Казахский Национальный университет им. аль-Фараби

УДК 621.315.592.3(043)

На правах рукописи

ЖАҚЫПОВ ӘЛІБЕК СЕРІКҰЛЫ

Элементы энергонезависимой памяти для оптической и электрической записи информации на основе модифицированных пленок GST

6D072300 – Техническая физика

Диссертация на соискание степени
доктора философии (PhD)

Научные консультанты
Максимова С.Я., к.ф.-м.н., доцент
КазНУ им. аль-Фараби

Колобов А.В., д.ф.-м.н., профессор
Институт физики
РГПУ им. А.И. Герцена (Россия)

Республика Казахстан
Алматы, 2025

СОДЕРЖАНИЕ

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ……4
ВВЕДЕНИЕ……6
1 ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМАЯ ФАЗОПЕРЕМЕННАЯ ПАМЯТЬ……..12
1.1 Развитие традиционных технологий энергонезависимой памяти…...…12
1.2 Энергонезависимая память нового поколения……..……15
1.3 Этапы развития технологии фазопеременной памяти..……22
1.4 Принцип работы функциональных слоев фазопеременной памяти…...24
1.5 Основы записи информации в энергонезависимых фазопеременных устройствах памяти…….……..28
1.6 Влияние примесной модификации на оптические и электрические параметры фазопеременных материалов……..……...31
1.7 Требования к фазопеременным функциональным слоям энергонезависимой памяти…….....…36
Выводы по разделу…….39
2 ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОПЕРЕМЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ……...……41
2.1 Современные методы синтеза модифицированных примесью функциональных слоев GST.....……41
2.2 Методы структурного и композиционного анализа функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$……..45
Выводы по разделу……..49
3 ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО СО-РАСПЫЛЕНИЯ……..50
3.1 Синтез функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ методом ионно-плазменного высокочастотного магнетронного распыления ……..…..……..50
3.2 Оптимизация условий синтеза аморфных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$……53
3.3 Технология получения модифицированных примесью серебра функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$……..…….……....59
3.4 Изучение локальной структуры функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> методом рамановской спектроскопии……..…..…….....65
3.5 Особенности кристаллизации аморфных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> при нагревании……...……68
Выводы по разделу……..72
4 ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ СЕРЕБРА НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ……..73
4.1 Оптический контраст модифицированных примесью серебра функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$……..……..…73
4.2 Кинетика трансформации структуры модифицированных примесью серебра функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ при лазерном облучении ……..78

4.2.1 Глубина проникновения света в модифицированные примесью серебра функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$…..…….78
4.2.2 Структурная трансформация модифицированных примесью серебра функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ под воздействием лазерного облучения……...80
4.3 Технология изготовления ячеек памяти на основе функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> и изучение их электрических характеристик ……88
Выводы по разделу……..97
Заключение……..……...98
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ……100

ОБОЗНАЧЕНИЯ И СОКРАЩЕНИЯ

В настоящей диссертационной работе применяют следующие обозначения и сокращения

ВАХ	вольтамперная характеристика
ВУП	вакуумный универсальный пост
ВЧ	высокочастотный
ОЗУ	оперативное запоминающее устройство
СЭМ	сканирующая электронная микроскопия
ХСП	халькогенидные стеклообразные полупроводники
AIST	ХСП состава $Ag_5In_5Sb_{60}Te_{30}$
CPU	(central processing unit) центральное обрабатывающее устройство или процессор
DRAM	(dynamic random access memory) динамическая память произвольного доступа
eNVM	(embedded non-volatile memory) энергонезависимая память нового поколения
ЭДС	(energy-dispersive X-ray spectroscopy) энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия
EPROM	(erasable programmable read-only memory) стираемые программируемые постоянные запоминающие устройства
EEPROM	(electrically erasable programmable read-only memory) электрически стираемые программируемые постоянные запоминающие устройства
fcc	(face-centred cubic structure) кристаллическое состояние с кубической структурой
FeRAM	(ferroelectric random-access memory) сегнетоэлектрическая память с произвольным доступом
FWHM	(full width at half maximum) полная ширина на полувысоте
GST	ХСП состава $Ge_2Sb_2Te_5$
hcp	(hexagonal close packed crystal structure) гексагональное кристаллическое структура
HDD	(hard disk drive) накопитель на жёстких дисках
Lift-off	обратная (взрывная) литография
MRAM	(magnetoresistive random-access memory) магниторезистивная память с произвольным доступом
PCM	(phase change memory) фазопеременная память
ReRAM	(resistive switching random-access memory) резистивная память с произвольным доступом
SCM	(storage class memory) класс высокоскоростных энергонезависимых устройств хранения
SRAM	(static random access memory) статическая память с произвольным доступом
SSD	(solid-state drive) твердотельный накопитель

STAG	ХСП состава $Si_{12}Te_{48}As_{30}Ge_{10}$
STT-RAM	(spin-transfer torque random-access memory) память с переносом спинового момента произвольного доступа

ВВЕДЕНИЕ

Общая характеристика работы. Диссертационная работа посвящена экспериментальным исследованиям элементов энергонезависимой памяти на основе модифицированного серебра функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$ для оптической и электрической записи информации.

Актуальность исследования. В современную эпоху стремительного увеличения объемов цифровой информации спрос на устройства памяти, способные накапливать и переносить большие потоки данных, постоянно увеличивается [1]. Несмотря на высокие темпы роста и большой объем производства эффективность обработки информации не может быть обеспечена традиционными технологиями [2].

Энергонезависимая память нового поколения (eNVM – embedded non-volatile memories), характеризуется отличным масштабированием, низким энергопотреблением, большим количеством циклов перезаписи и в недалеком будущем может заменить традиционные устройства памяти [3]. Энергонезависимая фазопеременная память (PCM – Phase Change Memory) представляет собой одну из возможных технологий, рассматриваемых для реализации устройств памяти нового поколения. Технология PCM основана на реверсивном фазовом переходе материала между аморфным и кристаллическим состояниями под воздействием импульсов лазерного излучения или электрического поля.

По сравнению с традиционными технологиями, такими как Flash-память (NOR, NAND), динамическая (DRAM) и статическая (SRAM) память с произвольным доступом, а также рядом разрабатываемых перспективных технологий памяти нового поколения, включая память с переносом спинового момента (STT-RAM) [4] и резистивную память (ReRAM) [5], технология PCM характеризуется относительно высокой скоростью чтения (~10 нс) и записи (≥50 нс) информации, низким энергопотреблением при записи (~0,1 пДж/бит), а также большим числом возможных циклов перезаписи (10^8–10^{15}) [6, 7].

Основой запоминающих устройств памяти типа PCM являются халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) [8]. Эти материалы относятся к классу некристаллических полупроводников и характеризуются уникальными свойствами, такими как, фотоструктурные превращения [9], эффект переключения и памяти [10]. Данные свойства халькогенидных полупроводников обусловлены лабильностью их атомной структуры, связанной с наличием у атомов неподелённых электронных пар (lone electron pairs). Помимо этого, ХСП отличаются высокой концентрацией локализованных электронных состояний, возникающих вследствие собственных заряженных дефектов структуры, фиксирующих уровень Ферми в центральной части запрещенной зоны [10].

При воздействии сильных электрических полей на тонкие аморфные пленки ХСП наблюдалось быстрое скачкообразное уменьшение их электрического сопротивления с последующим восстановлением исходного состояния после снятия внешнего электрического воздействия, что впоследствии получило

название эффекта переключения [10]. Если после эффекта переключения наблюдается перестройка локальной структуры ХСП, приводящая к его кристаллизации, при котором низкоомное состояние сохраняется даже после прекращения внешнего электрического воздействия, то такой процесс называется эффектом памяти [10]. Материалы, используемые в современных устройствах фазопеременной памяти (PCM), являются халькогенидными полупроводниками сложных составов, расположенные вдоль линии квазибинарного разреза GeTe-Sb_2Te_3. Наиболее изученными и перспективными среди них являются тонкие пленки состава $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) рассматриваемые в качестве функциональных слоев для использования в подобных устройствах [11]. Основными недостатками функциональных слоев GST являются ограниченное количество циклов записи/стирания [12], относительно медленная скорость переключения между фазовыми состояниями [13] и чувствительность параметров к температурным изменениям [14,15]. Управление структурой и электронными свойствами данных материалов может не только повысить производительность устройств энергонезависимой памяти, но и значительно расширить спектр их возможных применений.

Одним из эффективных методов, позволяющих улучшить вышеуказанные свойства функциональных слоев GST, является метод структурной и примесной модификации электронных свойств [16, 17]. Метод структурной модификации заключается в управлении структурой GST [18], с использованием разных методов их получения без изменения состава материала. Особенность примесной модификации GST заключается в использовании таких методов, которые обеспечивают сохранение их аморфной структуры при больших концентрациях примеси.

На сегодняшний день метод ионно-плазменного высокочастотного магнетроного со-распыления GST и примеси позволяет реализовать оба выше указанных подхода и в широких пределах управлять электронными свойствами модифицированных слоев GST. Кроме того, этот метод позволяет получать функциональные слои с заданным составом и соотношением компонентов GST.

В качестве примеси для модификации функциональных слоев GST, наряду с другими примесями, используется серебро. В модифицированных серебром слоях GST наблюдаются увеличение температуры и скорости кристаллизации, снижение времени переключения под действием электрического импульса и измение оптических свойств [19, 20]. Кроме того, высокая диффузионная способность примесных атомов серебра приводит к достаточно равномерному распределению примеси в функциональных слоях фазопеременных материалов [21].

Однако, несмотря на многочисленные исследования модифицированных серебром фунциональных слоев GST, остаются не исследованными такие важные процессы для записи информации как кинетика трансформации структуры при лазерном облучении и влияние примеси серебра на эффект переключения в ячейках памяти.

Целью диссертационной работы является экспериментальное исследование модифицированных примесью серебра функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ для оптической и электрической записи информации.

Для реализации указанной цели были поставлены следующие логически взаимосвязанные и последовательные задачи:

1. Отработать технологию получения фазопеременных функциональных слоев с аморфной структурой и заданным составом на основе модифицированного серебром состава $Ge_2Sb_2Te_5$ ($Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>) с использованием метода ионно-плазменного высокочастотного магнетронного со-распыления;

2. Изучить оптические свойства модифицированных фазопеременных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$, определить эффективную глубину проникновения лазерного излучения и спектральное распределение оптического контраста в GST в видимой области спектра, исследовать *in situ* кинетику трансформации структуры функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> под действием лазерного излучения;

3. Исследовать влияние примеси серебра на электрические характеристики и параметры ячеек памяти на основе разработанных модифицированных фазопеременных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>.

Объектами исследования являются фазопеременные функциональные слои на основе халькогенидного состава $Ge_2Sb_2Te_5$ модифицированного примесью серебра, полученные методом ионно-плазменного высокочастотного магнетронного со-распыления.

Предметом исследования являются состав, структура, кинетика трансформации структуры под воздействием электромагнитного излучения и оптические свойства функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>, а также изучение вольт-амперных характеристик ячеек памяти на их основе.

Методы исследования.

Для достижения цели диссертационной работы и успешного выполнения поставленных задач были использованы следующие экспериментальные методы исследования модифицированных функциональных слоев: исследования структуры, состава функциональных слоев осуществлялись посредством аналитического оборудования, таких как метод рентгеноструктурного анализа (Rigaku MiniFlex 600), метод сканирующей электронной спектроскопии (Quanta 3D 200i), метод энерго-дисперсионного анализа (Quanta 3D 200i с приставкой EDAX в режиме высокого вакуума), спектрометр комбинационного рассеяния света (Solver Spectrum 600/600 с He-Ne-лазером (λ = 633 нм)). Исследование трансформации структуры осуществлялось с помощью поэтапного термического отжига с применением контроллера температуры (Omron E5CZ), источника питания (Tektronix PWS2326) и пикоамперметра (Keithley 6485, ПК) и лазерного облучения с помощью метода комбинационного рассеяния света (Solver Spectrum 600/600 с He-Ne-лазером (λ = 633 нм)); исследование оптических и электрических свойств функциональных слоев осуществлялось с помощью оптического спектрофотометра (Shimadzu UV2000) и методов изучения воль-

амперной характеристики с применением импульсного генератора (Актаком АНР-1011) и осциллографа (Gwinstek GDS-71062A).

