

УДК 004.08; 004.85; 539.219.1; 548.213.2; 548.53
PACS 65.6+a; 73.61-r; 78.30-e; 78.66 Jq
DOI 10.24144/2415-8038.2020.47.7-20

В.К. Кириленко¹, М.О. Дуркот¹, М.М. Поп^{1,2}, Р.П. Пісак¹, В.М. Рубіш¹

¹Ужгородська лабораторія матеріалів оптоелектроніки та фотоніки Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, 88000, Ужгород, вул. Замкові сходи, 4, Україна,
e-mail: center.uzh@gmail.com

²Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, вул. Волошина, 54, Україна

ДОСЛІДЖЕННЯ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ПРИСТРОЇВ ПАМ'ЯТІ З ДОВІЛЬНИМ ДОСТУПОМ НА БАЗІ ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ

В інтервалі температур 293–493 К досліджені температурні залежності електричного опору R та оптичного пропускання Θ тонких плівок Sb_xSe_{100-x} і Sb_xTe_{100-x} з $x \geq 50$. Установлено, що перехід плівок з аморфного стану в кристалічний супроводжується різким зменшенням R і Θ . Хід залежностей R від x і Θ від x , здатність до кристалізації та параметри фазового переходу «аморфна фаза ↔ кристалічна фаза» визначаються хімічним складом плівок, умовами нагрівання та термоцилювання.

Ключові слова: халькогенідні матеріали, аморфні плівки, фазові перетворення, кристалізація, комірки пам'яті, датчики температури.

Вступ

Розвиток інформаційних технологій вимагає створення нових носіїв і методів запису, які б володіли високою фото- і термочутливістю та забезпечували: високі щільність і швидкість запису та зчитування інформації; реверсивність запису і збільшення кількості циклів перезапису; низькі енергії запису, стирання і зчитування інформації; зберігання великих обсягів даних; довгострокове зберігання цифрової інформації. Ефективне вирішення даних питань – пошук нових фото- і термочутливих структур і перехід до наномасштабних розмірів інформаційних елементів, що дасть можливість суттєво зменшити енергозатрати.

Перспективними матеріалами для створення таких структур є аморфні плівки халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН), оскільки їх будова і властивості легко змінюються при зміні хімічного складу, опроміненні світлом із спектраль-

ної області краю власного поглинання, дії температури, електричного поля, механічних навантажень. Використання аморфних халькогенідних плівок дозволяє здійснювати запис рельєфних зображень з шириною елементів 0.3–0.8 мкм випромінюванням з $\lambda=405$ нм [1–3]. Така технологія представляє інтерес для систем запису оптичних дисків у форматах CD, DVD, BD та створення голографічних дифракційних ґраток [5–7].

Серед оптичних методів формування структур нанометрового масштабу представляє інтерес метод, в якому використовується ближнє світлове поле наночастинок благородних металів, інтегрованих з тонкою халькогенідною плівкою [2, 7–9].

Перспективним методом формування нанорозмірних структур в аморфних халькогенідних плівках є оптомеханічний метод, який базується на фотопластичному ефекті. Одержання нанорозмірних елементів (30–70 нм) у зоні запису відбувається під час одночасного експонування та інденування

поверхні плівки [3, 10].

Найбільш ефективними є методи формування нанорозмірних структур за допомогою імпульсу світла або електричного імпульсу в шарі халькогенідного матеріалу з фазовими перетвореннями, в якому реалізується реакція «аморфна фаза ↔ кристалічна фаза». Запис інформації на тонких шарах зумовлений кристалізацією (аморфізацією) нанорозмірної ділянки халькогенідної плівки, в результаті чого змінюються її структура, оптичні (наприклад, коефіцієнт відбивання) та електричні (опір) характеристики.

Для створення носіїв інформації, в яких використовуються фазові реверсивні переходи «аморфна фаза ↔ кристалічна фаза» (CD-RW, DVD±RW, DVD-RAM, BD-RW, PCM або PRAM), в основному застосовуються аморфні халькогенідні плівки потрійної системи Ge-Sb-Te (насамперед, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4) [6, 10–17]. Як показали дослідження [18–26], перспективними матеріалами для створення дискових носіїв з перезаписом інформації та пристроїв енергонезалежної фазової пам'яті (PCM або PRAM) є плівки багатоконпонентних систем In-Sb-Te, In-Sb-Se, Ga-Sb-Te, Ag-In-Sb-Te. За останні роки активно проводяться роботи з розробки пристроїв PRAM на основі номінально чистих та легованих різними елементами халькогенідних плівок бінарних систем (Sb-Se, Sb-Te, Ge-Te) [27–30].

Фазові перетворення «аморфна фаза-кристалічна фаза» в халькогенідних плівках бінарних систем Sb-Se і Sb-Te досліджувалися і в [31, 32]. При цьому перехід з аморфного стану в кристалічний вивчався комбінованим методом, який дозволяє одночасно на одному планарному зразку «шар металу-халькогенідна плівка» вимірювати електричний опір (R) та оптичне пропускання (Θ) [31]. В якості контактів в [31, 32] використовувалися напівпрозорі провідні шари нікелю та хрому.

В результаті досліджень було встановлено, що кристалізація аморфних плівок систем Sb-Se і Sb-Te супроводжується різким зменшенням R і Θ . Зміна опору (ΔR) при цьому складає декілька порядків. Температурний інтервал фазового переходу ΔT_ϕ з

аморфного стану в кристалічний для досліджених в [31, 32] зразків складав 3–8 К (система Sb-Se) і 5–15 К (система Sb-Te). Із збільшенням швидкості нагрівання (q) ΔT_ϕ , як і температура переходу з аморфного стану в кристалічний (T_ϕ), зсувається в ділянку вищих температур. Параметри фазового переходу (T_ϕ , ΔT_ϕ , ΔR , $\Delta\Theta$) залежать від хімічного складу плівок, швидкості нагрівання, термічної передісторії зразків та умов термообробки. Наприклад, в [31] (досліджувалися зразки «шар Cr-плівка $\text{Sb}_{65}\text{Se}_{35}$ ») показано, що при переході «свіжоприготований-зістарений-відпалений» зразок ΔR зростає майже на два порядки.

У даній роботі наведені результати досліджень температурних залежностей електричного опору та оптичного пропускання аморфних плівок $\text{Sb}_x\text{Se}(\text{Te})_{100-x}$ ($x \geq 50$) при зміні умов нагрівання та термоциклуванні.

Методика експерименту

Дослідження температурних залежностей електричного опору та оптичного пропускання тонких халькогенідних плівок систем сурма-селен і сурма-телур проводилось комбінованим методом [31], який дозволяє на одному планарному зразку «шар металу-халькогенідна плівка» одночасно вимірювати ці параметри.

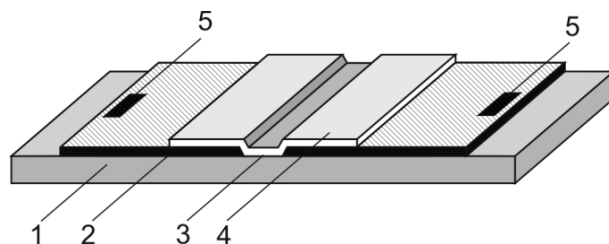


Рис. 1: Конструкція планарного зразка: 1 – скляна підкладка; 2 – напівпрозора металева плівка; 3 – розрив у металевій плівці; 4 – плівка досліджуваного матеріалу; 5 – контакти з індій-галієвої пасти

Конструкція планарного зразка наведена на рис. 1. В якості напівпрозорих провідних шарів в даній роботі використовувалися плівки хрому товщиною 50–80 нм. Ширина розриву в плівках Cr, одержаного шляхом

скрайбування, складала ~ 5 мкм. В подальшому на область розриву методом вакуумного термічного випаровування полікристалічних сплавів відповідних складів із квазізамкнених ефузійних комірок наносились тонкі плівки $Sb_xSe(Te)_{100-x}$ товщиною 50–100 нм.

