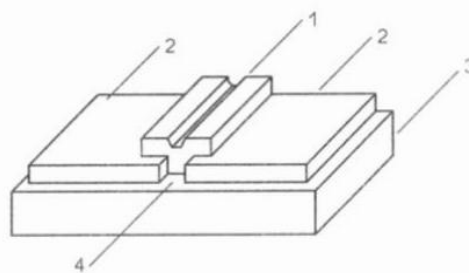


Рис. 1. Конструкція планарного зразка:
1 — плівка досліджуваного матеріалу;
2 — напівпрозора плівка хрому;
3 — скляна підкладка;
4 — розрив у хромовій плівці

Конструкції зразка та вимірювального блоку для досліджень залежностей $R(T)$ і $\theta(T)$ наведені на рис. 1 і 2. На скляну пластинку 3 наноситься напівпрозора металічна плівка (хром) 2 товщиною 200 нм, на якій шляхом скрайбування одержується розрив 4 шириною 5 мкм. На область розриву, термічним випаровуванням з ефузійної комірки халькогенідного сплаву відповідного складу, через маску наноситься смужка досліджуваного матеріалу 1.

Зразок встановлюється на столик 14 тримача (рис. 2) таким чином, щоб смужка досліджуваного матеріалу повністю пере-

крила вікно 15. Канал вимірювання електричного опору приєднаний до зразка за

допомогою виводів 12 і 13, які представляють собою позолочені провідники, на нижній торець яких нанесена краплина індій-галієвої пасти. Це забезпечує надійний контакт з плівкою хрому 2 (рис. 1) на зразку.

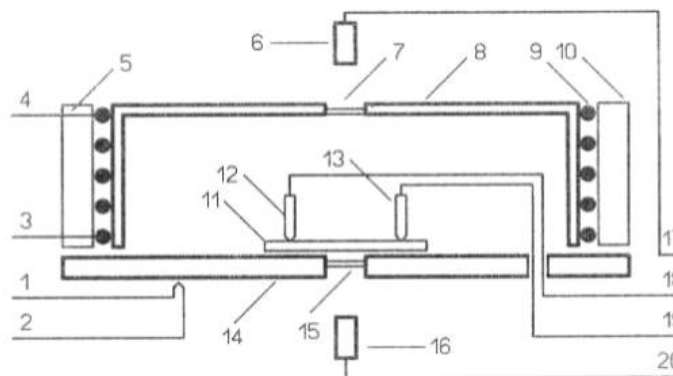


Рис. 2. Конструкція вимірювального блоку: 1, 2 — виводи термопар для контролю температури зразка; 3, 4 — виводи резистивного нагрівача; 5, 10 — теплоізоляція; 6 — приймач оптичного випромінювання; 7, 15 — оптичні вікна; 8 — теплопровідний корпус нагрівача; 9 — обмотка нагрівача; 11 — зразок; 12, 13 — виводи від зразка для вимірювання електричного опору; 14 — теплопровідний столик нагрівача; 16 — джерело оптичного випромінювання; 17 — вихід до каналу вимірювання оптичного пропускання; 18, 19 — виходи до каналу вимірювання електричного опору; 20 — вхід живлення оптичного випромінювача

Канал вимірювання електричного опору дозволяє впевнено вимірювати надмалі струми (0,1–0,2 нА), що необхідно при роботі з високоомними зразками ($>10^8$ Ом), використовуючи низьку вимірювальну напругу (<20 мВ).

Канал вимірювання оптичного пропускання працює у ближньому ІЧ-діапазоні (880 нм). Джерелом випромінювання служить світлодіод. Його випромінювання проходить через вікно 15, досліджуваний зразок 11, вікно 7 і потрапляє на фотодіод 6 (рис. 2). Отвори у корпусі тримача зразків, в які вставлені вікна 15 і 7, виконують функцію діафрагм. Ширина плівки досліджуваного матеріалу 1 (рис. 2) вибирається дещо більшою за діаметр променя. Плівка хрому 2 (рис. 1) має товщину не більше 200 нм і у даному випадку є нейтральним світлофільтром.