Научная новизна работы

1. Впервые изучено воздействие мощности и длительности лазерного излучения (λ = 633 нм) на кинетику трансформации структуры фазопеременных модифицированных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с использованием *in situ* метода рамановской спектроскопии, и установлены особенности фазовых переходов, управляемые мощностью лазерного излучения и концентрацией примеси.

2. Впервые установлено значительное увеличение оптического контраста фазопеременных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ в широком спектральном диапазоне от 300 до 650 нм при модифицировании их серебром. Наиболее существенное возрастание *ОС* (до 60%) происходит у функциональных слоев с концентрацией 12,3 ат.%.

3. Впервые изучено влияние примеси серебра на параметры электрической записи информации в ячейках памяти на основе фазопеременных модифицированных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$. Установлено, что при повышении концентрации примеси происходит снижение порогового напряжения и времени переключения. Наименьшую потребляемую мощность имеют ячейки памяти на основе состава $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag 7,0 ат.%>.

Положения, выносимые на защиту

1. Методом ионно-плазменного высокочастотного (13,56 МГц) магнетронного распыления комбинированной мишени из поликристаллического полупроводникового состава $Ge_2Sb_2Te_5$ и Ag возможно получение фазопеременных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с аморфной структурой с содержанием примеси Ag до 12,3 ат.% и с повышенной температурой кристаллизации (280 ºС).

2. Воздействие лазерного излучения (λ = 633 нм) на фазопеременные функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> приводит к фазовому переходу их структуры из аморфного в кристаллическое состояние (оптическая запись информации), особенности которого (наличие или отсутствие промежуточной фазы) определяются мощностью и длительностью излучения и контролируются концентрацией модифицирующей примеси Ag. Оптический контраст функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> существенно возрастает при увеличении концентрации примеси Ag для всех длин волн излучения лазеров, применяемых на практике для записи информации.

3. Параметры электрической записи информации в ячейках памяти на основе фазопеременных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> управляются в широких пределах концентрацией модифицирующей примеси Ag. При возрастании концентрации серебра от 0 до 12,3 ат.% пороговое напряжение и время переключения уменьшаются от 1,74 до 1,06 В и от 70 нс до < 50 нс, соответственно. Минимальная мощность записи достигается при концентрации Ag в $Ge_2Sb_2Te_5$ равной 7,0 ат.%.

Научная и практическая значимость исследования

Полученные результаты, представляют как технологическую, так и практическую ценность для развития техники полупроводниковых материалов, проектирования и изготовления элементов энергонезависимой памяти для оптических дисков и электрических ячеек памяти, на основе новых перспективных функциональных фазопеременных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>. Кроме того, результаты исследования являются важными для учебного процесса подготовки магистров и докторантов в области технической физики.

Исследования, направленные на повышение скорости и надежности записи данных в функциональных слоях на основе фазопеременных материалов, могут оказать значительное влияние на современные цифровые технологии и искусственный интеллект.

Достоверность и обоснованность полученых результатов обусловлены использованием современных методов исследования и аппаратуры. Кроме того достоверность результатов подтвержается наличием публикаций в научных журналах дальнего зарубежья с высоким импакт-фактором, а также в изданиях рекомендованных Комитетом по обеспечению качества в сфере науки и высшего образования Министерства науки и высшего образования Республик Казахстан (КОКСНВО МНВО РК), и в трудах международных научных конференций ближнего и дальнего зарубежья.

Личный вклад автора

Отработка технологии получения фазопеременных функциональных слоев составов $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> было проведено автором с помощью метода ионно-плазменного высокочастотного магнетронного распыления. Получение, обработка и анализ результатов исследований оптических и электрических характеристик были выполнены самостоятельно.

Публикации

По материалам диссертационной работы опубликовано 12 печатных работ, в том числе 2 статьи в журналах, входящих в базу данных Scopus и Web of Science, 2 статьи в изданиях, рекомендованных КОКСНВО МОН РК, и 8 тезисов докладов в материалах международных научных конференций.

Апробация диссертационной работы

Результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, докладывались и обсуждались на следующих международных конференциях: V Международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов», 17-18 мая, 2018, Алматы, International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. 30 June-4 July, Chisinau, Republic of Moldova, 2019, The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS). 7-9 August, Almaty, 2019, Международная научная конференция студентов и молодых ученых «ФАРАБИ ӘЛЕМІ» Алматы, Казахстан, 6-9 апреля 2020 года, The 8 th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2020), 6 August, Nur-Sultan, 2020, Международная научная конференции; «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 19-21 ноября, 2021, Санкт-Петербург, Россия, The 10 th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2022), 4-6 August,

2022, Nur-Sultan, Международная научная конференции; «Аморфные и микрокристаллические полупроводники», 3-5 июля, 2023, Санкт-Петербург, Россия

Статьи с импакт-фактором, входящие в международную научную базу данных Scopus и Thomson Reuters:

– O.Yu. Prikhodko, G.A. Ismailova, **A.S. Zhakypov**, A.V. Kolobov, K.N. Turmanova, R.R. Nemkaeva, S.Ya. Maksimova, Zh.K. Tolepov, S.L. Peshaya. Structural transformation of thin $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> films produced by ion-plasma co-sputtering under laser irradiation // Journal of Electronic material. – 2023. – 52(4). – P. 2492-2498.

– S.L. Mikhailova, O.Yu. Prikhodko, Y.S. Mukhametkarimov, K. Dautkhan, U.A. Doseke, S.A. Kozyukhin, G.A. Ismailova, S.Ya. Maksimova, A.Yu. Tarapeyeva, **A.S. Zhakypov**. Thermal stability of the structure and optical properties of nanostructured TiO_2 films // Russian Physics Journal. – 2021. – 63(12). – P. 2045-2051

Статьи в изданиях, рекомендуемых КОКСНВО МОН РК:

– **А.С. Жакыпов**, Ж.К. Толепов, Г.А. Исмайлова, С.Л. Пешая, М.Н. Уалханова. Изменения структуры наноразмерных аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при лазерном облучении // Вестник Восточно-Казахстанского технического университета имени Д. Серикбаева. – 2022. – №3. – P. 104-111.

– С.А. Фефелов, Л.П. Казаков, Н.А. Богословский, А.Б. Былев, Е.В. Гущина, Ж.К. Толепов, **А.С. Жакыпов**, О.Ю. Приходько. Влияние примеси Bi на основные параметры вольт-амперных характеристик полупроводника с фазовой памятью $Ge_2Sb_2Te_5$ // Физика и техника полупроводников. – 2024. – Том 58, вып.8. – с.443-447.

Связь темы диссертации с планами научных работ

Диссертационная работа выполнена в соответствии с планами научно-исследовательского проекта № AP05133499 «Структура и электронные свойства наноразмерных пленок модифицированных металлом халькогенидных полупроводников с фазовой памятью в состояниях стекло-кристалл» (2018-2020 гг.).

Объем и структура диссертации

Диссертационная работа содержит перечень условных обозначений и сокращений, введение, основную часть из 4-х разделов, заключение и список литературы. Работа представлена на 111 страницах, содержит 58 рисунков, 11 таблиц и 181 библиографических ссылок.

1 ЭНЕРГОНЕЗАВИСИМАЯ ФАЗОПЕРЕМЕННАЯ ПАМЯТЬ

1.1 Развитие традиционных технологий энергонезависимой памяти

В условиях быстрого развития человечества ежедневно создается около 2,5 квинтиллиона байт данных, и на данный момент темпы только ускоряются [22]. Прогнозируется, что объем созданных данных в 2025 году достигнет во всем мире 180 зеттабайт, и с учетом того, что население Земли к 2100 году может составить 10,88 миллиарда человек [23] этот показатель значительно увеличится. Исходя из этого, в скором будущем потребуются более совершенные энергонезависимые устройства хранения данных. Современный рынок устройств на основе энергонезависимой памяти (NVM – non-volatile memory) является наиболее востребованным в информационной индустрии из-за их широкого применения в базах хранения данных, портативной электроники и других устройств, где сохранение информации в случае отключения питания является критически важным.

Более 40 лет с середины 20 века все технологии программируемой энергонезависимой полупроводниковой памяти были основаны на концепции «плавающих затворов». Данная концепция была предложена Фроманом-Бенчковским в 1967 году [24]. Позже концепция была реализована в различных технологиях, таких как стираемые программируемые постоянные запоминающие устройства (EPROM - Erasable Programmable Read-Only Memory), электрически стираемые программируемые постоянные запоминающие устройства (EEPROM - Electrically Erasable Programmable Read-Only Memory) и, наконец, во Flash технологиях [25]. Ранее записанная информация в EPROM могла быть стерта только под воздействием ультрафиолетового излучения, поэтому вскоре его заменили на EEPROM. В технологии EEPROM информация стирается под воздействием электрического поля с относительно высокой долговечностью. Однако данная технология имела ряд недостатков, таких как высокая стоимость при изготовлении и ограниченность в размерах ячеек памяти. Уже в 1969 году было сообщено о 64-битной биполярной схеме оперативного запоминающего устройства (ОЗУ) как основа в кэш-памяти компьютера компании IBM [26].

Считается, что рост рынка NVM начался в 1995 году с внедрением флэш-памяти. Флэш-память заняла большую часть мирового рынка энергонезависимой памяти благодаря возможности электрического стирания и высокой плотности хранения данных [27,28]. Также она удовлетворяла потребность хранения большого количества информации в портативных системах. Два основных типа флэш-памяти, используемых на рынке в настоящее время, это NOR и NAND флэш.

В зависимости от того, как ячейки организованы в матрице, можно различать NAND и NOR Flash-памяти [30]. На рисунке 1.1 продемонстрированы архитектуры массивов NAND и NOR Flash-памяти. В NOR Flash ячейки памяти подключены параллельно битовым линиям, что, в частности, позволяет считывать и программировать ячейки по отдельности [30]. С другой стороны, в NAND Flash ячейки соединены последовательно, напоминая NAND-затвор [30].

Последовательное соединение занимает меньше места, чем параллельное, это значительно снижает стоимость NAND Flash. Данная технология сама по себе не ограничивает считывание и программирование ячейки памяти NAND по отдельности [29,30].

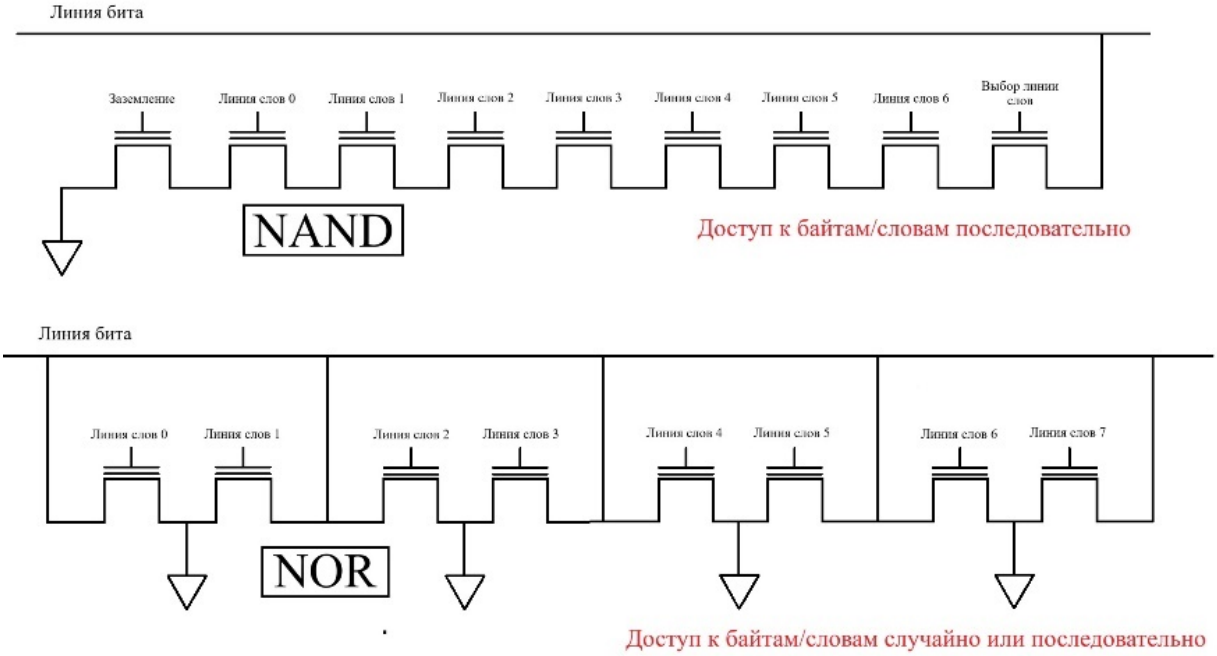


Рисунок 1.1 – Сравнение архитектур массивов NOR Flash и NAND Flash [30].