Полікристалічні сплави $Sb_xSe(Te)_{100-x}$ ($50 \leq x \leq 75$) готувались шляхом прямого синтезу з елементарних компонентів у вакуумованих (0.01 Па) кварцових ампулах. Маса наважок складала 15 г. Температура гомогенізації T_2 розплаву вибиралась індивідуально для кожного складу виходячи з діаграм стану систем Sb-Se і Sb-Te. Для досліджуваних матеріалів T_2 розплаву не перевищувала температуру плавлення більше, ніж на 50–80 К. Час гомогенізації розплавів – 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолодження розплавів проводилось в режимі вимкненої печі.

Вимірювання залежностей $R(T)$ і $\Theta(T)$ проводились в інтервалі температур 293–493 К при швидкостях нагрівання 3 і 6 К/хв. Точність вимірювання температури складала ± 0.5 К. При дослідженні залежностей $\Theta(T)$ в якості джерела випромінювання використовувався випромінювальний діод з $\lambda = 880$ нм.

Результати та їх обговорення

На рис. 2, 3, 4 наведені типові для всіх досліджених зразків температурні залежності R і Θ свіжоприготованих зразків «шар Cr-плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » і «шар Cr-плівка $Sb_{50}Te_{50}$ », зняті при швидкостях нагрівання 3 і 6 К/хв. Відмітимо, що в аморфному стані зразки з плівками системи Sb-Te мають менший опір, ніж зразки з плівками системи Sb-Se.

З наведених даних (рис. 2, 3, 4) видно, що кристалізація плівок супроводжується різким зменшенням R і Θ . Температурний інтервал переходу з аморфного стану в кристалічний складає 4–18 К. Із збільшенням швидкості нагрівання він зсувається в ділянку вищих температур. При збільшенні q в ділянку вищих зсувається і температура фазового переходу. Зауважимо, що при та-

ких умовах експерименту перехід «аморфна фаза-кристалічна фаза» є незворотнім. При охолодженні величина опору і пропускання закристиалізованих плівок (як системи Sb-Se, так і системи Sb-Te) практично не змінюється.

З практичної точки зору важливою є інформація про часову і термічну стійкість досліджуваних матеріалів. З цією метою виконувались дослідження впливу термоциклювання на електричний опір та оптичне пропускання планарних зразків «шар Cr-халькогенідна плівка» і залежностей $R(T)$ і $\Theta(T)$ із зупинками температурної розгортки при вибраних температурах.

На рис. 5, 6, 7 наведені типові для всіх досліджених зразків температурні залежності R і Θ планарних зразків «шар Cr-плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » і «шар Cr-плівка $Sb_{50}Te_{50}$ » при термоциклюванні (нагрівання \leftrightarrow охолодження). При цьому нагрівання зразків здійснювалось при заданій швидкості нагрівання, а охолодження – в режимі вимкненого нагрівального елемента. Видно, що при температурах, значно нижчих T_ϕ , (наприклад, 66 °С на залежності $R(T)$ і 63 °С на залежності $\Theta(T)$) зміни на температурних залежностях R і Θ практично відсутні (рис. 4). При вищих температурах при східчій зміні температури (у кожному наступному циклі температура нагрівання збільшувалася на певну величину) на залежностях $R(T)$ і $\Theta(T)$ чітко проявляються гістерезисні ефекти (рис. 5 і 6), причому більш яскраво вони проявляються на температурних залежностях пропускання. Зменшення (східчасте) опору і пропускання свідчить про часткову кристалізацію халькогенідних плівок, причому зміна Θ є значною. Подібна поведінка залежностей $\Theta(T)$ при термоциклюванні була виявлена і при дослідженні аморфних плівок селену [33]. Аналізуючи одержані результати можна констатувати, що доля закристиалізованого об'єму плівок залежить від режимів термообробки. Це свідчить про те, що у певному температурному інтервалі плівки систем Sb-Se і Sb-Te можуть бути використані в якості індикаторних матеріалів для реєстрації теплових полів.

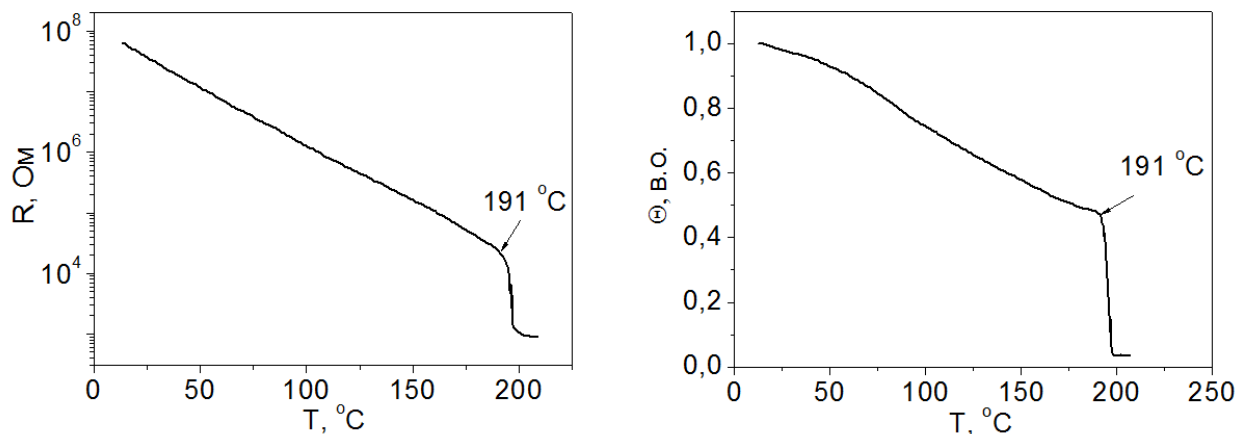


Рис. 2: Температурні залежності $R(T)$ і $\Theta(T)$ свіжоприготованого зразка «шар Сг-плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » при $q=3$ К/хв.

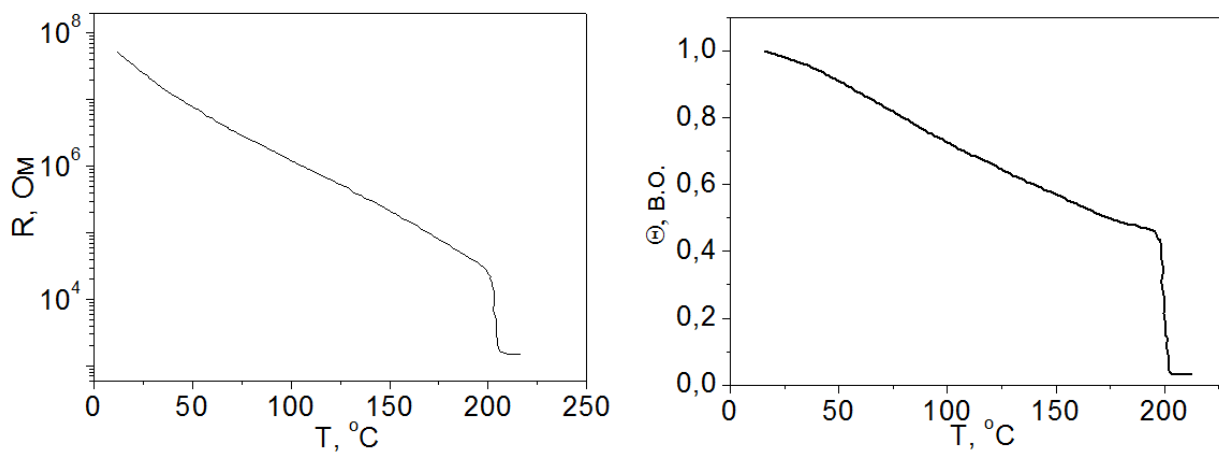


Рис. 3: Температурні залежності $R(T)$ і $\Theta(T)$ свіжоприготованого зразка «шар Сг-плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » при $q=6$ К/хв.