Необхідна для вимірювання температурна розгортка здійснюється за допомогою спеціального вузла, який дозволяє підвищувати або знижувати температуру столика 14 (рис. 2) тримача зразка зі швидкістю від 0,2 К/хв. до 10 К/хв. Передбачена можливість оперативної зміни характеру температурної розгортки (зростання-зниження) та перехід у режим стабілізації у будь-який момент часу. Важливо зазначити, що внаслідок теплової інерції тримача зразка, неможливо реалізувати малі швидкості зниження температури (наприклад 0,2 К/хв.), коли температура нагрівача перевищує 330 К. Точність вимірювання температури складає $\pm 0,5$ К.

Результати та їхнє обговорення

На рис. 3–6 наведені температурні залежності електричного опору та оптичного пропускання, зняті при швидкості нагрівання $q = 2,2$ К/хв. свіжоприготованих (рис. 3 і 4), зістареного в нормальних умовах протягом 15 діб (рис. 5) і відпа-

леного протягом 25 год. при $T = 393$ К (рис. 6) зразків «шар Cr – плівка $Sb_{50}Se_{50}$ » (рис. 3) та «шар Cr – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » (рис. 4–6).

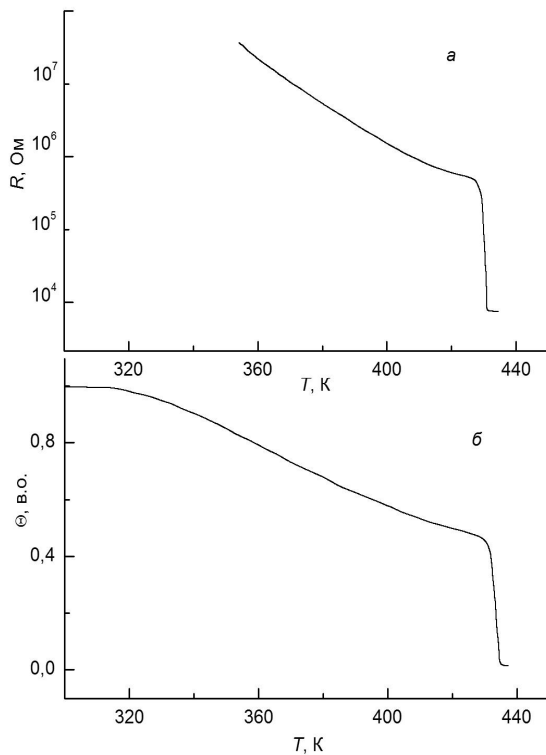


Рис. 3. Температурні залежності R (а) та θ (б) свіжоприготованого зразка «шар Cr – плівка $Sb_{50}Se_{50}$ »

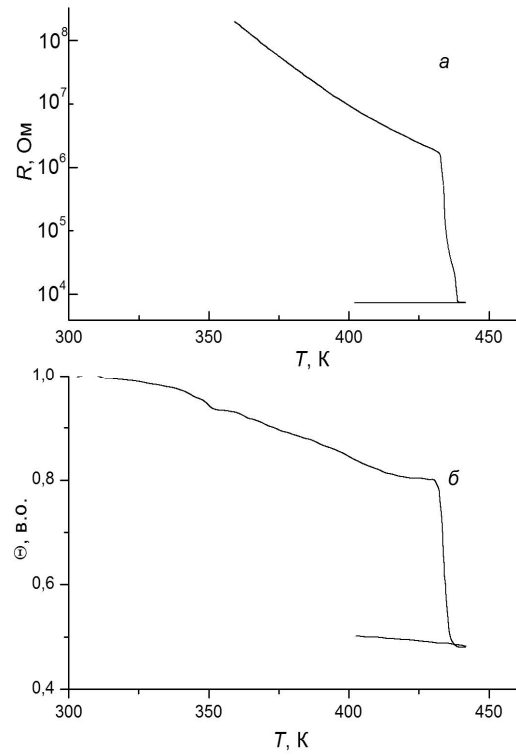


Рис. 4. Температурні залежності R (а) та θ (б) свіжоприготованого зразка «шар Cr – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ »

Видно, що кристалізація плівок супроводжується різким зменшенням R та θ . Температурний інтервал ΔT переходу з аморфного стану в кристалічний складає 3–8 К. З ростом швидкості нагрівання цей інтервал зсувається в ділянку вищих температур. Наприклад, для плівки $Sb_{65}Se_{35}$ при зростанні q з 0,9 до 8,8 К/хв. температура початку фазового переходу змінюється від 424 К до 436 К. В аморфному стані досліджувані зразки мають дуже великий опір (10^{10} – 10^{12} Ом). В кристалічному стані він складає менше 10^4 Ом.