Одним из основных преимуществ технологии NOR флэш-памяти является высокоскоростной доступ к информационным данным. Данная технология была разработана для применения в приложениях, где необходима возможность записи и доступа в определенных местах (до 1 байта) по выбору. NOR флэш-память имеет высокую надежность и долговечность, поэтому она обычно применяется в качестве носителя информации для операционных систем и других системных приложений (хранение BIOS). Однако у данной технологии есть недостатки. NOR флэш-память значительно дороже, чем NAND флэш-память, и имеет относительно малую плотность хранения данных, так как способна хранить небольшое количество информации на одном чипе. Кроме того, NOR флэш-память обычно имеет более медленную скорость записи данных [31].

С другой стороны, NAND флэш-память является более доступной по стоимости и имеет более высокую плотность хранения данных, чем NOR флэш-память. Последовательный доступ к памяти дает возможность считывать информацию гораздо быстрее, что делает ее идеальным выбором для систем с огромным объемом хранения данных (твердотельные накопители SSD). Однако у NAND флэш-памяти также есть недостатки. Она обычно имеет низкую надежность, чем NOR флэш-память [32].

Компания Intel первой представила коммерческий чип Flash типа NOR в 1988 году, а компания Toshiba выпустила первый в мире коммерческий чип

NAND Flash в 1989 году [33]. В таблице 1.1 представлены основные различия технологий флэш-памяти NOR и NAND. Из сравнений характеристик NOR и NAND Flash следует, что одним из наиболее важных параметров, отличающих эти два типа, является размер ячейки.

Таблица 1.1 – Сравнительный анализ характеристик флэш-памяти NOR и NAND [30, 34-36].

Параметры	NOR	NAND
Объем памяти	≤512 Мбит	от 1 до 8 Гбит
Размер сектора	Приблизительно 1 Мбит	Приблизительно 1 Мбит
Время программирования	~ 9 мкс/слово	~ 400 мкс/страница
Время стирания	1 с/сектор	1 мс/сектор
Время доступа чтения	< 80 нс	20 мкс
Метод доступа	Произвольный	Последовательный
Цена	Высокая	Очень низкая
Надежность	Стандартная	Низкая

Размер ячеек NOR составляет 10 F^2, где F - технологический узел, в то время как размер ячейки NAND составляет около 4,5 F^2, что приводит к большей плотности памяти NAND по сравнению с NOR. В технологии NOR контакт, объединяющий ячейки памяти, является общим для каждой пары ячеек, что практически удваивает количество элементов литографии, необходимых для создания одной ячейки. Физические ограничения, такие как межъячеечные помехи и низкий коэффициент связи, мешают дальнейшему масштабированию ячеек NOR. Для продуктов NAND масштабирование стало возможным на уровне 20 нм благодаря использованию концепции многоуровневых ячеек. Напротив, NOR Flash достигла предела масштабирования на уровне 45 нм [37, 38].

Для повышения производительности и масштабируемости энергонезависимых устройств с опускающимся затвором в прошлом были предложены инновационные концепции альтернативных NVM. Исследования ведутся с целью поиска оптимальной технологии памяти, сочетающей в себе быстрое чтение и запись, долговечность, низкое энергопотребление и, очевидно, по стоимости сравнимой с популярными технологиями Flash или DRAM.

Исследования в области встраиваемых флэш-устройств сосредоточены на следующих ключевых аспектах: уменьшение размера ячейки памяти, снижение рабочего напряжения и увеличение плотности состояний на ячейку памяти. Одним из решений достижения данных аспектов стало применение многоуровневой ячейки. Для поддержания непрерывного масштабирования традиционные флэш-устройства, возможно, должны претерпеть революционные изменения.

Основной класс новых технологий NVM, исследованных на данный момент, основан на неорганических материалах и включает в себя концепции альтернативной памяти с улучшенными параметрами доступа, записи и хранения информации, а также с возможностью дальнейшего масштабирования. Наиболее актуальными разрабатываемыми технологиями на данный момент являются ферроэлектрическая память (FeRAM), магниторезистивная память (MRAM), резистивная RAM (ReRAM) и фазопеременная память (PCM) [39].

1.2 Энергонезависимая память нового поколения

Интенсивное расширение возможностей передачи данных и модернизация цифровых устройств стимулирует создание новых и совершенствование традиционных технологий энергонезависимой памяти. Масштабируемость является основным требованием для развития технологии энергонезависимой памяти, как существующей, так и разрабатываемой [40-42]. Однако масштабирование традиционных технологий памяти приближается к ее физическому пределу, что делает невозможным обеспечение необходимого объема энергонезависимого хранения для современных цифровых устройств без увеличения их размеров. Стоит отметить, что значительный размер ячеек памяти приводит к необходимости использования большего пространства для размещения элементов схемы памяти, а также к высокому энергопотреблению [43]. В последние годы активно ведутся исследования по разработке энергонезависимой памяти нового поколения (eNVM), основанной на неорганических материалах с возможностью регулирования электрическим сопротивлением, обладающих превосходным масштабированием и практически нулевой мощностью утечки [39, 44, 45].

Мемристоры

Основой энергонезависимой памяти нового поколения являются так называемые мемристоры [39]. Мемристоры могут выполнять одновременно функции резисторов и энергонезависимой памяти в интегральных схемах памяти. Изменение сопротивления (энергонезависимого состояния) под воздействием внешних условий приводит к изменению состояния памяти. Внешними условиями могут служить электрические импульсы напряжения, термический нагрев, внешнее магнитное поле или лазерное облучение. В настоящее время мемристоры активно применяются в современных интегральных схемах ячеек памяти.

Основными параметрами оценивания устройств памяти на основе мемристоров являются напряжение, время и энергия переключения энергонезависимого состояния, а также стойкость энергонезависимого состояния или, другими словами, время хранения информации [39]. Исходя из вышеперечисленных параметров, мемристоры изготовленные из фазопеременных материалов (PCM), металлических оксидов (Re-RAM), магнитных (STT-RAM) и ферроэлектрических материалов (FeRAM), являются наиболее перспективными (рисунок 1.2).

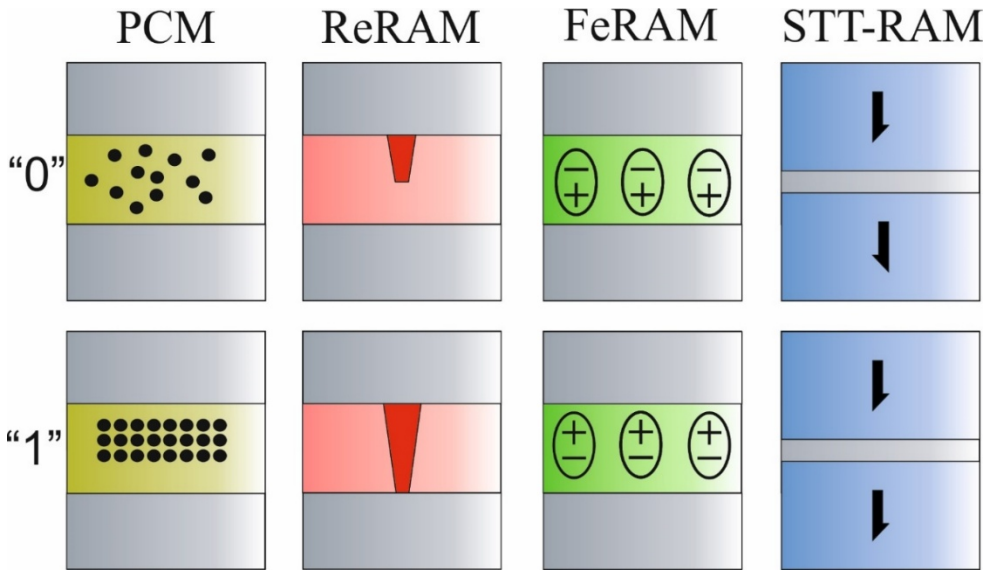


Рисунок 1.2 – Принцип записи информации в технологиях энергонезависимой памяти нового поколения (мемристорах) [39]

STT-RAM — это технология энергонезависимой памяти, основанная на хранении информации за счет ориентации магнитных моментов вместо традиционных электрических зарядов, которая использует базовую платформу магниторезистивной памяти (MRAM). Ячейки магниторезистивной памяти состоят из двух параллельных друг другу ферромагнитных слоев и изоляционного слоя между ними. Один из ферромагнитных слоев ячейки имеет постоянную намагниченность, а другой может быть намагничен в зависимости от внешнего магнитного поля, контролируемого при записи информации, что вызывает изменение сопротивления ячейки за счет эффекта туннельного магнитосопротивления, используемого при считывании информации. STT-RAM использует «спин-поляризованные токи», что в перспективе позволит создавать биты меньшего размера и производить доступ к информации с относительно низкими затратами энергии [46-48].

Рабочий принцип резистивной памяти (ReRAM) основан на изменении сопротивления в тонких пленках оксидов металла при формировании токопроводящих каналов. При приложении напряжения к ячейке происходит изменение сопротивления материала, которое может быть интерпретировано как запись бита информации [5, 49-51].

В ячейках памяти FeRAM применяется классическая конденсаторная структура, где сегнетоэлектрик используется в качестве диэлектрика конденсатора. При подаче электрического поля на диэлектрик он поляризуется в двух возможных состояниях в зависимости от направления электрического поля, при этом сохраняя свою поляризацию при отсутствии поля. Данное свойство применяется при хранении данных в ячейке энергонезависимой памяти FeRAM. Однако если воздействовать таким же электрическим полем, но с противоположным направлением, ячейка примет вид второго состояния поляризации [52-54], и исходная записанная информация стирается.

Технология энергонезависимой памяти нового поколения PCM основана на обратимом изменении фазового состояния (аморфное ↔ кристаллическое) в

халькогенидных стеклообразных полупроводниках [55-57]. В настоящее время в технологии PCM в качестве функциональных материалов используются соединения, находящиеся на линии квазибинарного среза GeTe – Sb_2Te_3, где наиболее распространенным составом является $Ge_2Sb_2Te_5$.

Фазопеременный материал имеет низкое электрическое сопротивление в кристаллической или упорядоченной фазе с дальним порядком и высокое электрическое сопротивление в аморфной или неупорядоченной фазе с ближним порядком [58].

Среди энергонезависимых технологий памяти нового поколения (eNVM) STT-RAM и ReRAM характеризуются высокой скоростью доступа и низким энергопотребление при относительно большей площади ячейки. PCM [59] и ReRAM [60] могут хранить нескольких логических битов в одной ячейке памяти, что позволяет сохранить плотность записи информации при масштабировании ячейки памяти. Однако технология PCM имеет одно существенное преимущество – более низкая стоимость. Основными недостатками этой технологии являются относительно высокая скорость записи информации, низкая долговечность материала и высокая энергия записи информации. Важно отметить, что все исследования по модификации технологии PCM направлены на улучшение именно этих параметров и примесная модификация структуры функционального слоя является перспективным подходом для ее достижения.

