

УДК 004.08; 537.363; 537.312

PACS 65.6 +a, 73.61 -r, 78.20 – e, 78.66 Jq

DOI: <https://doi.org/10.24144/2415-8038.2016.39.44-50>

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

А.А. Тарнай, О.В. Горіна

Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації
Інституту проблем реєстрації інформації НАН України, 88000, Ужгород, вул.Замкові сходи4,
e-mail: center.uzh@gmail.com

ФАЗОВІ ПЕРЕТВОРЕННЯ В АМОΡФНИХ ПЛІВКАХ

Sb_xTe_{100-x}

Наведено результати досліджень температурних залежностей електричного опору R та оптичного пропускання θ аморфних плівок Sb_xTe_{100-x} . Встановлено, що кристалізація плівок супроводжується різким зменшенням R і θ . Параметри переходу «аморфна фаза \rightarrow кристалічна фаза» залежать від хімічного складу плівок та швидкості нагрівання.

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

Вступ

Доцільність дослідження процесів кристалізації в аморфних плівках халькогенідних склоподібних напівпровідників (ХСН) зумовлена можливістю їх використання в якості порогових датчиків температури, для реєстрації хвильових полів ІЧ-випромінювання, в якості елементів сегнетоелектричної пам'яті, середовищ для реверсивного запису інформації, при якому реалізується реакція «аморфна фаза \leftrightarrow кристалічна фаза». Запис на тонких шарах зумовлений кристалізацією (аморфізацією) ділянки плівки [1-5], в результаті чого змінюються її оптичні та електрофізичні властивості. Локальні структурні трансформації в нанорозмірному шарі матеріалу здійснюються за рахунок електричного імпульсу або імпульсу світла.

Перше широке застосування фазові переходи в ХСН знайшли в оптичних дискових носіях з перезаписом інформації: CD-RW, DVD \pm RW, DVD-RAM, BD-RW. Використання фазового переходу між полікристалічною і аморфною фазами, який призводить до зміни коефіцієнту відбивання оптичного випромінювання, дозволило створити оптичні носії з

кількістю циклів перезапису 10^4 - 10^5 разів [1, 6].

В останній час активно проводяться роботи з розробки пристроїв енергонезалежної фазової пам'яті PRAM (пам'ять з довільним доступом на базі фазових переходів). Технологія виготовлення комірок пам'яті з використанням фазових переходів в ХСН добре масштабується, менші комірки пам'яті споживають меншу потужність при зміні фази, менш чутливі до пошкоджень під дією електричного поля і, відповідно, мають набагато більшу кількість циклів запису/стирання. Експериментально була досягнута стабільна робота комірок пам'яті з розмірами елементів 20 нм [1]. В PRAM-пристроях може бути досягнута більша щільність запису порівняно з флеш-пам'яттю, основним елементом якої є «плаваючий електрод» (комірки пам'яті мають розміри не менше 45 нм) [3, 7].

В [8] було показано, що на плівках ХСН з фазовими перетвореннями ($GeSb_2Te_4$) з використанням технології атомно-силової мікроскопії можна записувати нанорозмірні елементи (до 10 нм у діаметрі), що відповідає щільності запису даних у 1 Тбіт/см² [8].

Найчастіше для виготовлення елементів пам'яті з фазовими

перетвореннями PRAM використовуються потрібні халькогенідні напівпровідники системи Ge-Sb-Te ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 , GeSb_4Te_7) [3, 4]. Крім того, для створення елементів пам'яті PRAM перспективними є халькогенідні сплави систем Sb-Se, Sb-Te, Ge-Te, Ga-Sb-Te, In-Sb-Te, Ag-In-Sb-Te [3, 4, 9-15].

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

Експериментальна частина

Сплави $\text{Sb}_x\text{Te}_{100-x}$ ($50 \leq x \leq 75$) готувались шляхом прямого синтезу з елементарних компонентів у вакуумованих (0,01 Па) кварцових ампулах. Маса наважок складала 15 г. Температура гомогенізації T_h розплаву вибиралась індивідуально для кожного складу виходячи з діаграми стану системи Sb-Te [16]. Для досліджуваних матеріалів T_h розплаву не перевищувала температуру плавлення більше, ніж на 50-80 К. Час гомогенізації розплавів – 48 год. Розплави періодично перемішували. Охолодження розплавів проводилось в режимі виключеної печі.