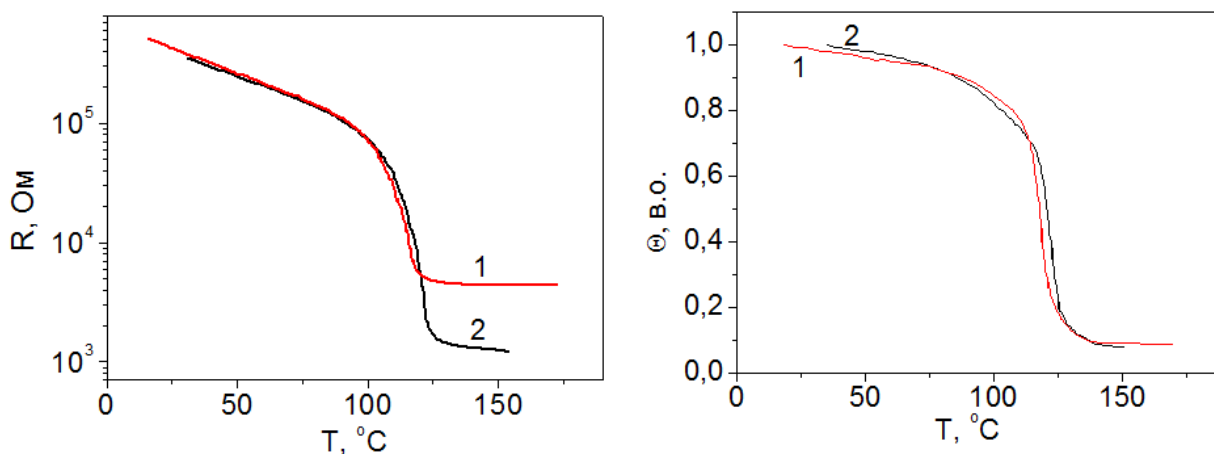


Рис. 4: Температурні залежності $R(T)$ і $\Theta(T)$ свіжоприготованого зразка «шар Сг-плівка $Sb_{50}Te_{50}$ » при $q=3$ К/хв. (1) і 6 К/хв.(2)

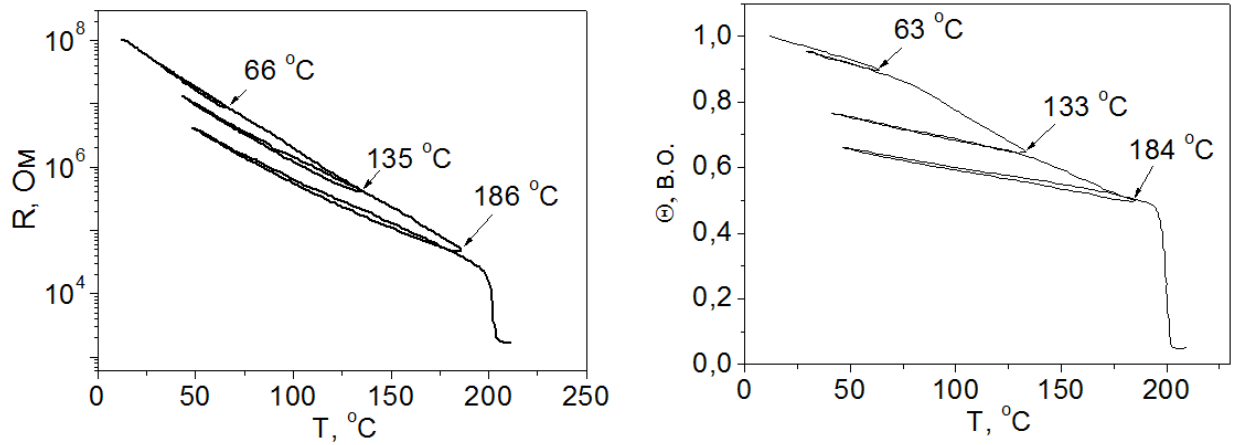


Рис. 5: Зміна $R(T)$ та $\Theta(T)$ зразка «шар Cr-плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » при термоциклюванні ($q=6$ К/хв.) (по-яснення в тексті)

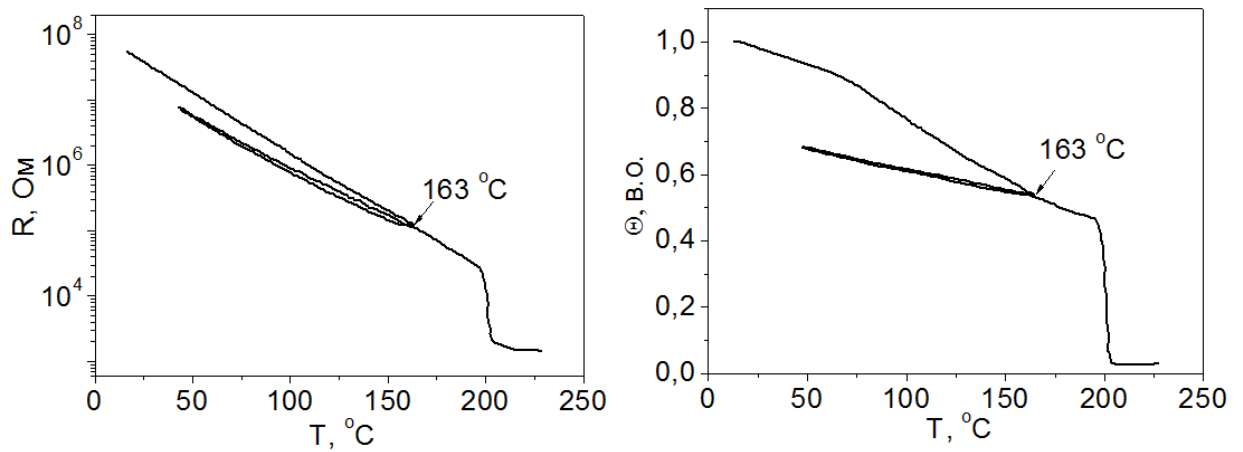


Рис. 6: Зміна $R(T)$ та $\Theta(T)$ зразка «шар Cr-плівка $Sb_{65}Se_{35}$ » при термоциклюванні ($q=6$ К/хв.) (по-яснення в тексті)