Таблица 1.2 – Сравнение характеристик традиционных технологий энергонезависимой памяти с характеристиками перспективных технологий памяти нового поколения [30, 6, 45]

Параметры	Традиционная память		Память нового поколения			
	SRAM	DRAM	STT-RAM	Re RAM	Fe RAM	PCM
Энергонезависимость	Да	Нет	Да	Да	Да	Да
Мультибитность	1	1	1	2-7	1	>2
Размеры ячейки (F^2)	>100	6-10	6-50	<2	15-20	4-30
Количество циклов перезаписи	$>10^{16}$	$>10^{16}$	$>10^{15}$	10^8-10^{12}	10^{12}	10^8-10^{15}
Время чтения (нс)	~1	~10	~10	~10	20-80	~10
Время записи (нс)	~1	~10	~10	~10	50	50
Энергия записи (Дж/бит)	$\sim10^{-15}$	$\sim10^{-14}$	$\sim10^{-13}$	$\sim10^{-13}$	$\sim10^{-13}$	$\sim10^{-11}$

В таблице 1.2 представлено сравнение характеристик традиционных технологий памяти DRAM и SRAM с рядом перспективных новых технологий энергонезависимой памяти, включая память на основе переноса спинового момента (STT-RAM), резистивную память (ReRAM), сегнетоэлектрическую память (FeRAM) и фазопеременную память (PCM) [30]. Данные технологии памяти обладают рядом преимуществ относительно традиционных SRAM и

DRAM, включая возможность создания относительно маленьких ячеек памяти с возможностью дальнейшего уменьшения, долговечность и способность к мультибитной записи информации. Однако основным преимуществом является энергонезависимость памяти нового поколения, что устранит потерю данных при сбое питания в устройствах памяти

На начальных этапах развития технологии интегральных схем память использовалась исключительно для хранения информации. Мемристоры, способные одновременно выполнять вычисления и запись информации, могут устранить задержки и снизить энергопотребление в современных интегральных схемах памяти [39].



Рисунок 1.3 – Применение энергонезависимой памяти (NVM) в различных информационно-коммуникационных технологиях (ИКТ) [39]

Технология мемристоров нашла применение не только в области хранения информации, но и в ряде других направлений информационно-коммуникационных технологий (ИКТ) (рисунок 1.3). Интеграция мемристоров в трехмерные матричные структуры низкоэнергетических архитектур, не основанных на модели фон Неймана, позволило применять мемристоры в технологии искусственного интеллекта [39]. Стохастичность мемристоров позволила создать технологию генерации случайных чисел на их основе для шифрования данных [39]. Благодаря энергонезависимости резистивных состояний технологией мемристоров можно заменить традиционные технологии, основанные на кремниевых транзисторах в радиочастотных переключателях для 5G и терагерцевого диапазона, применяемых в коммуникационных технологиях (мобильной связи) [39].

Однако основной областью применения мемристоров является энергонезависимая память нового поколения. Так за последние годы достигнуты значительные улучшения, такие как увеличение возможного количества перезаписи (до ~10^{15}), времени хранения данных (>10 лет), повышение энергоэффективности (до ~0,1 пДж) и времени записи (до ~10 нс), увеличение плотности записи (до 256 гигабит на кристалл) и снижение себестоимости (≤ $ 0,30 за гигабит). Эти достижения способствовали росту общей рыночной стоимости устройств, использующих технологию мемристоров, до 621 миллиона долларов в 2021 г. [39].

Иерархия доступа современной технологии памяти

Научные исследования, направленные на модернизацию вычислительных архитектур, в основном ориентированы на изменение иерархии доступа современных технологий памяти. Основная проблема состоит в существовании большого разрыва в производительности и стоимости между энергозависимой памятью с очень высокой скоростью доступа к данным и более медленными энергонезависимыми технологиями памяти, но с относительно большим объемом памяти [61].

Необходимость совмещения обработки больших объемов информации с высокой скоростью доступа, например в корпоративных системах хранения данных, способствует поиску новых технологий памяти. На данный момент наиболее подходящей технологией памяти, совмещающей быстрый доступ и большой объем памяти является синхронная динамическая память с произвольным доступом (SDRAM) с удвоенной скоростью передачи данных (DDR). Однако основным недостатком данного устройства является его высокая стоимость и энергозависимость.

В последнее время развивается новое направление в области современных технологий хранения информации, относящееся к так называемым высокоскоростным энергонезависимым устройствам хранения или SCM (Storage Class Memory) находящимся в промежутке между традиционной энергонезависимой памятью и дорогой энергозависимой памятью (рисунок 1.4). Стоит отметить, что основной целью технологий, относящихся к виду памяти SCM, является их более дешевое производство, чем для существующих традиционных видов памяти, таких как SDRAM DDR, но с сохранением высоких параметров доступа памяти.

Устройства памяти, применяемые для хранения данных, так называемые накопители, являются энергонезависимыми типами памяти (т. е. записанная информация не исчезает после отключения электрического питания). Данный тип памяти имеет более медленное время доступа чтения и записи по сравнению с центральным процессорным устройством (CPU – Central Processing Unit), но гораздо дешевле. Энергонезависимые технологии хранения данных включают NOR и NAND Flash, накопитель на жестких магнитных дисках (HDD, HMDD) и накопители на магнитной ленте.

С другой стороны, такие технологии как статическая память с произвольным доступом (SRAM) и внечиповая динамическая память с произвольным доступом (DRAM) являются энергозависимыми (т.е. данные исчезают при отключении питания) и используются в основном в технологии кэш-процессора. Стоит отметить, что скорость доступа данных технологий опережает на несколько порядков энергонезависимые технологии, но они более дорогие и ограниченны объемом памяти.

Одним из основных направлений развития технологии энергонезависимой памяти нового поколения, в том числе и PCM, является его потенциальная замена энергозависимой технологии DRAM [61]. Последние исследования также подтверждают возможность использования PCM в процессорных технологиях [62-65]. На начальных стадиях (около 2009 года) разработки DRAM отставала от

передовых энергонезависимых технологий, в том числе NAND Flash, размерами технологического узла, составляющего до 45 нм и подготовки к переходу на технологии 32 нм [61]. Однако технология фазопеременной памяти уже продемонстрировала возможность масштабирования технологического узла до 20 нм [66]. Также данная технология показала потенциал к дальнейшему увеличению объема памяти. Следовательно, PCM может составить хорошую конкуренцию технологии DRAM исходя из перспективного масштабирования и увеличения плотности и емкости основной памяти.

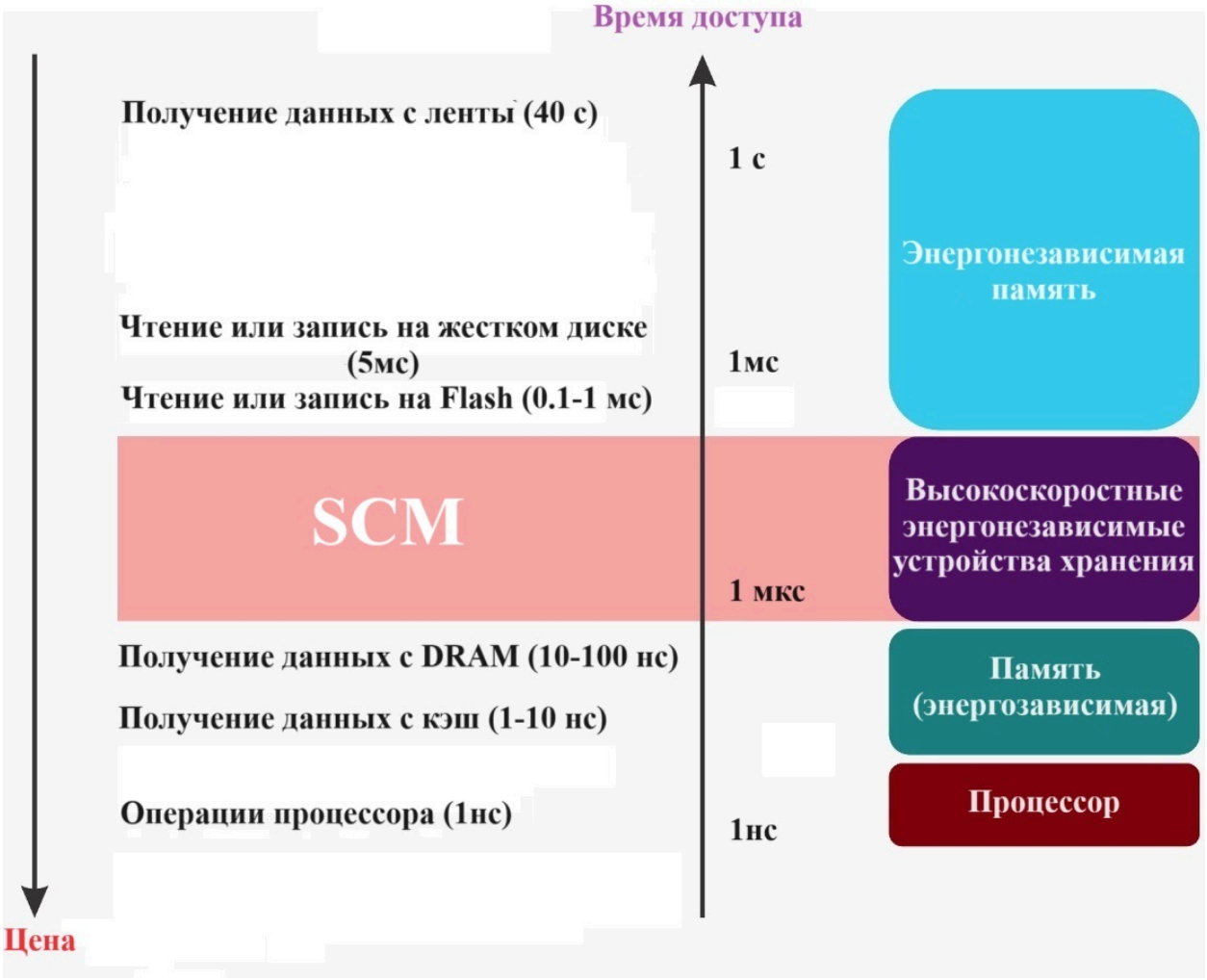


Рисунок 1.4 – Иерархия доступа современных технологий памяти [72]

Стоит отметить, что для уменьшения размеров технологических ячеек DRAM необходимо создания множества конденсаторов с минимальными габаритами, которые при этом должны обеспечивать надежное хранение заряда. Различные исследования показывают, что ячейки памяти PCM можно изготовить со значительно большей плотностью, чем DRAM. Технология PCM имеет невысокую задержку и большую долговечность. Более того, энергонезависимость PCM может быть применима в основной памяти, что позволит избежать перезаписи после каждого доступа, что неизбежно при использовании DRAM [61]. Тем не менее, технология SDRAM DDR была масштабирована до уровня технологического узла порядка 10 и 19 нм, что

демонстрирует значительный прогресс в развитии DRAM [69]. В связи с этим остается открытым вопрос, сможет ли PCM в полной мере заменить такую стабильную и надежную технологию. В то же время стоит отметить, что фазопеременная память обладает более низким энергопотреблением по сравнению с DRAM, поскольку не требует постоянного обновления и стирания данных в процессе записи. Это делает PCM более энергоэффективной и потенциально более экономичной при эксплуатации.

Рассматривая возможность замены традиционных энергонезависимых накопителей таких как, технология жесткого диска (HDD) и твердотельные накопители (SSD), на технологии энергонезависимой памяти нового поколения, а именно фазопеременной памяти, имеет несколько предпосылок. Технология PCM обладает значительно более высокой скоростью доступа к данным (чтение/запись) относительно традиционных энергонезависимых технологий (50 нс) [61]. Также PCM потребляет меньше энергии при записи данных, что позволяет повысить энергоэффективность системы в целом. Простота технологии, а именно отсутствие движущихся частей, таких как, например магнитные головки и вращающиеся диски в технологии HDD, позволяет создавать более прочные и надежные технологии памяти. Недавние исследования также показали возможность к мультибитности технологии PCM при электрической записи информации, что в скором будущем значительно увеличит объем возможной записываемой информации на одну ячейку памяти [61].

Еще одним из вариантов внедрения PCM является ее применение в современных компьютерах в качестве альтернативы быстрому твердотельному накопителю (SSD), но с лучшей надежностью и временем доступа при записи и чтении информации. Такой технологический параметр как время доступа, составляющий в SSD порядка 1 мкс, может считаться приемлемым в современных устройствах, однако наиболее важным параметром является возможность высокой плотности записи информации в PCM [66], что может на порядок увеличить объем записываемой памяти.

Исходя из вышеперечисленного основным потенциальным применением технологии PCM в создании устройств памяти является ее использование в качестве основы для так называемых высокоскоростных энергонезависимых устройств хранения памяти (SCM). Как показано на рисунке 1.4, в настоящее время наблюдается разрыв в три порядка величины между временем доступа DRAM и накопителей типа Flash. SCM направлена на устранение этого разрыва, предлагая компромиссное решение, которое сочетает в себе преимущества как оперативной памяти, так и энергонезависимого хранилища с точки зрения производительности и стоимости, что стало возможным благодаря развитию технологий энергонезависимой памяти нового поколения, в том числе и PCM. SCM стирает традиционные границы между хранением и памятью, объединяя преимущества твердотельной памяти, такие как высокая производительность и надежность, с возможностями архивирования и низкой стоимостью традиционных магнитных накопителей на жестких дисках [66].