Як видно з рис. 3, зміна опору при фазовому переході у свіжоприготованому зразку «шар Cr – плівка $Sb_{50}Se_{50}$ » трохи менша двох порядків. У свіжоприготованому зразку «шар Cr – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » зміна R при переході з аморфного стану в кристалічний більша двох порядків (рис. 4). У зістареному зразку «шар Cr – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » зміна R складає майже 3 порядки (рис. 5), а у відпаленому — майже 4 порядки (рис. 6). Зміна ж оптичного пропускання для всіх випадків практично однакова. Слід відмітити, що при переході свіжоприготований – зістарений – відпалений зразок зростає не тільки ΔR , а і величина опору у передкристалізаційній області (рис. 4–6). Це означає, що електричні параметри плівок $Sb_{65}Se_{35}$ залежать від умов їхньої попередньої підготовки.

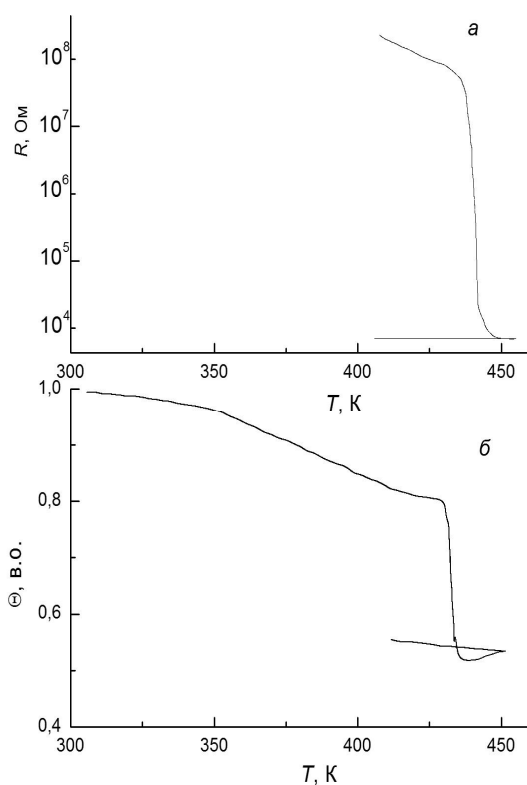


Рис. 5. Температурні залежності R (а) та θ (б) зістареного при нормальних умовах протягом 15 діб зразка «шар Cr – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ »

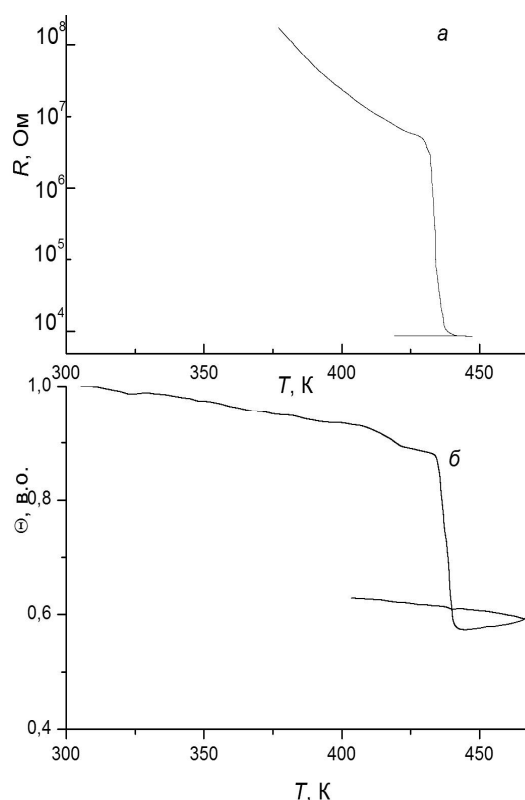


Рис. 6. Температурні залежності R (а) та θ (б) відпаленого при $T = 393$ К протягом 25 год. зразка «шар Cr – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ »

З метою перевірки впливу контактів на параметри фазового переходу плівок були досліджені зразки, в яких контактами служили напівпрозорі плівки срібла та алюмінію. Температурні залежності R і θ свіжоприготованого зразка «шар Ag – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » наведені на рис. 7. Видно, що залежність $R(T)$ суттєво відрізняється від такої ж залежності, але одержаної на зразку «шар Cr-плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » (рис. 4). По-перше, значно нижчим є початковий опір зразка «шар Ag – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ ». По-друге, суттєве зменшення опору зразка, обумовлене переходом плівки з аморфного стану в кристалічний, починається при меншій температурі (рис. 7), а сам перехід є більш розмитим (величина ΔT складає 29 К). Залежності ж $\theta(T)$, наведені на рис. 4,б і 7,б, подібні. Такі відмінності у залежностях $R(T)$, що одержані на зразках «шар Cr – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » (рис. 4,а) і «шар Ag – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » (рис. 7,а), можуть бути обумовлені дифузією атомів срібла в халькогенідну аморфну плівку та їхньою участю у процесах переносу заряду.

Експерименти на зразках «шар Al – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » показали, що для даної методики вимірювань використовувати алюміній як електричний контакт не можна. У процесі нагрівання, за рахунок хімічної взаємодії алюмінію з індій-галієвою пастою, проходить руйнування контакту.

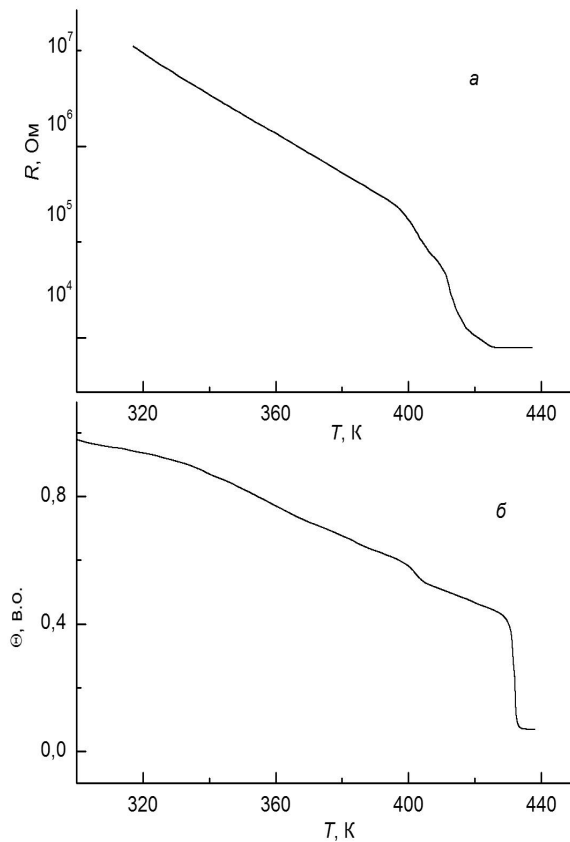


Рис. 7. Температурні залежності R (а) та θ (б) свіжоприготованого зразка «шар Ag – плівка $Sb_{65}Se_{35}$ »

тований – зістарений – відпалений» зразок зміна опору R зростає майже на два порядки.

Одержані результати свідчать про можливість використання плівок системи Sb-Se для виготовлення елементів пам'яті з фазовими переходами та як порогових сенсорів температури.

Висновки

Для дослідження температурних залежностей електричного опору та оптичного пропускання тонких халькогенідних плівок, перспективних для виготовлення оптичних дисків і комірок пам'яті РСМ, розроблений стенд, який дозволяє на одному зразку одночасно вимірювати ці параметри в діапазоні температур від кімнатної до 560 К з можливістю лінійної зміни температури від 0,2 до 10 К/хв.

Установлено, що кристалізація аморфних плівок системи Sb-Se супроводжується різким зменшенням їхнього електричного опору та оптичного пропускання. Температурний інтервал фазового переходу з аморфного стану до кристалічного складає 3–8 К. З ростом швидкості нагрівання цей інтервал зсувається в ділянку вищих температур. Параметри фазового переходу залежать від хімічного складу плівок, матеріалу контактів та умов термофобробки. При переході «свіжоприго-

1. *Understanding the Phase-Change Mechanism of Rewritable Optical Media* / A.V. Kolobov, P. Fons, A.I. Frenkel [et al.] // *Nature Mater.* — 2004. — Vol. 3. — P. 703–708.