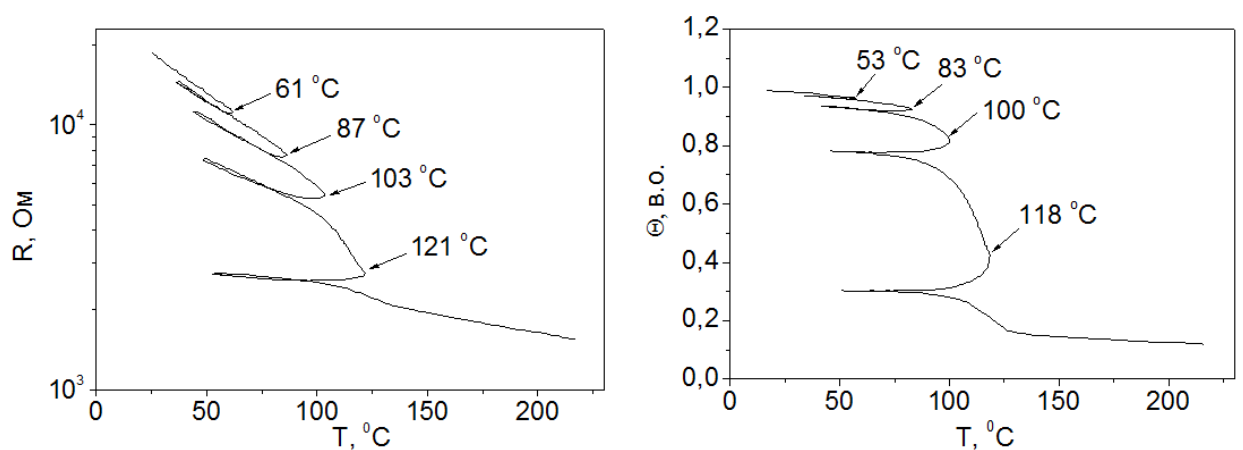


Рис. 7: Зміна $R(T)$ та $\Theta(T)$ зразка «шар Cr-плівка $Sb_{50}Te_{50}$ » при термоциклюванні ($q=6$ К/хв.) (по-яснення в тексті)

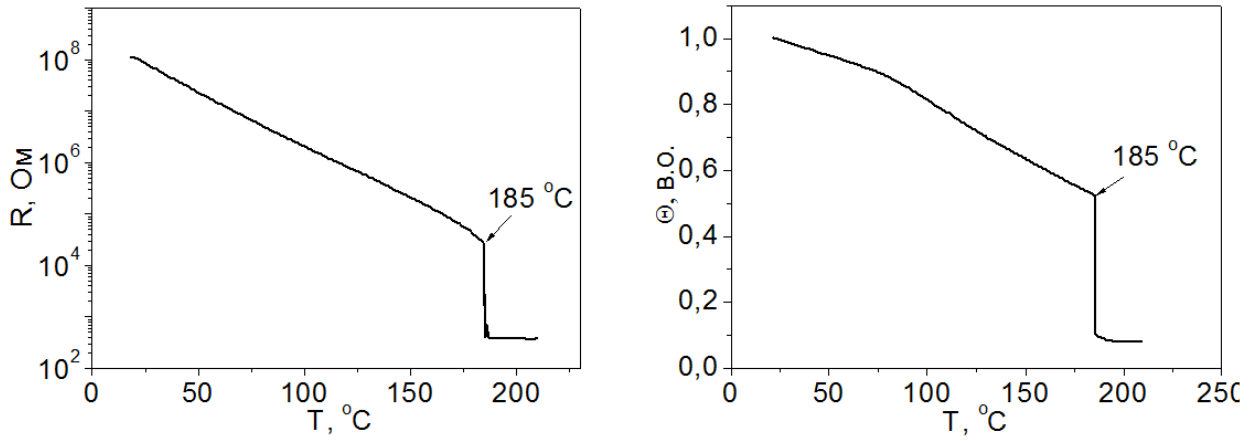


Рис. 8: Залежності $R(T)$ та $\Theta(T)$ зразка «шар Cr-плівка $Sb_{55}Se_{45}$ » ($q=6$ К/хв.) із зупинкою температурної розгортки на 20 хв. при $T=185$ °C

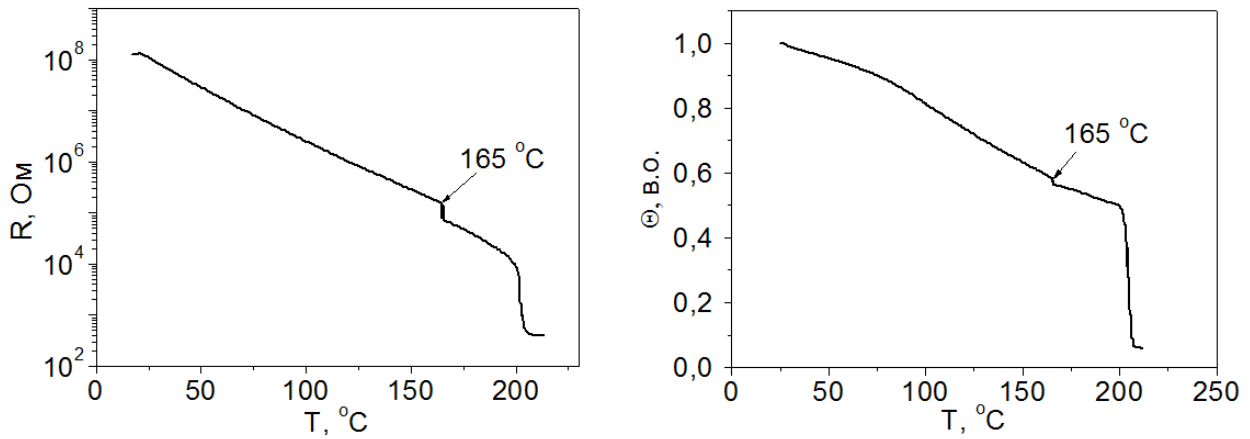


Рис. 9: Залежності $R(T)$ та $\Theta(T)$ зразка «шар Cr-плівка $Sb_{55}Se_{45}$ » ($q=6$ К/хв.) із зупинкою температурної розгортки на 30 хв. при $T=165$ °C

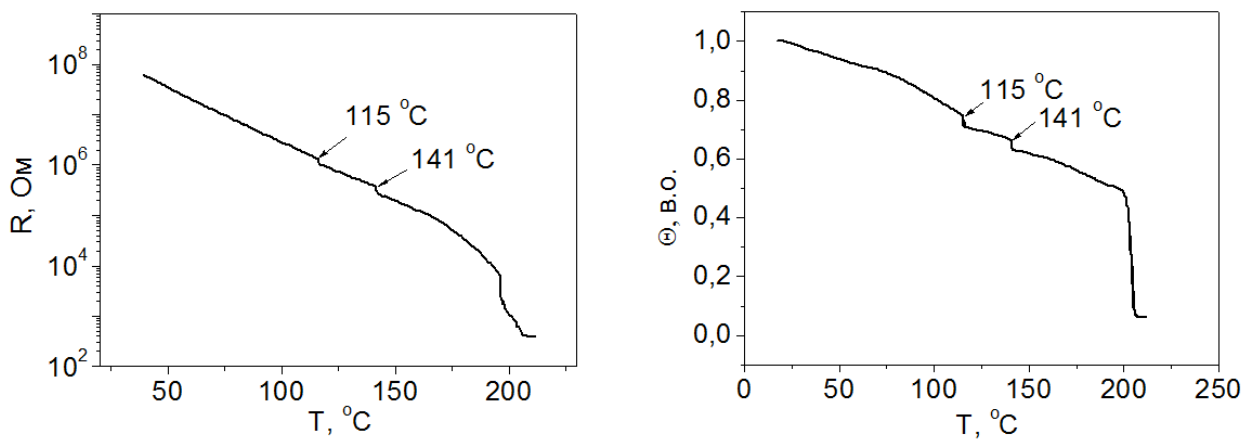


Рис. 10: Залежності $R(T)$ та $\Theta(T)$ зразка «шар Cr-плівка $Sb_{55}Se_{45}$ » ($q=6$ К/хв.) із зупинками температурної розгортки на 30 хв. при температурах 115 і 140 °C