1.3 Этапы развития технологии фазопеременной памяти

В середине 1950-х годов полупроводниковые свойства стекол на основе халькогенидов были открыты Б.Т. Коломийцем и Н.А. Горюновой в физико-техническом институте имени А.Ф. Иоффе [10]. Затем в 1968 году Стэнфорд Р. Овшинский, основавший компанию Energy Conversion Laboratories (позже Energy Conversion Devices), наблюдал и исследовал эффект быстрого обратимого переключения сопротивления в ХСП состава, $Si_{12}Te_{48}As_{30}Ge_{10}$ (STAG) [70]. Он также впервые наблюдал эффект памяти при незначительном изменении состава материала STAG, при котором сохранение низкоомного кристаллического состояния, полученного после эффекта переключения, сохранялось даже при отсутствии внешнего энергетического воздействия [70]. Уже в 1969 году он получает патент на электрическую энергонезависимую память, основанную на фазопеременном материале. Овшинский отметил возможное коммерческое применение данных материалов в качестве активной области электронных переключателей и ячеек памяти [71].

В 1970 году Р. Г. Нил, Д. Л. Нельсон и Г.Э. Мур разработали 256-битный массив аморфных полупроводниковых ячеек памяти на основе халькогенидных стеклообразных полупроводников [72]. Дальнейшие разработки PCM-ячеек с 1970-х до начала 2000-х годов столкнулись со значительными техническими трудностями. Первые прототипы устройств с изменением фазового состояния на основе многокомпонентных элементов халькогенидных полупроводников в процессе работы самопроизвольно переходили из одного состояния в другое [73]. Также стоит отметить, проблемы связанными с деградацией функционального слоя устройств памяти при контакте с кислородом, нестабильностью работы устройства, больших размеров ячеек памяти и времени фазового перехода, что в последствии привело к постепенному снижению интереса создания электрических ячеек энергонезависимой памяти на основе фазопеременных материалов.

Широкое применение фазопеременных материалов в устройствах оптической энергонезависимой памяти началось после 1990-х годов благодаря исследованию, проведенному научной группой Нобору Ямады [74, 75]. В результате этих исследований был выявлен халькогенидный полупроводник системы Ge-Sb-Te, в частности состав $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST), который отличается быстрой кристаллизацией и устойчивостью аморфной фазы. Этот сплав до сих пор используется в качестве функционального слоя памяти в коммерческих CD, DVD и Blu-Ray дисках [76].

В устройствах оптической энергонезависимой памяти фазопеременный материал нагревается промышленным лазером, при этом контраст в оптической отражательной способности (оптический контраст) между аморфной и кристаллической фазами используется для хранения информации. В дальнейшем были разработаны перезаписываемые оптические диски DVD-RW Blu-Ray на основе функционального слоя с составом $Ge_2Sb_2Te_5$. Результаты исследований и огромный успех оптической энергонезависимой памяти на основе фазопеременных материалов системы GST привели к возобновлению интереса к PCM в начале 2000-х годов.

В 1999 году компания Energy Conversion Devices создает компанию Ovonyx и патентует память Ovonic Universal Memory (OUM) на основе технологии PCM. В дальнейшем данный патент был приобретен компанией Micron в 2012 году. Вскоре такие компании, как Intel, Samsung, STMicroelectronics (STM), Hynix Semiconductor и Toshiba, приобрели лицензию технологии у Ovonyx и начали создавать собственные чипы PCM различного объема, вплоть до 8 Гб [77].

Первый продукт PCM, состоящий из 128-Мбит памяти, созданный по технологии 90-нм, был представлен в 2008 году компанией Numonyx [78], созданной Intel и STM, на международной конференции International Solid-State Circuits Conference (ISSCC). Данные опытные образцы имели название MLC (Multi-Level Cell) с возможностью записи по два логических информационных бита. Данная возможность осуществима при контролируемой кристаллизации с дальнейшим получением двух кристаллических состояний с разным электрическим сопротивлением. В 2010 году компания была приобретена Micron [79].

В 2009 г. компания Samsung запустила массовое производство запоминающих устройство по технологии 60-нм с объемом памяти в 512 Мбит [80]. В 2012 году компания Micron поставила компании Nokia 1-гигабитный PCM-чип, изготовленный по 45-нм технологии, предназначенный для использования в мобильных телефонах. Размер одной ячейки составлял всего 0,011 мкм². Однако уже в 2014 году данная технология была выведена из производства [78].

Крупнейшим технологическим прорывом в области фазопеременной памяти стало представление в июле 2015 года совместной разработки компаний Intel и Micron — памяти 3D XPoint. По общему мнению, в её основе используется фазопеременный материал в качестве элемента энергонезависимого хранения [81]. Впервые эта технология была реализована в продуктах под брендом Intel Optane, выпущенных в 2018 году. Сегодня она представлена в виде энергонезависимой памяти с низкой задержкой и ограниченной ёмкостью, предназначенной для ускорения работы существующих систем хранения данных [82].

На данный момент существует ряд различных названий технологии фазопеременной памяти, используемыми ведущими компаниями, занимающимися созданием устройств на основе фазопеременных материалов, например: OUM (Ovonic Universal Memory) компании Ovonix, CRAM (Chalcogenide RAM) компании BAE Systems и PCM (Phase Change Memory), принадлежащий группе кампаний Intel, Samsung, Fujitsu и Hitachi.

Проблемы с оптимизацией ячеек памяти и поиск новых составов фазопеременных материалов с улучшенными характеристиками, затрудняют переход к производственной стадии и коммерциализации энергонезависимых устройств на основе технологии PCM. Однако активные научные исследования, проводимые крупными компаниями и ведущими лабораториями, в ближайшем будущем могут привести к созданию успешных коммерческих устройств на основе фазопеременной памяти, которые будут способны заменить традиционные виды энергонезависимой памяти.

1.4 Принцип работы функциональных слоев фазопеременной памяти

Халькогенидные стеклообразные полупроводники, используемые в качестве функциональных слоев фазопеременной памяти (PCM), характеризуются способностью к обратимому фазовому переходу структуры под влиянием низкоэнергетических воздействий. Переход из кристаллического состояния с дальним порядком к аморфному состоянию, где область упорядочения атомной структуры менее 1 нм (ближний порядок), сопровождается не только изменением свойств халькогенидных материалов, но и изменением эффективности методов управления этими свойствами [83].

Принцип обратимого фазового перехода, лежащего в основе операций PCM, подробно продемонстрирован на рисунке 1.5. В технологии фазопеременной памяти (PCM) логическое состояние информации кодируется фазовым состоянием активного слоя. Аморфная фаза, обладающая высоким удельным электрическим сопротивлением, соответствует логическому «0», тогда как кристаллическая фаза с низким сопротивлением представляет логическое «1». Процесс записи (режим SET) реализуется посредством фазового перехода из аморфного в кристаллическое состояние, индуцируемого Джоулевым нагревом при прохождении электрического тока через функциональный слой. В результате локального повышения температуры материал быстро кристаллизуется, переходя в состояние с повышенной электропроводностью.

Операция считывания (режим READ) реализуется посредством измерения электрического сопротивления ячейки памяти, что позволяет установить её фазовое состояние: аморфное состояние соответствует высокому сопротивлению (логический «0»), а кристаллическое — низкому сопротивлению (логическая «1»).

Стирание информации (режим RESET) требует обратного фазового перехода — из кристаллического состояния в аморфное. Для этого функциональный слой нагревают выше температуры плавления (T_m), после чего осуществляется быстрое охлаждение, препятствующее кристаллизации и «замораживающее» структуру в неупорядоченном аморфном состоянии. Этот процесс инициируется коротким импульсом напряжения или тока с резкими фронтами.

Следует отметить, что фазовые переходы сопровождаются не только изменением электрических свойств материала, но и значительным оптическим контрастом между фазами. В частности, различие в коэффициенте оптического отражения между аморфной и кристаллической фазами легло в основу использования фазопеременных материалов в оптических системах записи информации, таких как перезаписываемые оптические диски.

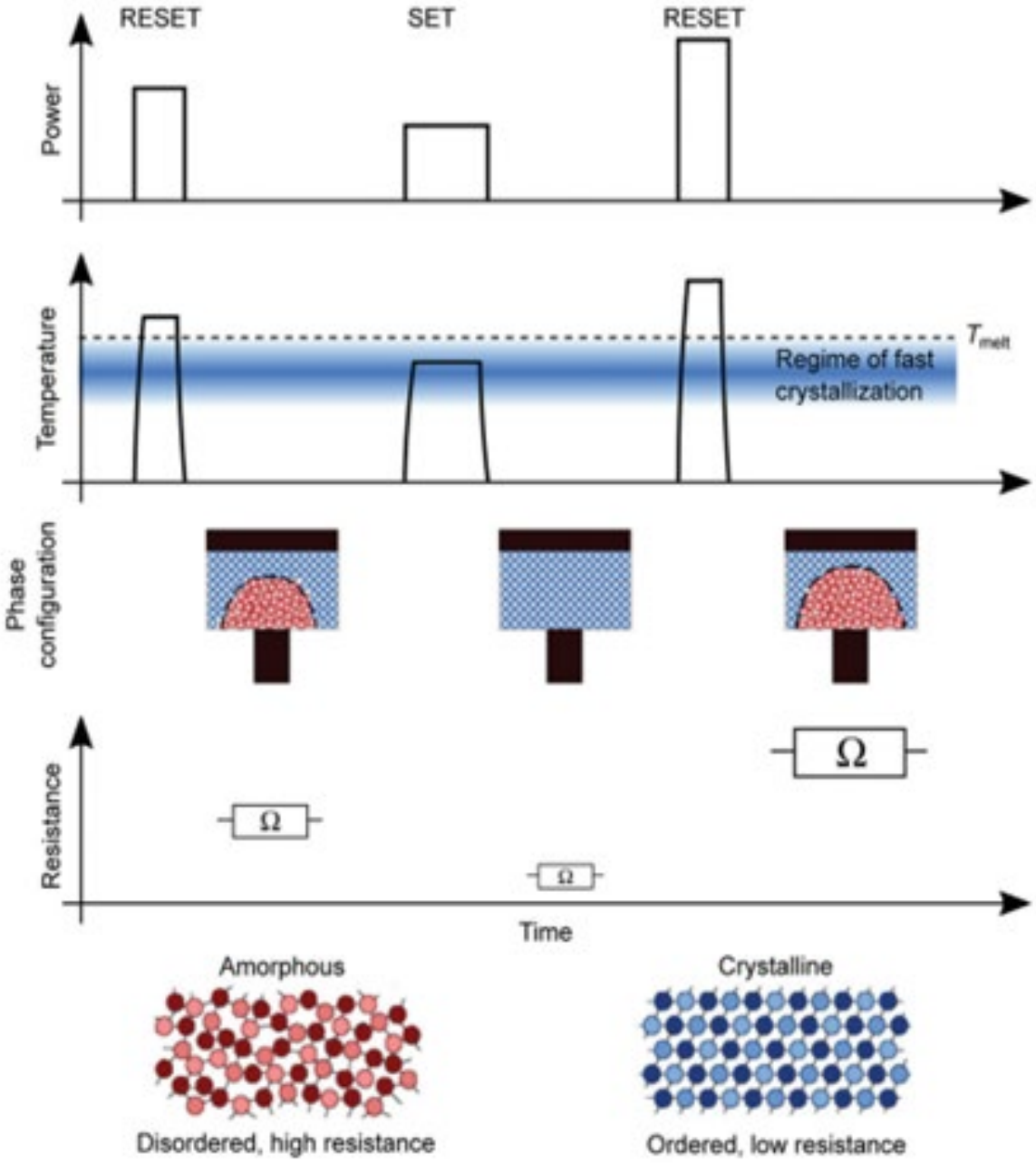


Рисунок 1.5 – Принцип реализации памяти на основе фазопеременного материала [89]

Скорость кристаллизации фазопеременных материалов определяется кинетическими особенностями самого процесса фазового перехода, которые в значительной степени зависят от температуры термического воздействия и химического состава материала. При повышенных температурах кристаллизация в материалах PCM может протекать по нуклеационному механизму, однако точный характер и доминирующий режим фазового перехода по-прежнему остаются предметом активных исследований [84–88].