Тонкі плівки товщиною 200 нм одержувались методом вакуумного випаровування сплавів відповідних складів із квазізамкнених ефузійних комірок на невідігрівані скляні підкладки і на скляні підкладки з нанесеним напівпрозорим шаром нікелю.

Неізотермічна кристалізація плівок $\text{Sb}_x\text{Te}_{100-x}$ вивчалась як суто оптичним методом [17, 18], так і методом, який дозволяє одночасно на одному зразку вимірювати електричний опір та оптичне пропускання [12]. У другому методі дослідження залежностей $R(T)$ і $\theta(T)$ аморфних плівок проводилось на планарних зразках. В цьому випадку на скляну підкладку наноситься напівпрозора металічна плівка (Ni), на якій шляхом скрайбування одержується розрив шириною 5 мкм. На область розриву через

маску наноситься смужка аморфної плівки телуриду сурми відповідного складу.

Дослідження температурних залежностей електричного опору та оптичного пропускання зразків з плівками $\text{Sb}_x\text{Te}_{100-x}$ проводились в ділянці температур 300-500 К при швидкостях нагрівання $q=0.75-4.5$ К/хв. Точність вимірювання температури складає $\pm 0,5$ К. При дослідженні залежностей $\theta(T)$ в якості джерел випромінювання використовувалися світлодіоди з довжинами хвиль 900 і 880 нм.

Результати та їхнє обговорення

На рис. 1 і 2 наведені типові для всіх досліджених зразків температурні залежності R і θ , свіжоприготованих зразків «шар Ni – плівка $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$ », «шар Ni – плівка $\text{Sb}_{60}\text{Te}_{40}$ », зняті при швидкості нагрівання 1.8 К/хв.

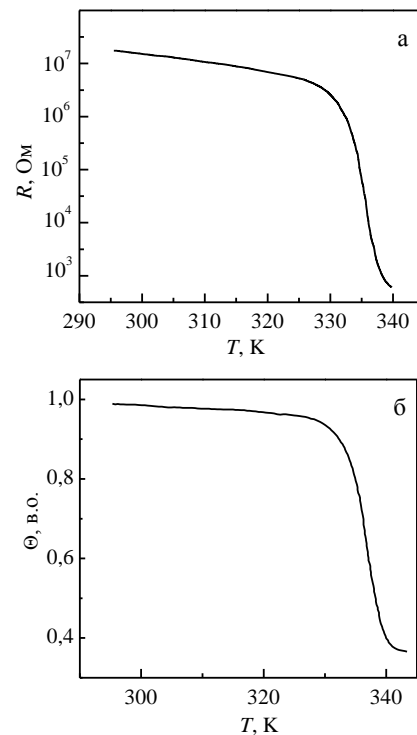


Рис. 1. Температурні залежності $R(a)$ і $\theta(b)$ свіжоприготованого зразка «шар Ni – плівка $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$ » при $q=1.8$ К/хв.

Залежності $\theta(T)$ знімались на довжині хвилі 880 нм. Слід відмітити, що в аморфному стані досліджувані зразки мають набагато менший опір ($\sim 10^7$ Ом), ніж зразки з плівками системи Sb-Se (10^{10} –

10^{12}Ом) [12]. В кристалічному стані опір зразків із плівками $\text{Sb}_x\text{Se}_{100-x}$ ($50 \leq x \leq 65$) складає менше 10^4Ом . Із збільшенням вмісту сурми у складі плівок системи сурма-телур початковий опір зразків зменшується. Так, для зразка з плівкою $\text{Sb}_{75}\text{Te}_{25}$ опір при кімнатній температурі складає менше 10^5Ом .

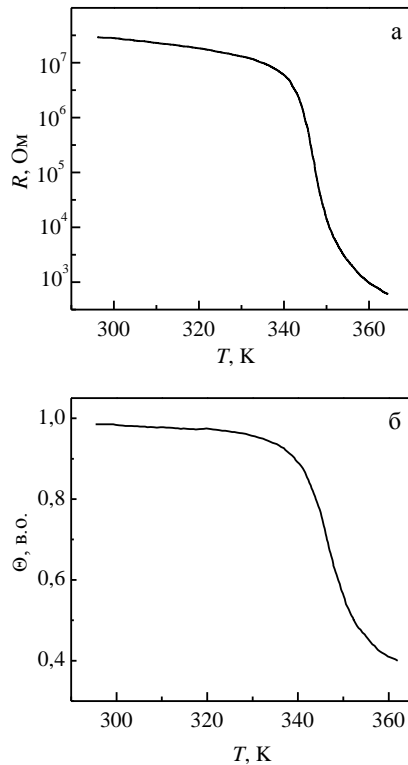


Рис. 2. Температурні залежності $R(a)$ і $\theta(b)$ свіжоприготованого зразка «шар Ni – плівка $\text{Sb}_{60}\text{Te}_{40}$ » при $q=1.8\text{ K/хв}$.