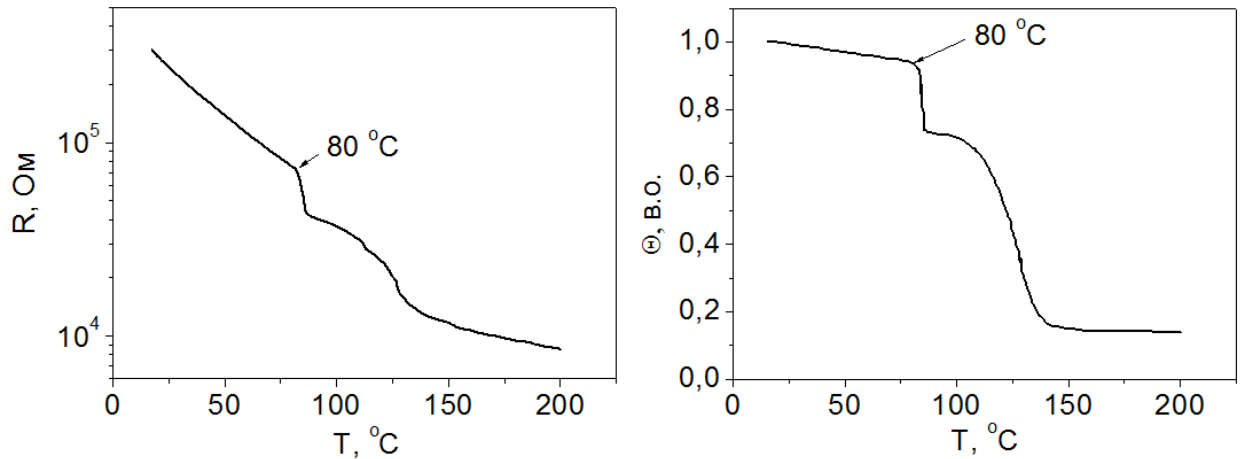


Рис. 11: Залежності $R(T)$ та $\Theta(T)$ зразка «шар Cr-плівка $Sb_{50}Te_{50}$ » ($q=3$ К/хв.) із зупинкою температурної розгортки на 60 хв. при $T=80$ °C

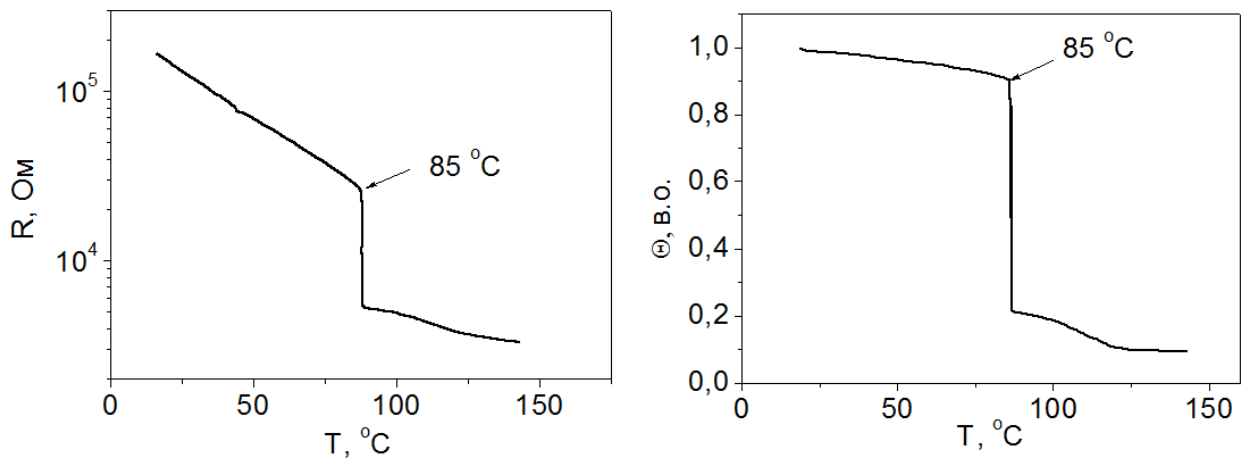


Рис. 12: Залежності $R(T)$ та $\Theta(T)$ зразка «шар Cr-плівка $Sb_{50}Te_{50}$ » ($q=3$ К/хв.) із зупинкою температурної розгортки на 45 хв. при $T=85$ °C

Цікаві результати одержані при дослідженні температурних залежностей R і Θ планарних структур «шар Cr- халькогенідна плівка» при зміні умов нагрівання зразків. На рис. 8,9,10,11,12 наведені залежності $R(T)$ і $\Theta(T)$ зразків «плівка Cr-плівка $Sb_{55}Se_{45}$ », «шар Cr-плівка $Sb_{50}Te_{50}$ » при швидкостях нагрівання 3 і 6 К/хв. із зупинками температурної розгортки на певний час. У такому режимі нагрівання при вибраних температурах ($T_{cm.}$) регулятор температури на певний час ($t_{cm.}$) переводився в режим стабілізації температури.

Як видно з рис. 8, зупинка нагрівання при температурах, близьких до температури переходу халькогенідної плівки в кристалічний стан T_{ϕ} , практично не впливає на хід температурних залежностей R і Θ . Кристалізація починається при даній вибраній темпе-

ратурі (наприклад, 185°С на рис. 8) і супроводжується зменшенням опору та оптичного пропускання. Порівнюючи дані залежностей $R(T)$ і $\Theta(T)$ із температурними залежностями R і Θ свіжоприготованих зразків, можна відмітити, що кристалізація пройшла у всьому об'ємі халькогенідної плівки. Деяко інша картина спостерігається при зупинках температурної розгортки при температурах, нижчих (T_{ϕ}) (рис. 9 і 10). При зупинці нагрівання при певній температурі (наприклад, 165°С на рис. 9) і переводі регулятора температури в режим стабілізації температури з часом R і Θ зменшуються.

Після включення нагрівання хід залежностей $R(T)$ і $\Theta(T)$ такий же, як і до зупинки температурної розгортки. Зауважимо, що східчастий характер температурних залежностей опору і пропускання при зміні умов

нагрівання спостерігається і при температурах, значно нижчих T_ϕ (рис. 10). Ще більш вираженими є залежності $R(T)$ і $\Theta(T)$, одержані в режимі нагрівання із зупинками температурної розгортки, для планарних зразків на основі телуридів сурми (рис. 11 і 12). Як і для зразків з плівками селенідів сурми, при зупинці нагрівання і стабілізації температури при $T < T_\phi$, протягом 60 хв. спостерігається суттєве зменшення R і Θ . При цьому, як видно з рис. 11 і 12, хід термочасових залежностей опору і пропускання в основному визначаються величиною температури, при якій терморегулятор переводиться в режим стабілізації температури. З порівняння даних рисунків видно, що зміна $\Delta R(T)$ і $\Delta \Theta(T)$ для випадку, наведеному на рис. 12 (зупинка нагрівання при 85°C на 45 хв.) значно більші ніж для випадку, наведеному на рис. 11 (зупинка нагрівання при 80°C на 60 хв.). Одержані дані дозволяють зробити висновок, що процесом кристаліза-

ції можна керувати зміною термочасових режимів нагрівання.