Нуклеация представляет собой стохастический процесс образования кристаллического ядра, которое становится термодинамически устойчивым при достижении критического размера. После этого зародыш способен к росту, преодолевая термодинамический барьер растворения. Формирование ядра

критического размера требует времени инкубации. Сам критический размер зависит от температуры и определяется соотношением двух факторов, а именно разностью объемной свободной энергии между аморфной и кристаллической фазами (при ее повышении критический размер уменьшается) и плотностью межфазной энергии на границе раздела фаз (при ее повышении критический размер увеличивается) [89].

После достижения критического размера кристаллическое ядро переходит в стадию устойчивого роста, который представляет собой детерминированный процесс. Скорость роста кристаллов зависит от температуры и определяется разностью свободных энергий между жидкой и кристаллической фазами (увеличивает скорость роста при ее увеличении) и вязкостью (уменьшает скорость роста при ее увеличении). Однако утверждается, что в наноразмерных устройствах PCM роль зарождения может быть менее важной, а кристаллизация может регулироваться в основном ростом кристаллов [90]. Это связано с тем, что после операции RESET, сопровождающейся быстрым охлаждением из расплавленного состояния, в аморфной фазе остаётся значительное число стабильных кристаллических зачатков, а также присутствует аморфно-кристаллическая граница раздела [91]. Таким образом, при повторном нагреве кристаллизация может протекать преимущественно за счёт роста существующих кристаллитов, что особенно характерно для материалов с выраженной нуклеационной природой. Это оказывает значительное влияние на масштабирование и надёжность PCM-устройств, минимизируя флуктуации времени переключения между фазами.

Хотя существует множество материалов, способных к образованию аморфного состояния при закалке из расплава, лишь ограниченное число материалов демонстрируют резкий контраст в оптических и электрических свойствах между аморфной и кристаллической фазами. Именно такая контрастность лежит в основе применения халькогенидных стеклообразных полупроводников в качестве функциональных материалов для фазопеременной памяти. Сильное различие в коэффициенте отражения между двумя фазами указывает на существенные различия в их атомной структуре. При этом перестройка атомного порядка при переходе из аморфного в кристаллическое состояние протекает с высокой скоростью — характерные времена рекристаллизации составляют от 10 до 100 наносекунд [92–94].

Следует подчеркнуть, что достижение необходимого контраста в электрической проводимости между аморфным и кристаллическим состояниями представляется менее сложной задачей по сравнению с обеспечением выраженного оптического контраста.

На схематической фазовой диаграмме (рисунок 1.6) представлены примеры фазопеременных материалов, применяемых в оптической записи, отобранные за последние десятилетия. Одними из первых в исследованиях фазопеременных материалов были халькогенидные стеклообразующие системы на основе теллура, в частности эвтектические сплавы, такие как $Te_{85}Ge_{15}$, легированные элементами Sb, S и P [70]. Несмотря на проявление эффекта электрического переключения, эти материалы отличались относительно низкой скоростью

кристаллизации. Время перехода из аморфного в кристаллическое состояние составляло порядка микросекунд, что связано с формированием многофазной структуры в процессе кристаллизации. Такая особенность замедляла фазовые преобразования и снижала эффективность процесса записи информации.

Первыми материалами, характеризующимися высокой скоростью рекристаллизации и выраженным оптическим контрастом, стали GeTe [95] и $Ge_{11}Te_{60}Sn_4Au_{25}$ [96,97]. Это послужило основой для разработки псевдобинарных сплавов вдоль линии соединения GeTe–Sb_2Te_3, включая $Ge_1Sb_4Te_7$, $Ge_1Sb_2Te_4$ и $Ge_2Sb_2Te_5$ [71,75]. В настоящее время активно исследуются $Ge_2Sb_2Te_5$ и родственные системы, такие как GeSbTeN, GeSnSbTe, GeBiSbTe, GeBiTe и GeInSbTe [98–101], некоторые из которых находят применение в коммерческих устройствах.

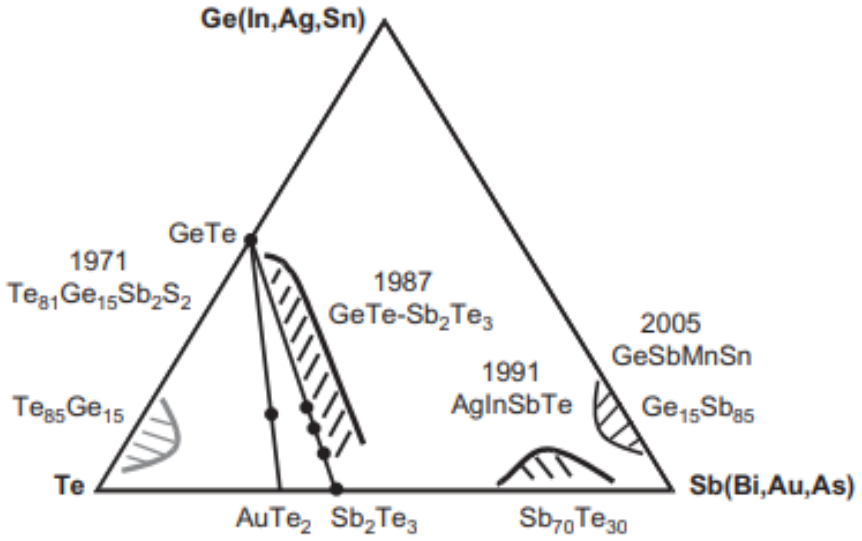


Рисунок 1.6 – Фазовая диаграмма тройной системы Ge-Sb-Te [65]

Позднее было обнаружено второе семейство фазопеременных материалов — легированные сплавы на основе Sb_2Te, в которых широко применяются такие примеси, как Ag, In и Ge [102–104]. Состав $Ag_5In_5Sb_{60}Te_{30}$ (AIST), получил широкое распространение в перезаписываемых оптических носителях, включая DVD-RW и DVD+RW [105]. В последние годы сообщается об открытии третьей группы сплавов [106,107], представляющей собой системы на основе Sb, легированные Ge. Современные исследования сосредоточены на анализе атомной структуры метастабильного кристаллического состояния [108–112]. При условии структурного и координационного сходства фазопеременных сплавов, ранее накопленные данные могут быть эффективно использованы для прогнозирования и подбора новых композиций.

1.5 Основы записи информации в энергонезависимых фазопеременных устройствах памяти

Первым коммерческим успехом технологии фазопеременной памяти является создание перезаписываемых оптических дисков на основе состава $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) открытого командой Нобору Ямады [74]. Основным условием

применения фазопеременных материалов в устройствах оптической памяти является наличие выраженного оптического контраста между аморфным и кристаллическим состояниями.

Запись информации реализуется за счёт обратимого фазового перехода между аморфным и кристаллическим состояниями под действием лазерного излучения, длительностью порядка 10 нс и плотности мощности, превышающей порог, необходимый для инициирования фазового превращения в GST. Для считывания информации применяется мощность, не превышающая данного порога.

Оптический контраст должен проявляться во всем видимом диапазоне света, т.к. при оптической записи информации применяются промышленные лазеры с различными длинами волн. Так, например, для записи информации в CD (Compact Disk) дисках применяются лазеры с длиной волны 780 нм, для DVD (Digital Versatile Disc) 650 нм и для современных Blu-ray дисков (Blu-ray Disk) 405 нм [81].

Конструктивная схема оптических носителей различных поколений в целом идентична и отличается преимущественно составом фазопеременного слоя (PCM) и толщиной функционального слоя. На рисунке 1.7 представлена эволюция технологий оптической записи на основе PCM за последнее десятилетие.

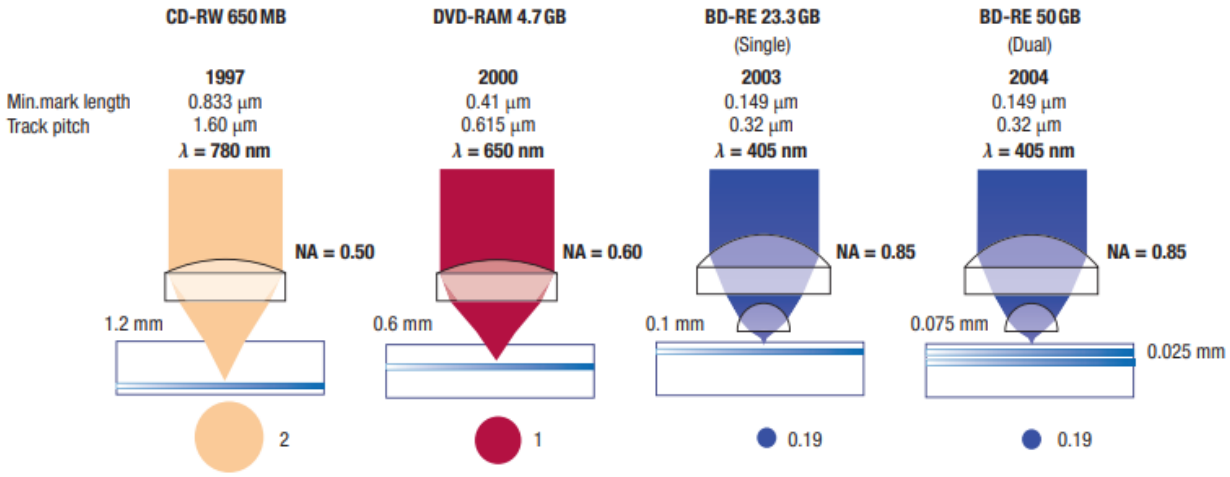


Рисунок 1.7 – Сравнение оптических параметров, плотности записи, емкости и структуры дисков, используемых для CD, DVD и BD [65]

Как продемонстрировано на рисунке, плотность записи была увеличена примерно в сто раз, а скорость передачи данных в тысячу раз [76]. Данный прогресс был обеспечен за счет уменьшения длины волны используемого лазерного излучения (780, 650 и 405 нм), увеличения числовой апертуры объектива (0.45, 0.6 и 0.85) и удвоения количества записывающих слоев - от одного до двух. Предполагается, что следующее поколение оптических носителей на основе фазопеременных материалов может радикально отличаться от предшественников [76].

При записи информации в устройствах электрической фазопеременной памяти применяется короткий импульс тока для локальной кристаллизации аморфной области. Поскольку кристаллическая область имеет гораздо более высокую электропроводность в сравнении с начальной аморфной, считывание записанной информации происходит довольно легко. Во многих фазопеременных материалах электропроводность увеличивается более чем на три порядка при локальной кристаллизации, что обеспечивает высокое соотношение сигнал/шум при считывании информации [113]. Локальное плавление коротким интенсивным импульсом тока и последующее охлаждение расплавленной области стирает ранее записанную информацию. Данная схема очень похожа на принцип, используемый в перезаписываемых оптических накопителях данных.

Стоит отметить, что первые материалы, проявившие свойства реверсивного изменения фазового состояния, были обнаружены в ходе исследований поведения электрических переключателей еще в 1968 году [59]. Эти сплавы характеризовались относительно низкой скоростью локальной кристаллизации, и поэтому быстрая кристаллизация, необходимая для коммерческого применения в устройствах памяти, была технически невозможна. Прогресс в области перезаписываемых оптических накопителей на основе фазопеременных материалов частично поспособствовал возобновлению интереса к их применению в устройствах электрической памяти, однако основным толчком является усовершенствование технологии литографии, что позволило создавать технологические узлы ячеек памяти в наноразмерном масштабе.

В настоящее время крупные полупроводниковые компании, такие как Samsung [114], Intel [57], IBM [115], Macronix [115], STMicroelectronics [116], Qimonda [115], NXP [116], Hitachi [117], Renesas [118] и многие другие, активно исследуют электрическую энергонезависимую фазопеременную память на основе материалов PCM. Открытые в последние два десятилетия сплавы имеют настолько быструю скорость кристаллизации, что возможно предположить их применение в энергонезависимой памяти, которая может конкурировать по скорости с динамической памятью с произвольным доступом (DRAM) [119-122].

Особенность фазового переключения халькогенидных материалов продемонстрирована на рисунке 1.8, где показана вольт-амперная характеристика ячейки памяти на основе фазопеременного слоя в начальном аморфном состоянии (Amorphous OFF) при воздействии на него внешнего сильного электрического поля. Протекающий при этом ток является незначительным из-за высокого удельного сопротивления аморфного состояния. Это приводит к довольно низкому тепловыделению в ячейке памяти и делает переход в кристаллическое состояние при низких напряжениях практически невозможным.