Кристалізація плівок супроводжується різким зменшенням опору і пропускання. Температурний інтервал переходу з аморфного стану в кристалічний складає 5-15 К. Із збільшенням швидкості нагрівання та вмісту сурми у складі плівок $\text{Sb}_x\text{Te}_{100-x}$ він зміщується в ділянку вищих температур [19].

Подібна картина виявлена і при дослідженні кристалізації плівок даної системи суто оптичним методом. На рис. 3 наведено типову для всіх досліджених зразків температурну залежність пропускання тонкої плівки $\text{Sb}_{75}\text{Te}_{25}$, знятої при швидкості нагрівання 1.7 K/хв . на довжині хвилі 900 нм . Порівняння залежностей $\theta(T)$, одержаних обома методами при рівних швидкостях

нагрівання, показали, що для плівок однакових складів температури початку фазового переходу з аморфного стану в кристалічний T_ϕ і температурні інтервали переходу практично співпадають. Практично однакова і відносна зміна пропускання. З рис. 3 видно, що при охолодженні закристалізованих плівок рівень пропускання не змінюється, що свідчить про незворотність даного процесу.

Як видно з рис. 1 та 2, зміна опору при переході «аморфна фаза → кристалічна фаза» у зразках «шар Ni – плівка $\text{Sb}_{50}\text{Te}_{50}$ » і «шар Ni – плівка $\text{Sb}_{60}\text{Te}_{40}$ » складає понад 4 порядки, що значно більше, ніж у зразках з плівками $\text{Sb}_x\text{Se}_{100-x}$ [12]. Зміна ж оптичного пропускання для всіх випадків практично однакова. Для досліджених нами зразків з плівкою $\text{Sb}_{75}\text{Te}_{25}$ зміна опору складає менше 3 порядків. Відмітимо, що цей результат задовільно узгоджується з даними, наведеними в [13].

Однак, температури початку переходу плівки $\text{Sb}_{75}\text{Te}_{25}$ з аморфного стану в кристалічний, приведені в роботі [13], і визначені нами (рис. 3), відрізняються більше, ніж на 40 К. Вище відмічалось, що величина T_ϕ плівок суттєво залежить від швидкості нагрівання. Тому саме цим фактом можна пояснити відмінність наших результатів від результатів, наведених в [13].

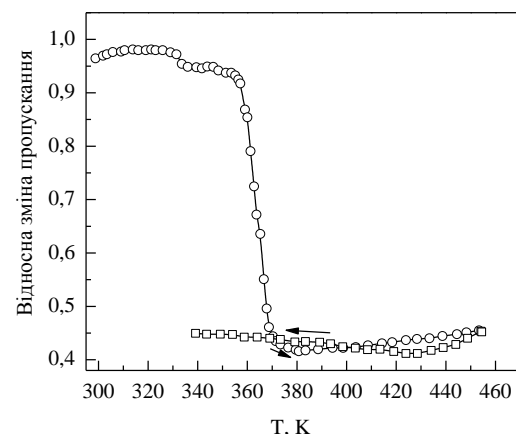


Рис. 3. Температурна залежність θ тонкої плівки $\text{Sb}_{75}\text{Te}_{25}$ на $\lambda=900\text{ нм}$ при $q=1.7\text{ K/хв}$.

Ми визначили T_ϕ із залежності $\theta(T)$, знятої при швидкості нагрівання 1.7 K/хв ., а автори [13] – із залежностей $R(T)$, знятих при швидкостях нагрівання 6, 10 і 15 K/хв .

Температура максимуму екзотермічного ефекту плівки $Sb_{75}Te_{25}$, визначена методом диференціальної скануючої калориметрії при $q=5$ К/хв., рівна 380.1 К [13].

З наведених даних видно, що кристалізаційними параметрами плівок системи сурма-телур можна керувати шляхом варіації хімічного складу та швидкості нагрівання.

Висновки

Установлено, що кристалізація аморфних плівок системи сурма-телур

супроводжується різким зменшенням їхнього електричного опору та оптичного пропускання. Зміна опору при цьому складає $\sim 3-4$ порядки. Параметри фазового переходу (температура початку переходу плівки з аморфного стану в кристалічний та температурний інтервал переходу) залежать від хімічного складу плівок та швидкості нагрівання. Одержані результати свідчать про можливість використання плівок системи Sb-Te для виготовлення елементів пам'яті з фазовими переходами та в якості порогових сенсорів температури.

СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Стронский А.В., Костюкевич С.А., Сукач Г.А., Гаврилюк Ю.Н. Применение халькогенидных стеклообразных полупроводников для записи, хранения и передачи информации // Вісник Державного університету інформаційно-комунікаційних технологій, 2004. – Т.2, №4. – С.226-237.
2. Петров В.В., Крючин А.А., Костюкевич С.О., Рубіш В.М. Неорганічна фотолітографія. – К.: ІМФ НАНУ, 2007. –195 с.
3. Козюхин С.А., Шерченков А.А. Перспективы применения халькогенидных сплавов в элементах фазовой памяти // Приложение к журналу «Вестник РГРТУ», 2009. – №4. – 7 с.
4. Terao M., Morikawa T., Ohta T. Electrical phase-change memory: fundamentals and state of the art // Jap. J. Appl. Phys., 2009. – V.48. – P.080001 (1-14).
5. Петров В.В., Крючин А.А., Рубіш В.М. Материалы перспективных оптоэлектронных устройств. – К.: Наукова думка, 2012. – 336 с.
6. Ohta T. Phase – change optical memory promotes the DVD optical disk // J. Optoelectronics and Advanced Mat., 2001. – V. 3, No3. – P. 609-626.
7. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках. Под ред. К.Д. Цэндина. СПб.: Наука, 1996. –486 с.
8. Kado H., Tonda T. Nanometer-scale recording on chalcogenide films with an atomic force microscope // Appl. Phys. Lett. – 1995. – V.66. – P.2961-2962.
9. Yoon S.M., Lee N.Y., Ryu S.O. et al. Sb-Se-based phase-change memory device with lower power and higher speed operations // IEEE Electron Device Letters. – 2006. – V. 27, No 6. – P. 445-447.
10. Рубіш В.М., Кириленко В.К., Мар'ян В.М. та ін. Дослідження фазових переходів «аморфна фаза-кристалічна фаза» в плівках системи сурма-селен резистивним та оптичним методами // Тез. доп. VI Укр. наук. конф. з фізики напівпровідників (УНКФН-6). – Чернівці, Україна, 2013.– С.563-564.
11. Рубіш В.М., Кириленко В.К., Дуркот М.О. та ін. Температурні дослідження аморфних плівок з ефектом зміни фази // Тез. докл. IV Междунар. науч. конф. «Наноразмерные системы: строение, свойства, технологии (НАНСИС – 2013)». – Киев, Украина, 2013. – С. 408.
12. Кириленко В.К., Мар'ян В.М., Дуркот М.О., Рубіш В.М. Дослідження аморфних халькогенідних матеріалів елементів пам'яті на основі фазових переходів // Реєстрація, зберігання і обробка даних, 2014. – Т.16, №2.– С.7-13.
13. Wang F., Zhang Y., Song Z. et. al. Temperature influence on electrical properties of Sb-Te phase-change material

- // Jap. J. Appl. Phys. – 2008. – V. 47, No2. – P. 843-846.
14. Kozyukhin S.A., Sherchenkov A.A., Babich A.V. Phase separation in chalcogenide semiconductors of the Ge-Te system upon thermal cycling // Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Elektronika. – 2013. – V. 100, No. 2. – P. 3-8.
 15. Cheng H.Y., Kao K.F., Lee C.M., Chin T.S. Characteristics of Ga-Sb-Te films for phase-change memory // IEEE Transactions on Magnetics. – 2007. – V. 43, No2. – P. 927-929.
 16. Виноградова Г.З. Стеклообразование и фазовые равновесия в халькогенидных системах. – М.: Наука, 1984. – 176 с.
 17. Козусенок О.В., Горіна О.Г., Мар'ян В.М. та ін. Механізм кристалізації аморфних плівок Sb_2Se_3 // Наук. Вісник Ужгород. ун-ту. Серія Фізика, 2013. – № 34. – С.64-67.
 18. Rubish V.M., Kozusenok O.V., Shtets P.P. et al. Crystallization study of $(As_2S_3)_{100-x}(SbSI)_x$ amorphous films by optical method // Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics – 2012. – V. 15, No. 3. – P. 294-297.
 19. Kyrylenko V.K., Maryan V.M., Bulhakova A.I. et al. “Amorphous state – crystalline state” phase transitions in thin films of Sb-Te system // Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-4)”. – Uzhgorod, Ukraine. – 2015. – P. 41.