Висновки

Установлено, що тонкі плівки $\text{Sb}_x\text{Se}(\text{Te})_{100-x}$ з $x \geq 50$ при певних умовах нагрівання кристалізуються. Фазовий перехід з аморфного стану в кристалічний супроводжується різким зменшенням електричного опору і пропускання. Параметри переходу (T_ϕ , ΔT_ϕ , ΔR , $\Delta \Theta$, частка закристалізованого об'єму) залежать від хімічного складу плівок та умов нагрівання (q , T_{cm} , t_{cm}) і термоциклювання, тобто, процесом кристалізації можна керувати зміною термочасових режимів обробки плівок. Одержані результати свідчать про можливість використання плівок $\text{Sb}_x\text{Se}(\text{Te})_{100-x}$ з $x \geq 50$ в якості порогових датчиків температури та матеріалів для пристроїв пам'яті PRAM.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

- [1] Крючин А.А. Анализ методов получения наноразмерных рельефных структур на поверхности носителей информации / А.А. Крючин, С.А. Костюкевич // Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2010. – Т.12. – №1. – С. 3-11.
- [2] Петров В.В. Методи нанолітографії / В.В.Петров, А.А.Крючин, Ю.А.Куницький, В.М. Рубіш, А.С. Лапчук, С.О. Костюкевич – Київ: Наукова думка. – 2015. – 262С.
- [3] Петров В.В. Методи формування нанорозмірних структур на плівках халькогенідних склоподібних напівпровідників / В.В. Петров, П.М. Литвин, М.Л. Трунов, А.А. Крючин, Є.В. Беляк, В.М. Рубіш, С.О. Костюкевич, А.А. Коптюк // Реєстрація, зберігання і обробка даних. – 2016 – Т.18. – № 1. – С.3–13.
- [4] Петров В.В. Надщільний оптичний запис інформації / В.В. Петров, А.А. Крючин, С.М. Шанойло, В.Г. Краєць, І.О. Коско, Є.В. Беляк, А.С. Лапчук, С.А. Костюкевич. – К.:ІПРІ НАНУ. – 2009. – 283 С.
- [5] Neilson J.R. Fabrication of nano-gratings in arsenic sulphide films / J.R. Neilson, A. Kovalskiy, M. Vlcek et. al. // J. Non-Cryst. Solids. – 2007. – V. 353. – Iss. 13-15. – P. 1427–1430.
- [6] Петров В.В. Неорганічна фотолітографія / В.В. Петров, А.А. Крючин, С.О. Костюкевич, В.М. Рубіш – К.: ІМФ НАНУ. – 2007. – 195 С.
- [7] Коротун А.В. Нанофотонні технології. Сучасний стан і перспективи / А.В. Коротун, А.О. Коваль, А.А. Крючин, В.М. Рубіш, В.В. Петров, І.М. Тітов. – Ужгород: ФОП Сабов А.М. – 2019. – 482 С.

- [8] Trunov M.L. Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides/gold nanoparticles composites / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy, O.S. Oberemok, M.O. Durkot, A.A. Tarnai, I.V. Prokopenko, V.M. Rubish // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. – 2013. – V. 16. – N 4. – P. 354-361.
- [9] Trunov M.L. Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides: Toward surface plasmon-assisted nanolithography and near-field nanoimaging / M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, P.M. Nagy, A. Csik, V.M. Rubish, S. Kökényesi // *Phys. Stat. Solidi B*. – 2014. – V. 251. – No.7. – P. 1354-1362.
- [10] Kryuchyn A.A. Formation of Nanoscale Structures on Chalcogenide Films / A.A. Kryuchyn, V.V. Petrov, V.M. Rubish, M.L. Trunov, P.M. Lytvyn, S.A. Kostyukevich // *Phys. Stat. Solidi B*. – 2017.
- [11] 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.
- [12] Terao M. Electrical phase-change memory: fundamentals and state of the art / M. Terao, T. Morikawa, T. Ohta // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2009. – V.48. – P.080001 (1-14).
- [13] Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках / Под ред. К.Д. Цэндина. СПб.: Наука. – 1996. – 486 С.
- [14] Kado H. Nanometer-scale recording on chalcogenide films with an atomic force microscope / H. Kado, T. Tonda // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V.66. – P.2961-2962.
- [15] Yamada N. Origin, secret, and application of the ideal phase-change material GeSbTe / N. Yamada // *Phys. Stat. Solidi B*. – 2012. – V.249. – No.10. – pp. 1837–1842.
- [16] Wüttig M. Phase-change materials for rewriteable data storage / M. Wüttig, N. Yamada // *Nat. Mater.* – 2007. – V. 6. – pp.824–832.
- [17] Ohta T. Phase-change optical memory promotes the dvd optical disk / T. Ohta // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* – 2001. – V.3. – N.3. – P. 609-626
- [18] Matsunaga T. Structural study of a Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5} quadruple compound utilized for phase-change optical disks / T. Matsunaga, Y. Umetani, N. Yamada // *Phys. Rev. B*. – 2001. – V. 64. – P. 184116.
- [19] Kolobov A.V. Chalcogenide glasses in optical recording: recent progress / A.V. Kolobov, J. Tominaga // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. – 2002. – V.4. – No.3. – P. 679–686.
- [20] Rubish V.M. Optical media for information recording based on amorphous layers of Sb–Se–In system / V.M. Rubish, P.P. Shtets, V.V. Rubish, D.G. Semak, B.R. Tsizh // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* – 2003.–V.5. – N5. – P.1193-1197.
- [21] Song W.D. Phase change behaviors of Sn-doped Ge–Sb–Te material / Song W.D., L.P.Shi, S.Miao, and T.C.Chong // *Appl.Phys. Lett.* – 2007. – 90. – P. 091904
- [22] Cheng H.Y. Characteristics of Ga-Sb-Te films for phase-change memory [Text] / H.Y. Cheng, K.F. Kao, C.M. Lee, T.S. Chin // *IEEE Transactions on Magnetics*. – 2007. – V. 43, No2. – P. 927–929.

- [23] Kim Y.T. Comparison of thermal stabilities between Ge-Sb-Te and In-Sb-Te phase change materials / Y.T. Kim, S.-I. Kim // *Appl. Phys. Lett.* – 2013. – V. 103. – P.121906.
- [24] Kim E.T. Investigation of electrical characteristics of the In₃Sb₁Te₂ ternary alloy for application in phase-change memory / E.T. Kim, J.Y. Lee, Y.T. Kim // *Phys. Stat. Solidi RRL.* – 2009. – No.4. – P. 3: 103-105.
- [25] Петров В.В. Материалы перспективных оптоэлектронных устройств / В.В. Петров, А.А. Крючин, В.М. Рубиш. – К.: Наукова думка. – 2012. – 336 С.
- [26] Bilovol V. Exploring the applicability of amorphous films of system Is-Sb-Te as phase change materials / V. Bilovol // *J. Non-Crystalline Solids.* – 2016. – V.447,– P. 315–321.
- [27] Yoon S.-M. Sb-Se-based phase-change memory device with lower power and higher speed operations / S.-M. Yoon, N.-Y. Lee, S.-O. Ryu, K.-J. Choi, Y.-S. Park, S.-Y. Lee, B.-G. Yu, M.-J. Kang, S.-Y. Choi, M. Wuttig // *IEEE Electron Device Lett.* – 2006. – V. 27, No 6. – P. 445-447.
- [28] Wang F. Temperature influence on electrical properties of Sb-Te phase-change material / F. Wang, T. Zhang, Z. Song, C. Liu, L. Wu, B. Liu, S. Feng, B. Chen // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 47, No2. – P. 843-846.
- [29] 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. – V.100, No. 2. – P. 3–8.
- [30] Rossa J.A. Switching effect properties on Sn-doped Sb₇₀Te₃₀ thin films / J.A. Rossa, O.C.Rodriguez, M.A.Ureña, V. Bilovol, M.Fontana // *Abstr. 9th Intern. Conf. on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-9) – Chisinau, Republic of Moldova.* – 2019. – P. 24–25.
- [31] Кириленко В.К. Дослідження аморфних халькогенідних матеріалів елементів пам'яті на основі фазових переходів / В.К. Кириленко, В.М. Мар'ян, М.О. Дуркот, В.М. Рубіш // *Реєстрація, зберігання і обробка даних.* – 2014. – Т.16. – №2.– С.7–13.
- [32] Рубіш В.М. Фазові перетворення в аморфних плівках Sb_xTe_{100-x} / В.М. Рубіш, В.К. Кириленко М.О. Дуркот, В.М. Мар'ян, А.А. Тарнай, О.В. Горіна // *Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика.* – 2016. – № 39. – С.44–50.
- [33] Гасинець С.М. Вплив термічної передісторії на процеси неізотермічної кристалізації склоподібного та аморфного селену / С.М. Гасинець, О.В. Горіна, О.В. Козусенок, М.Ю. Риган, В.М. Рубіш, К.О. Попович, Г.М. Шпирко, Д.А. Бишук // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології.* – 2010. – Т. 8. – №3. – С. 521–533.