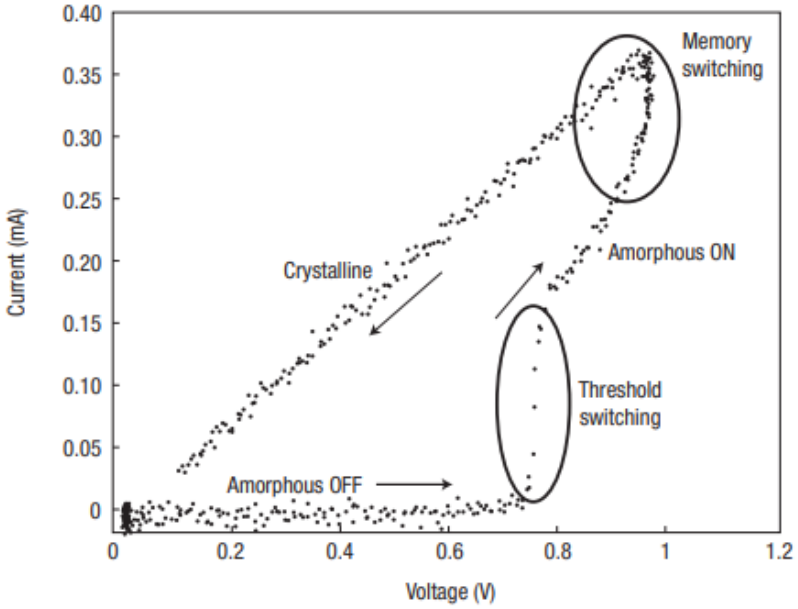


Рисунок 1.8 – Типичная вольт-амперная характеристика фазопеременного материала [76].

При дальнейшем увеличении приложенного напряжения и достижении порогового значения сопротивление фазопеременного материала резко уменьшается. Это явление называется эффектом переключением. После порогового переключения через аморфную область элемента ячейки памяти протекает гораздо больший ток, что приводит к нагреву, достаточному для кристаллизации материала. При дальнейшем увеличении напряжения фазопеременный материал находится в кристаллическом (низкоомном) состоянии и сохраняет данное состояние даже при отсутствии электрического поля. Данное явление называется эффектом памяти [123].

Наиболее перспективными для применения в энергонезависимой технологии памяти являются халькогенидные соединения, обладающие сочетанием высокого электрического сопротивления в аморфном состоянии и низким сопротивлением в кристаллическом состоянии (контраст по электропроводности), а также низкой теплопроводностью [124–125]. Сплавы на основе системы GST характеризуются выраженным контрастом электропроводности. Данный контраст обычно представляется в виде зависимости удельного сопротивления от температуры. Для изучения температурной зависимости электрического сопротивления тонких плёнок широко применяется четырёхзондовый метод, обеспечивающий высокую точность измерений. На рисунке 1.9 приведены температурные зависимости поверхностного удельного сопротивления для ряда фазопеременных материалов [126].

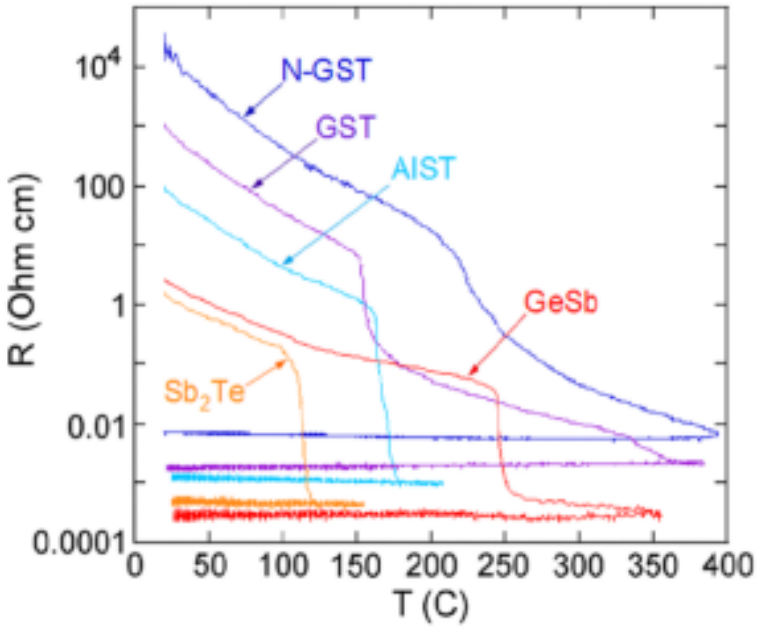


Рисунок 1.9 – Зависимость удельного электрического сопротивления от температуры для тонких пленок GST, N-GST, GeSb, Sb_2Te и AIST с толщиной 50 нм [126].

Для чистого состава $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) характерно наличие двух последовательных фазовых переходов. При термическом воздействии наблюдается постепенное снижение электрического сопротивления, и при достижении температуры около 150 °C происходит первый фазовый переход. Этот этап соответствует трансформации исходного аморфного состояния в метастабильную кристаллическую фазу с кубической (*fcc*) структурой. Эта температура (≈ 150 °C) определяется как температура фазового перехода (T_c). Дальнейшее повышение температуры приводит ко второму фазовому переходу, при котором структура фазопеременного материала переходит из кубической (*fcc*) в гексагональную плотноупакованную (*hcp*), обладающей большей термодинамической устойчивостью.

Такие свойства, как топологическая изоляция, термоэлектрические характеристики и параметры фазовых переходов, существенно зависят от условий формирования пленок. Согласно классической теории кристаллизации, скорость осаждения, температура, рабочее давление и тип подложки оказывают значительное влияние на энтальпийные и энтропийные характеристики в процессе перехода [127].

Контраст удельного сопротивления между аморфной и кристаллической фазами в тонких слоях GST определяется рядом технологических факторов, включая толщину плёнки, метод осаждения и режим температурного нагрева [128].

1.6 Влияние примесной модификации на оптические и электрические параметры фазопеременных материалов

Среди множества халькогенидных полупроводниковых составов, обладающих способностью реверсивного фазового перехода, состав $Ge_2Sb_2Te_5$

является наиболее перспективным для применения в качестве функционального слоя с фазопеременной памятью. Функциональные слои GST характеризуются высоким оптическим и электрическим контрастом, возможностью масштабирования, высокой скоростью переключения и энергоэффективностью. Однако, несмотря на указанные технические преимущества, дальнейшее применение GST в качестве основы для энергонезависимой памяти нового поколения ограничено рядом критических факторов. К основным проблемам относятся ограниченная циклическая надёжность (деградация при многократных циклах записи/стирания), необходимость использования высоких токов для записи и сравнительно низкая термическая стабильность аморфного состояния [132]. Кроме того, установлено, что в аморфной фазе халькогенидные соединения характеризуются высокой плотностью заряженных дефектов, что приводит к фиксации уровня Ферми вблизи середины запрещённой зоны, снижая чувствительность электронных свойств к внешним воздействиям и затрудняя управление параметрами материала [146].

Таким образом, управление электрическими и оптическими характеристиками функциональных слоёв остаётся одной из ключевых задач при модификации устройств памяти PCM. Одним из эффективных подходов по управлению электрическими и оптическими свойствами является примесная модификация функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$, позволяющая целенаправленно изменять свойства материала за счёт введения дополнительных компонентов в матрицу GST.

Для улучшения рабочих параметров функциональных слоев GST применяют в основном два метода введения примеси. Данными методами являются ионная имплантация примесных атомов в функциональный слой и ионно-плазменное магнетронное распыление одновременно халькогенидного состава и модифицирующей примеси (со-распыление) [133].

Метод ионно-плазменного магнетроного со-распыления зарекомендовал себя как эффективный способ формирования функциональных слоев с заданным химическим составом с сохранением необходимой аморфной структуры фазопеременного слоя [133]. Однако при использовании этого метода плотность собственных заряженных дефектов ХСП остается высокой [133]. Это открывает возможность для введения высоких концентраций легирующих элементов для целенаправленного изменения физических свойств материала и компенсации возникающих дефектов.

Применение примесной модификации для улучшения оптических параметров активно изучается в обширных научных исследованиях [132]. Установлено, что введение примеси переходных металлов способно значительно улучшить оптический контраст тонких пленок GST. Однако некоторые элементы переходных металлов, такие как Mn и Cr, при введении в GST приводят к снижению оптического контраста. Эти изменения связаны с нарушением упорядоченности атомной матрицы и изменением условий формирования межатомных связей, что, в свою очередь, влияет на макроскопические оптические свойства материала [132].

Исследования показали, что при полной интеграции атомов переходных металлов в кристаллическую решётку GST формируется метавалентная *p*-связь, которая способствует увеличению оптического контраста [129]. Однако в тех случаях, когда легирующие атомы не внедряются в кристаллическую решётку GST, они вызывают её искажение, что приводит к снижению оптического контраста. Следовательно, для обеспечения высокого оптического контраста при примесной модификации важно сохранить высокую плотность атомной упаковки как в аморфной, так и в кристаллической фазах материала.

На рисунке 1.10 представлена зависимость изменения оптического контраста в функциональных слоях GST, модифицированных различными переходными металлами [129]. Исследование выполнено для трёх характерных длин волн лазерного излучения (405, 650 и 780 нм), соответствующих промышленным стандартам записи информации в современных оптических носителях.

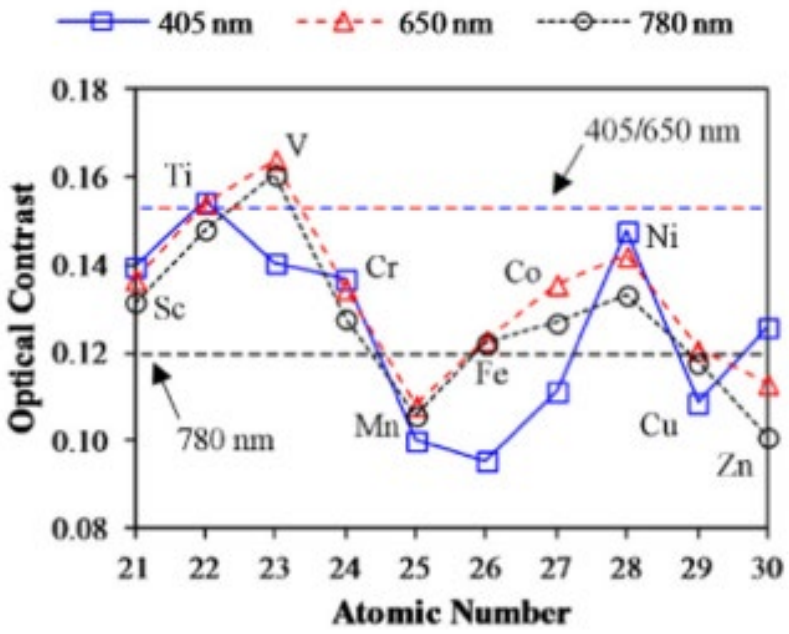


Рисунок 1.10 – Оптический контраст, легированных переходными металлами функциональных слоев GST при лазерном облучении с разной длиной волны [113]

В работах [130, 138] были проведены исследования стабильности циклов перезаписи функциональных слоев GST, легированных кислородом (O-GST) и азотом (N-GST). Введение данных примесей осуществлялось путём подачи соответствующих газов (O_2 и N_2) в зону распыления совместно с инертным газом (Ar), при этом концентрация примеси контролировалась изменением соотношения данных газов. Выбор кислорода и азота в качестве легирующих элементов был обусловлен высокой температурой плавления соответствующих оксидов и нитридов, что, как предполагалось, должно было увеличить стабильность материала при циклах записи и стирания.

Разработанные функциональные слои O-GST и N-GST характеризовались высокой термической и циклической стабильностью. Однако, как было установлено, такая модификация сопровождалась существенным снижением как оптической, так и электрической проводимости, что ограничивает применение таких систем в устройствах, где требуется высокий оптический контраст и проводимость.

В [131] рассматривалась примесная модификация GST атомами серебра (Ag). Установлено, что при концентрации серебра до 3% наблюдается заметное увеличение оптического пропускания аморфной фазы, что связано с изменением электронной структуры материала. В работе [132] было показано, что уменьшение ширины оптической запрещённой зоны приводит к снижению энергии активации проводимости, что, в свою очередь, способствует повышению электропроводности материала.