Стаття надійшла до редакції 02.06.2016 р.

В.М. Рубиш, В.К. Кириленко, М.А. Дуркот, В.М. Мар'ян, А.А. Тарнай, О.В. Горина

Ужгородський науково-технологічний центр матеріалів оптичних носіїв інформації Інститута проблем реєстрації інформації НАНУ, 88000, Ужгород, Україна

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В АМОРФНЫХ ПЛЕНКАХ Sb_xTe_{100-x}

Приведены результаты исследований температурных зависимостей электрического сопротивления R и оптического пропускания θ аморфных пленок Sb_xTe_{100-x} . Установлено, что кристаллизация пленок сопровождается резким уменьшением R и θ . Параметры перехода «аморфная фаза → кристаллическая фаза» зависят от химического состава пленок и скорости их нагревания.

Ключевые слова: халькогенидные материалы, аморфные пленки, фазовые преобразования, кристаллизация, ячейки памяти.

PACS 65.6 +a, 73.61 -r, 78.20 – e, 78.66 Jq

V.M. Rubish, V.K. Kyrylenko, M.O. Durkot, V.M. Maryan, A.A. Tarnaj,
O.V. Gorina

Uzhgorod Scientific-Technological Center of the Institute for Information
Recording, NASU, 4 Zamkovi Skhody St., 88000, Uzhgorod, Ukraine

PHASE TRANSITION IN Sb_xTe_{100-x} AMORPHOUS FILMS

Purpose: Thin films of Ge and Sb chalcogenides are suitable for creation of PCM devices that works on the basis of reversible “amorphous phase \leftrightarrow crystalline phase” transition. In this paper the results of the investigations temperature dependences electric resistance R and optical transmission θ of Sb_xTe_{100-x} amorphous films are reported.

Methods: Nonisothermal crystallization of Sb_xTe_{100-x} films was investigated by the method, which allows simultaneously measurements of optical transmission and electric resistance on the one samples. Investigations of $R(T)$ and $Q(T)$ dependences were carried out in the temperature range of 290-550 K. Heating rates were equal 0.75, 1.8 and 4.5 K/min.

Results and discussion: It was established that crystallization of films is accompanied by a sharp decrease of R and θ . The change of resistance rich of 3-4 orders higher of magnitude. Parameters of phase transition (the starting temperature from amorphous to crystalline state and temperature range of transition) depends on the chemical composition of the films and the heating rate. The results testifies about possibility to use the films of Sb-Te system for memory cells and temperature sensors production.

Keywords: chalcogenide materials, amorphous films, phase transition, crystallization, memory cell.

PACS Number: 65.6 +a, 73.61 -r, 78.20 – e, 78.66 Jq

REFERENCES

1. Stronskiy A.V., Kostyukevich S.A., Sukach G.A., Gavrilyuk Yu.N. Application of chalcogenide vitreous semiconductors for recording, storing and transmitting information [Primenenie khalkogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikov dlya zapisi, khraneniya i peredachi informatsii] // Visnik Derzhavnogo universitetu informatsiyno-komunikatsiynikh tekhnologiy, 2004. – T.2, №4. – PP.226-237. (in Russ.)
2. Petrov V.V., Kryuchin A.A., Kostyukevich S.A., Rubish V.M. (2007) Inorganic photolithography [Neorhanichna fotolitohrafiia], Inst. problems registration information, Institute of Semiconductor Physics. V.Ye.Lashkarova NAS of Ukraine. - K: IMP NASU, 2007. - 195 p. (in Ukr.)
3. Kozyukhin S.A., Sherchenkov A.A. Prospects for the use of chalcogenide alloys in the phase memory elements [Perspektivy primeneniya khalkogenidnykh splavov v elementakh fazovoy pamyati] // Prilozhenie k zhurnalu «Vestnik RGRU», 2009. – №4. – 7 p. (in Russ.)
4. Terao M., Morikawa T., Ohta T. Electrical phase-change memory: fundamentals and state of the art // Jap. J. Appl. Phys., 2009. – V.48. – P.080001 (1-14).
5. Petrov V.V., Kryuchin A.A., Rubish V.M. Materials perspective optoelectronic devices [Materyaly perspektyvnykh optoelektronnykh ustroystv] (2012), Nat. Acad.Sciences of Ukraine, Inst. Problems Registration Inform. – K: Scientific Thought, 2012. - 335 p..
6. Ohta T. Phase – change optical memory promotes the DVD optical disk // J. Optoelectronics and Advanced Mat., 2001. – V. 3, No3. – P. 609-626.
7. Electronic effects in chalcogenide glassy semiconductors [Elektronnye yavleniya v khalkogenidnykh stekloobraznykh poluprovodnikakh]. Pod red. K.D.