Стаття надійшла до редакції 20.02.2020

В.К. Кириленко¹, М.А. Дуркот¹, М.М. Поп^{1,2}, Р.П. Писак¹, В.М. Рубиш¹

¹Інститут проблем реєстрації інформації НАН України, 88000, Ужгород, ул. Замкові сходи, 4, Україна, e-mail: center.uzh@gmail.com

²Ужгородський національний університет, 88000, Ужгород, ул. Волошина, 54, Україна

ИССЛЕДОВАНИЕ ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ УСТРОЙСТВ ПАМЯТИ С ПРОИЗВОЛЬНЫМ ДОСТУПОМ НА ОСНОВЕ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ

В интервале температур 293–493 К исследованы температурные зависимости электрического сопротивления R и Θ оптического пропускания Θ тонких пленок $\text{Sb}_x\text{Se}_{100-x}$ и $\text{Sb}_x\text{Te}_{100-x}$ с $x \geq 50$. Установлено, что переход пленок с аморфного состояния в кристаллическое сопровождается резким уменьшением R и Θ . Ход зависимостей R от T и Θ от T , способность к кристаллизации и параметры фазового перехода «аморфная фаза \leftrightarrow кристаллическая фаза» определяются химическим составом пленок, условиями нагревания и термоциклирования. **Ключевые слова:** халькогенидные материалы, аморфные пленки, фазовые превращения, кристаллизация, ячейки памяти, датчики температуры.

V.K. Kyrylenko¹, M.O. Durkot¹, M.M. Pop^{1,2}, R.P. Pisak¹, V.M. Rubish¹

¹Institute for Information Recording, NAS of Ukraine, 4, Zamkovi Skhody str., 88000 Uzhgorod, Ukraine, e-mail: center.uzh@gmail.com

²Uzhgorod National University, 54, Voloshina str., 88000, Uzhgorod, Ukraine

RESEARCH OF CHALCOGENIDE MATERIALS FOR MEMORY DEVICES WITH RANDOM ACCESS BASED ON PHASE TRANSITIONS

Purpose. $\text{Sb}_x\text{Se}(\text{Te})_{100-x}$ ($x \geq 50$) thin films are suitable for creation of PRAM devices that works on the basis of reversible “amorphous \leftrightarrow crystalline” phase transformation. This paper presents the results of investigations of electrical resistance and optical transmission temperature dependences under thermal cycling and heat conditions changes.

Methods. Crystallization of $\text{Sb}_x\text{Se}(\text{Te})_{100-x}$ ($x \geq 50$) thin films was investigated by the method, which allows simultaneously measurements of electrical resistance and optical transmission on the one sample. Investigations of $R(T)$ and $\Theta(T)$ dependences were carried out on planar structures “Cr layer- $\text{Sb}_x\text{Se}(\text{Te})_{100-x}$ film” in the temperature range 293–493 K, both in continuous regime at heating rates (q) 3 and 6 K/min, in the thermal cycling regime and in heating regime with temperature scanning stops at selected stabilization temperatures (T_{st}) for a certain temperature stabilization time (t_{st}).

Results. Nonisothermal crystallization of $\text{Sb}_x\text{Se}(\text{Te})_{100-x}$ ($x \geq 50$) amorphous films is accompanied by a sharp decrease in resistance and transmission. The transition parameters (the starting temperature T_{ph} from amorphous to crystalline state, temperature range of transition ΔT_{ph} , resistance ΔR and transmission $\Delta \Theta$ changes) depend on the chemical composition of films and heating rate. For the studied materials, the value of ΔT is 4–18 K and ΔR is 2–3 orders of magnitude. As the heating rate increases T_{ph} and ΔT_{ph} shift to higher temperatures. Investigations have shown that crystallization of $\text{Sb}_x\text{Se}(\text{Te})_{100-x}$ amorphous films (partial or complete) under certain conditions can occur

at temperatures below T_{ph} . The fraction of crystallized volume of films, the values of R , Θ , ΔR and $\Delta\Theta$ depend on the temperature and time parameters (for example, T_{st} , t_{st}) of the heating process.

Conclusions. It is established that $Sb_xSe(Te)_{100-x}$ ($x \geq 50$) amorphous films crystallize under certain heat conditions. The phase transition from an amorphous state to a crystalline one is accompanied by a sharp decrease in electrical resistance and optical transmission. The crystallization processes and phase transition parameters depend on the chemical composition of films and the heating conditions. The results testify that $Sb_xSe(Te)_{100-x}$ films can be used as materials for temperature sensors and PRAM devices.

Keywords: chalcogenide materials, amorphous films, phase transformations, crystallization, memory cells, temperature sensors.

REFERENCES

- [1] Kryuchin, A.A., Kostyukevich, S.A. (2010), «Analysis of methods of forming relief nanostructures on the surface of storage media» [«Analiz metodiv otrymannya nanorozmirnykh relyefnykh struktur na poverkhni nosiyiv informatsiyi»], Data Recording, Storage & Processing, V.12, No.1, pp. 3-11.
- [2] Petrov, V.V., Kryuchin, A.A., Kunitsky, Yu.A., Rubish, V.M., Lapchuk, A.S., Kostyukevich, S.O. (2015), «Methods of nanolithography» [«Metody nanolitohrafiyi»], Kiev: Naukova dumka, 262 p.
- [3] Petrov, V.V., Litvin, P.M., Trunov, M.L., Kryuchin, A.A., Belyak, E.V., Rubish, V.M., Kostyukevich, S.O., Koptiyuk, A.A. (2016), «Preparation methods for nano-sized structures using films of chalcogenide glassy semiconductors» [«Metody formuvannya nanorozmirnykh struktur na plivkakh khalkohenidnykh sklopodibnykh napivprovodnykiv»], Data Recording, Storage & Processing, V.18, No.1, pp.3–13.
- [4] Petrov, V.V., Kryuchin, A.A., Shanoilo, S.M., Kraets, V.G., Kossko, I.O., Beliak, E.V., Lapchuk, A.S., Kostyukevich, S.A. (2009), «Superdense Optical Registration of Information» [«Nadshchilnyy optychnyy zapys informatsiyi»], Kiev: Institute for Information Recording NAS of Ukraine, 283 p.
- [5] Neilson, J.R., Kovalskiy, A., Vlcek, M. et. al. (2007), «Fabrication of nano-gratings in arsenic sulphide films, J. Non-Cryst. Solids, V.353, No.13-15, pp.1427–14302.
- [6] Petrov, V.V., Kryuchin, A.A., Kostyukevich, S.O., Rubish, V.M. (2007), Inorganic photolithography [«Neorhanichna fotolitohrafiya»], Kiev: Institute for Metal Physics NAS of Ukraine, 195 p.
- [7] Korotun, A.V., Koval, A.O., Kryuchin, A.A., Rubish, V.M., Petrov, V.V., Titov, I.M. (2019), «Nanophotonic technologies. Modern state and prospects» [«Nanofotonni tekhnolohiyi. Suchasnyy stan i perspektyvy»], Uzhhorod: FE Sabov, A.M, 482 p.
- [8] Trunov, M.L., Lytvyn, P.M., Nagy, P.M., Oberemok, O.S., Durkot, M.O., Tarnai, A.A., Prokopenko, I.V., Rubish, V.M. (2013), «Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides/gold nanoparticles composites», Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics, V. 16, No.4, pp. 354-361.
- [9] Trunov, M.L., Lytvyn, P.M., Nagy, P.M., Csik, A., Rubish, V.M., Kökényesi, S. (2014), «Light-induced mass transport in amorphous chalcogenides: Toward surface plasmon-assisted nanolithography and near-field nanoimaging», Phys. Stat. Sol. B, V. 251, No.7, pp. 1354-1362.