2. *Неорганічна фотолітографія* / [Петров В.В., Крючин А.А., Костюкевич С.О., Рубіш В.М.]. — К.: ІМФ НАНУ, 2007. — 195 с.

3. *Characteristics of Ga-Sb-Te Films for Phase-Change Memory* / Cheng H.-Y., Kao K.-F., Lee C.-M., Chin T.-S. // *IEEE Transactions on Magnetics.* — 2007. — Vol. 43, N 2. — P. 927–929.

4. *Temperature Influence on Electrical Properties of Sb-Te Phase-Change Material* / F. Wang, Y. Zhang, Z. Song [et al.] // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 2008. — Vol. 47, N 2. — P. 843–846.

5. *Козюхин С.А.* Перспективы применения халькогенидных сплавов в элементах фазовой памяти / С.А. Козюхин, А.А. Шерченков // Приложение к журналу «Вестник РГРТУ», 2009. — № 4. — 7 с.

6. Terao M. Electrical Phase-Change Memory: Fundamentals and State of the Art / M. Terao, T. Morikawa, T. Ohta // Jpn. J. Appl. Phys. — 2009. — Vol. 48. — P. 080001 (1–14).
7. Богословский Н.А. Физика эффектов переключения и памяти в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Н.А. Богословский, К.Д. Цэндин // ФТП. — 2012. — Т. 46, № 5. — С. 577–608.
8. Thermal Properties of Phase-Change Material $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Doped with Bi / Sherchenkov A., Kozyuchin S., Babich A., Lazarenko P. // J. Non-Cryst. Solids. — 2013. — Vol. 377. — P. 26–29.
9. Kozyukhin S.A. Phase Separation in Chalcogenide Semiconductors of the Ge-Te System Upon Thermal Cycling / S.A. Kozyukhin, A.A. Sherchenkov, A.V. Babich // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Elektronika. — 2013. — Vol. 100, N 2. — P. 3–8.
10. Шварц К.К. Оптические регистрирующие среды / К.К. Шварц, В.И. Готлиб, Я.Ш. Кристансон. — Рига, Зинатне, 1976. — 184 с.
11. Sb-Se-based Phase-Change Memory Device with Lower Power and Higher Speed Operations / S.-M. Yoon, N.-Y. Lee, S.-O. Ryu [et al.] // IEEE Electron Device Letters. — 2006. — Vol. 27, N 6. — P. 445–447.
12. Фазові перетворення в халькогенідних стеклах та аморфних плівках Мар'ян В.М., Козусенок О.В., Кириленко В.К. [та ін.] // Тез. доп. V Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-5). — Ужгород, 2011. — С. 257.
13. Температурні дослідження аморфних плівок з ефектом зміни фази / Рубіш В.М., Кириленко В.К., Дуркот М.О. [та ін.] // Тез. докл. IV Міжнарод. науч. конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС – 2013)». — Киев, Украина, 2013. — С. 408.
14. Дослідження фазових переходів «аморфна фаза – кристалічна фаза» в плівках системи сурма-селен резистивним та оптичним методами / Рубіш В.М., Кириленко В.К., Мар'ян В.М. [та ін.] // Тез. доп. VI Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-6). — Чернівці, Україна, 2013. — С. 563–564.
15. Chalcogenide Amorphous Materials with Phase Transitions / Maryan V.M., Kyrylenko V.K., Kozusenok A.V. [et al.]: mat. XIV Intern. Conf. «Physics and technology of thin films and nanosystems» (ICPTTFN-XIV). — Ivano-Frankivsk, Ukraine, 2013. — P. 319.
16. New Insights on the Crystallization Process in $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ Phase-Change Material: A Simultaneous Calorimetric and Quick-EXAFS Measurement / P. Zalden, G. Aquilanti, O. Prestipino [et al.] // J. Non-Cryst. Solids. — 2013. — Vol. 377. — P. 30–33.
17. Crystallization Study of $(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}(\text{SbSI})_x$ Amorphous Films by Optical Method / V.M. Rubish, O.V. Kozusenok, P.P. Shtets [et al.] // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. — 2012. — Vol. 15, N 3. — P. 294–297.
18. Механізм кристалізації аморфних плівок Sb_2Se_3 / О.В. Козусенок, О.Г. Горіна, В.М. Мар'ян [та ін.] // Наук. вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика. — 2013. — № 34. — С. 64–67.

Надійшла до редакції 15.04.2014