- Tsendina. SPb.: Nauka.,1996. –486 p. (in Russ.)
8. Kado H., Tonda T. Nanometer-scale recording on chalcogenide films with an atomic force microscope // *Appl. Phys. Lett.* – 1995. – V.66. – P.2961-2962.
 9. Yoon S.M., Lee N.Y., Ryu S.O. et al. Sb-Se-based phase-change memory device with lower power and higher speed operations // *IEEE Electron Device Letters.* – 2006. – V. 27, No 6. – P. 445-447.
 10. Rubish V.M., Kyrylenko V.K., Marjan V.M. ta in. The study phase transitions "amorphous-crystalline phase" in films system antimony-selenium resistive and optical methods [Doslidzhennya fazovikh perekhodiv «amorfná faza-kristalichna faza» v plivkakh sistemi surma-selen rezistivnim ta optichnim metodami] // *Tez. dop. VI Ukr. nauk. konf. z fiziki napivprovodnikiv (UNKFN-6).* – Chernivtsi, Ukraine, 2013.– PP.563-564. (in Ukr.)
 11. Rubish V.M., Kyrylenko V.K., Durkot M.O. ta in. Temperature studies of amorphous films of phase change effect [Temperaturni doslidzhennya amorfnykh plivok z efektom zmini fazi] // *Tez. dokl. IV Mezhdunar. nauch. konf. «Nanorazmernye sistemy: stroenie, svoystva, tekhnologii (NANSIS – 2013)».* – Kiev, Ukraine, 2013. – 408 p. (in Ukr.)
 12. Kyrylenko V.K., Marjan V.M., Durkot M.O., Rubish V.M. The Study of Amorphous Chalcogenide Materials of Memory Elements Based on Phase Transitions [Doslidzhennia amorfnykh khalkohenidnykh materialiv elementiv pam'ati na osnovi fazovykh perekhodiv] // *Data Recording, Storage & Processing.* – 2014. – Vol. 16, N 2.– PP.7-13. (in Ukr.)
 13. Wang F., Zhang Y., Song Z. et. al. Temperature influence on electrical properties of Sb-Te phase-change material // *Jap. J. Appl. Phys.* – 2008. – V. 47, No2. – P. 843-846.
 14. Kozyukhin S.A., Sherchenkov A.A., Babich A.V. Phase separation in chalcogenide semiconductors of the Ge-Te system upon thermal cycling // *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Elektronika.* – 2013. – V. 100, No. 2. – P. 3-8.
 15. Cheng H.Y., Kao K.F., Lee C.M., Chin T.S. Characteristics of Ga-Sb-Te films for phase-change memory // *IEEE Transactions on Magnetics.* – 2007. – V. 43, No2. – P. 927-929.
 16. Vinogradova G.Z. Glass formation and phase equilibria in chalcogenide systems [Stekloobrazovanie i fazovye ravnovesiya v khalkogenidnykh sistemakh]. – M.: Nauka, 1984. – 176 p. (in Russ.)
 17. Kozusenok O.V., Gorina O.V., Marjan V.M., Horvat Yu.A., Turjanytsa I.I., Rubish V.M. Mechanism of crystallization in Sb₂Se₃ amorphous films [Mekhanizm krystalizatsii amorfnykh plivok Sb₂Se₃] // *Scientific Herald of Uzhhorod University. Series Physics [Nauk. Visn. Uzhhorod. Univ. Ser. Fiz.],* 2013. – № 34. – PP.64-67. (in Russ.)
 18. Rubish V.M., Kozusenok O.V., Shtets P.P. et al. Crystallization study of (As₂S₃)_{100-x}(SbSI)_x amorphous films by optical method // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics* – 2012. – V. 15, No. 3. – P. 294-297.
 19. Kyrylenko V.K., Maryan V.M., Bulhakova A.I. et al. “Amorphous state – crystalline state” phase transitions in thin films of Sb-Te system // *Mat. Intern. Meeting “Clusters and nanostructured materials (CNM-4)”.* – Uzhgorod, Ukraine. – 2015. – P. 41.