- [10] Kryuchyn, A.A., Petrov, V.V., Rubish, V.M., Trunov, M.L., Lytvyn, P.M., Kostyukevich, S.A. (2017), «Formation of Nanoscale Structures on Chalcogenide Films», *Phys. Stat. Sol. B*, V.255, No.6, P. 1700405.
- [11] Kozyukhin, S.A., Sherchenkov, A.A. (2009), «Prospects for the use of chalcogenide alloys in the phase memory elements» [«Perspektivy primeneniya khalkogenidnykh splavov v elementakh fazovoy pamyati»], *Prilozhenie k zhurnalu «Vestnik RGRTU»*, No 4, 7 p.
- [12] Terao, M., Morikawa, T., Ohta, T. (2009), «Electrical phase-change memory: fundamentals and state of the art», *Jap. J. Appl. Phys.*, V.48. P.080001
- [13] «Electronic effects in chalcogenide glassy semiconductors» [«Elektronnye yavleniya v chalcogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh»]. Pod red. K.D. Tsendina. (1996), *SPb.: Nauka*, 486 p.
- [14] Kado, H., Tonda, T. (1995), «Nanometer-scale recording on chalcogenide films with an atomic force microscope», *Appl. Phys. Lett.*, V.66, pp. 2961-2962.
- [15] Yamada, N. (2012), «Origin, secret, and application of the ideal phase-change material GeSbTe», *Phys. Stat. Sol. B*, V.249, No.10, pp.1837–1842.
- [16] Wüttig, M., Yamada, N. (2007), «Phase-change materials for rewriteable data storage», *Nat. Mater*, V. 6, pp.824-832.
- [17] Ohta T. (2001), «Phase-change optical memory promotes the dvd optical disk», *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, V.3, No.3, P. 609-626.
- [18] Matsunaga, T., Umetani, Y., Yamada, N. (2001), «Structural study of a Ag_{3.4}In_{3.7}Sb_{76.4}Te_{16.5} quadruple compound utilized for phase-change optical disks», *Phys. Rev. B*, V. 64, P. 184116.
- [19] Kolobov, A.V., Tominaga, J. (2002), «Chalcogenide glasses in optical recording: recent progress», *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, V.4, No.3, pp. 679–686.
- [20] Rubish, V.M., Shtets, P.P., Rubish, V.V., Semak, D.G., Tsizh, B.R. (2003), «Optical media for information recording based on amorphous layers of Sb–Se–In system», *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, V.5, No.5, pp.1193-1197.
- [21] Song, W.D., Shi, L.P., Miao, S., Chong, T.C. (2007), «Phase change behaviors of Sn-doped Ge-Sb-Te material», *Appl. Phys. Lett.*, 90, 091904.
- [22] Cheng, H.Y., Kao, K.F., Lee, C.M., Chin, T.S. (2007), «Characteristics of Ga-Sb-Te films for phase-change memory», *IEEE Transactions on Magnetics*, V. 43, No 2, pp. 927-929.
- [23] Kim, Y.T. Kim, S.-I. (2013), «Comparison of thermal stabilities between Ge-Sb-Te and In-Sb-Te phase change materials», *Appl. Phys. Lett.*, V.103, P.121906.
- [24] Kim, E.T., Lee, J.Y., Kim, Y.T. (2009), «Investigation of electrical characteristics of the In₃Sb₁Te₂ ternary alloy for application in phase-change memory», *Phys. Stat. Sol.*, RRL, No.4, pp. 3: 103-105.
- [25] Petrov, V.V., Kryuchin, A.A., Rubish, V.M. (2012), «Materials perspective optoelectronic devices» [«Materyaly perspektyvnykh optoelektronnykh ustroystv»], *Kiev: Naukova dumka*, 335 p.

- [26] Bilovol, V. (2016), «Exploring the applicability of amorphous films of system Is-Sb-Te as phase change materials», *J. Non-Cryst. Solids*, V.447, pp. 315–321.
- [27] Yoon, S.M., Lee, N.Y., Ryu, S.O. et al. (2006), «Sb-Se-based phase-change memory device with lower power and higher speed operations», *IEEE Electron Device Letters*, V. 27, No 6, pp. 445-447.
- [28] Wang, F., Zhang, Y., Song, Z. et. al. (2008), «Temperature influence on electrical properties of Sb-Te phase-change material», *Jap. J. Appl. Phys.*, V. 47, No 2, pp. 843-846.
- [29] Kozyukhin S.A., Sherchenkov A.A., Babich A.V. (2013), «Phase separation in chalcogenide semiconductors of the Ge-Te system upon thermal cycling», *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Elektronika*, V. 100, No. 2., pp. 3-8.
- [30] Rossa, J.A., Rodriguez, O.C., Ureña, M.A., Bilovol, V., Fontana, M. (2019), «Switching effect properties on Sn-doped Sb₇₀Te₃₀ thin films», *Abstr. 9th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides (ANC-9) – Chisinau, Republic of Moldova*, pp. 24–25.
- [31] Kyrylenko, V.K., Marjan, V.M., Durkot, M.O., Rubish, V.M. (2014), «The study of amorphous chalcogenide materials of memory elements based on phase transitions» [«Doslidzhennia amorfnykh khalkohenidnykh materialiv elementiv pamiaty na osnovi fazovykh perekhodiv»], *Data Recording, Storage & Processing*, V. 16, No 2, pp.7-13.
- [32] Rubish, V.M., Kyrylenko, V.K., Durkot, M.O., Maryan, V.M., Tarnaj, A.A., Gorina, O.V. (2016), «Phase transition in Sb_xTe_{100-x} amorphous films», *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics*, No 39, pp. 44-50
- [33] Gasinets, S.M., Gorina, O.V., Kozusenok, A.V., Regan, M.Yu., Rubish, V.M., Popovich, K.O., Spirko, G.M., Bishuk, D.A. (2010), «Influence of thermal prehistory on the processes of non-isothermal crystallization of vitreous and amorphous selenium» [«Vplyv termichnoyi peredystoriyi na protsesy neizotermichnoyi krystalizatsiyi sklopodibnoho ta amorfnoho selenu»], *Nanosystems, nanomaterials, nanotechnologies*, V.8, No.3, pp. 521–533.

©Ужгородський національний університет