В таблице 1.3 приведены экспериментальные данные влияния различных примесей на ширину оптической запрещённой зоны в GST.

Таблица 1.3 – Влияние примесной модификации функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ на оптическую ширину запрещенной зоны

Легирующие элементы	Оптическая ширина запрещенной зоны (E_g, эВ)	
	Аморфная фаза	Кристаллическая фаза
Нелегированный	0,69 – 0,75 [10,134,135]	0,39 – 0,54 [10,134,135]
Серебро (Ag)	0,73 [131,20]	-
Мышьяк (As)	0,76 [136]	0,70 [136]
Висмут (Bi)	0,44 – 0,56 [137]	0,37 – 0,39 [137]
Индий (In)	0,48 [138]	0,48 [138]
Цинк (Zn)	0,78 [139]	0,43 [139]

Для повышения эффективности фазопеременной памяти модифицирующая примесь должна не только улучшать отдельные электрические или оптические параметры, но и сохранять стабильность функциональных слоев. Повышение температуры кристаллизации улучшает такие параметры как число записи – перезаписи и временной дрейф функциональных параметров [133]. Данные параметры значительно влияют на время сохранения изначальной аморфной фазы материала, что повышает время жизни энергонезависимых устройств памяти на основе фазопеременных материалов.

В таблице 1.4 представлены данные о влиянии различных модифицирующих примесей на температуру кристаллизации $Ge_2Sb_2Te_5$. Установлено, что введение примесей серебра, индия и цинка приводит к значительному увеличению температуры кристаллизации.

Таблица 1.4 – Влияние легирования функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ на температуру кристаллизации

Легирующие элементы	Температура кристаллизации, °C
Нелегированный	125 – 170 [140 - 143]
Серебро (Ag)	210 [19, 131, 141, 142]
Мышьяк (As)	160 [143]
Висмут (Bi)	136 [144]
Индий (In)	169 – 256 [145]
Цинк (Zn)	188 – 272 [139]

В работе [133] было отмечено, что наиболее перспективными модифицирующими примесями являются изоморфные с одним из компонентов системы Ge-Sb-Te элементы. Так, например, висмут является изоморфным к сурьме, то есть имеет близкий радиус атомов и эффективные радиусы ионов, а также близкие значения электроотрицательности [100, 101]. Это позволяет предположить, что примесь висмута встраивается в кристаллическую решетку GST замещая атомы сурьмы.

Однако если модификация Bi обеспечивает высокий контраст в электрических и оптических параметрах, её введение сопровождается снижением температуры кристаллизации GST. Это, в свою очередь, приводит к уменьшению термической стабильности функционального слоя, что ограничивает использование таких материалов в условиях, требующих высокой устойчивости аморфной фазы при длительном хранении или при воздействии внешних температурных факторов.

Важность механизма замещения при модификации состава GST основана на том, что атомы примеси, замещающие один из компонентов GST, вносят намного меньше деформации в структуру матрицы по сравнению с примесями находящиеся в междоузлиях решетки. Вводимая примесь должна одновременно оказывать существенное влияние как на оптический контраст, так и на электрическую проводимость материала.

Атомы серебра являются изоморфными по отношению к атомам теллура, что позволяет их внедрение по механизму замещения. Легирование GST серебром приводит к повышению температуры кристаллизации, что указывает на улучшение термической стабильности аморфной фазы [19,131,141,142].

Согласно исследованиям [19], несмотря на высокую температуру плавления, добавление серебра в качестве легирующего элемента в GST снижает пороговое напряжение перехода из метастабильной кубической структуры в стабильное кристаллическое состояние при электрической записи. Это способствует более раннему зародышеобразованию и, как следствие, улучшает управляемость процессом кристаллизации [141, 142].

При введении серебра в GST при концентрации до 3 ат.% оптическая ширина запрещённой зоны остаётся практически неизменной [20, 131]. Однако влияние серебра на оптические свойства в кристаллической фазе остаётся недостаточно изученным, что открывает перспективы для дальнейшего анализа степени влияния данной примеси на оптический контраст между фазами. Кроме того, до настоящего времени не исследовано влияние более высоких концентраций серебра, что также представляет научный интерес.

Примесь серебра рассматривается как перспективный элемент для модификации функциональных слоёв фазопеременной памяти благодаря его высокой диффузионной способности, что потенциально обеспечивает равномерное распределение примеси в объёме материала. Это может способствовать повышению однородности фазовых переходов и улучшению рабочих характеристик ячеек памяти.

1.7 Требования к фазопеременным функциональным слоям энергонезависимой памяти

Основной задачей при разработке энергоэффективных устройств памяти нового поколения на основе фазопеременных материалов является выбор направлений модификации функциональных слоёв халькогенидных соединений, способствующих улучшению параметров записи и считывания информации. Это сложный поиск, поскольку требования к кинетике трансформации фазового состояния являются не единственными, которым должны отвечать модифицированные фазопеременные материалы. Основные требования к функциональным слоям энергоэффективной фазопеременной памяти перечислены в таблице 1.5.

Одной из главных характеристик, определяющих эффективность модификации, является увеличение контраста между аморфной и кристаллической фазами в оптических и электрических параметрах. На первый взгляд, для этого требуется также значительное различие в локальной структуре. Однако тогда возникает вопрос, почему фазовый переход происходит так быстро. Это противоречие в последние годы активно изучается и частично разрешается в современных исследованиях [136–139], в которых подчёркивается роль специфических особенностей химической связи (метавалентной природы p-связи). Дополнительные требования к материалам могут зависеть от типа целевого применения. Так, в ряде случаев желателен низкий контраст плотности между фазами, что способствует повышению циклической стабильности ячеек памяти за счёт снижения механических напряжений при переходе. Однако снижение плотностного контраста может одновременно сопровождаться уменьшением контраста оптических и электрических свойств, что затрудняет надёжное считывание информации. Разработка фазопеременных материалов требует баланса между множеством параметров, часто противоречащих друг другу.

Для обеспечения быстрого переключения (~50 нс) фазопеременные материалы памяти должны обладать низкой температурой кристаллизации из аморфного состояния в кристаллическое. Однако, с другой стороны, высокая температура кристаллизации способствует термической стабильности аморфной фазы при комнатных и повышенных температурах, что критически важно для надёжного хранения информации. Таким образом, возникает необходимость в оптимизации этого параметра с учётом противоречивых требований.

Таблица 1.5 - Требования к функциональным слоям фазопеременной памяти при их использовании в устройствах записи информации [135]

Требования к устройству	Требования к материалу
Различимые логические состояния	Возможность переключения между фазами, имеющими существенно отличающиеся оптический и электрический контраст
Высокая скорость передачи данных	Быстрая кристаллизация при высоких температурах
Стабильность	Отсутствие кристаллизации при температуре окружающей среды
Масштабируемость/плотность данных	Сохранение функциональности в небольших объемах с большими интерфейсами
Цикличность	Устойчивость к деградации, выражающаяся в отсутствии необратимых структурных и функциональных изменений, вызванных как самим процессом многократного переключения, так и внутренними трансформациями, возникающими со временем (например, релаксацией), а также воздействием внешней среды.
Работа РСМ при низких напряжениях	Нелинейная ВАХ в аморфном состоянии и достаточно высокое удельное сопротивление в кристаллическом состоянии
Простота изготовления	Производство, совместимое с используемыми технологическими процессами изготовления полупроводниковых устройств и отвечающее природоохранному законодательству

Одним из направлений повышения энергетической эффективности ячеек памяти является снижение программирующего тока. Это может быть достигнуто за счёт увеличения удельного сопротивления материала в кристаллическом состоянии. Однако данное улучшение сопровождается уменьшением контраста между состояниями, затрудняя различие логических состояний. Кроме того, фазопеременный материал должен характеризоваться как можно меньшими значениями порогового напряжения и температуры плавления. Это необходимо для снижения энергозатрат при локализованном нагреве активной области в процессе записи. Минимизация этих параметров позволяет реализовать

низкоэнергетическое переключение с сохранением высокой скорости фазовых превращений.

Разработка функциональных материалов для энергонезависимой фазопеременной памяти является сложной комплексной задачей. Для выполнения этой сложной задачи необходимо строго контролировать структурные и электрофизические свойства материала при их синтезе. При улучшении параметров частым решением является модифицирование примесью уже известных составов материалов с фазовым изменением. Однако для такой сложной задачи нужно учитывать взаимодействие элементов в структуре и строго контролировать условия синтеза.

Поиск эффективных методов модификации материалов с фазовым переходом остаётся одной из актуальных научно-технических задач, активно разрабатываемых в ведущих исследовательских группах по всему миру.

Выводы по разделу

1. Современные технологии энергонезависимой памяти сталкиваются с серьезными ограничениями, обусловленными интенсивным ростом объёмов данных. Так проблемы масштабируемости, низкая плотность и медленный доступ традиционных технологических ячеек (флэш-память) ограничивают развитие портативных энергонезависимых устройств. Одним из перспективных направлений является использование неорганических материалов, способных к управляемому изменению электрического сопротивления под воздействием низкоэнергетических внешних воздействий. Такие структуры известны как мемристоры. Исследования мемристоров открывают возможность их применения не только в качестве энергонезависимой памяти, но и непосредственно в вычислительных процессах, системах шифрования и коммуникационных 5G технологиях. Среди различных типов мемристоров наибольший интерес представляет технология фазопеременной памяти (Phase Change Memory, PCM), которая сочетает в себе высокую скорость переключения, повышенную плотность записи и возможность реализации многоуровневого хранения данных.

2. Среди широкого класса халькогенидных соединений, обладающих способностью к обратимым фазовым превращениям, состав $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) рассматривается как один из наиболее перспективных халькогенидных материалов для применения в качестве функционального слоя фазопеременной памяти, благодаря уникальным оптическим и электрическим свойствам. Успешное коммерческое применение GST в устройствах оптической и электрической записи информации, а также интенсивные исследования по примесной модификации и структурной оптимизации свойств подтверждают значимость и востребованность данного состава.

3. Определены ключевые требования к фазопеременным материалам для их применения в качестве функциональных слоев энергонезависимой памяти нового поколения. Метод примесной модификации позволяет контролировать и изменять структурные и электрофизические характеристики PCM. В частности перспективными легирующими примесями являются примеси изоморфные к одному из компонентов системы GST. Проведенный анализ показал, что вводимая примесь должна одновременно повышать температуру кристаллизации, обеспечения термическую стабильность аморфной фазы, и способствовать ускорению фазового перехода при локальном воздействии. Кроме того, важным критерием является высокий оптический и электрический контраст между фазовыми состояниями материала.

4. Обобщение данных современных исследований показывает, что введение примеси серебра повышает термодинамическую стабильность материала посредством повышения температуры кристаллизации, а также усиливает оптический контраст и снижает пороговое напряжение переключения. Данные изменения в совокупности повышают эффективность как электрической, так и оптической записи информации. Однако следует отметить, что в настоящее время количество исследований, посвящённых оптическим свойствам

модифицированных примесью серебра функциональных слоев GST в кристаллическом состоянии, остаётся ограниченным. Кроме того, отсутствуют данные о влиянии повышенных концентраций серебра на характеристики записи, что затрудняет формирование полной картины процессов, происходящих в модифицированных материалах. Эти пробелы определяют высокую актуальность дальнейших экспериментальных и теоретических исследований в данном направлении.

2 ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ ФАЗОПЕРЕМЕННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ

В данной главе диссертационной работы продемонстрированы современные методы синтеза функциональных слоев состава $Ge_2Sb_2Te_5$ модифицированных примесью, а также описаны методы исследования их структуры и состава.

2.1 Современные методы синтеза модифицированных примесью функциональных слоев GST

Разработка оптимального метода получения функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST), модифицированных примесью, является важным этапом в создании энергонезависимой памяти нового поколения. Чистый GST имеет ряд существенных ограничений для интеграции в промышленные прототипы устройств памяти, среди них – низкая температура кристаллизации, высокое энергопотребление и медленная скорость фазового переключения [8]. Оптимальный метод синтеза должен обеспечивать равномерное распределение примеси и снижать концентрацию структурных дефектов по всему объёму функционального слоя, а также быть технологически совместимым для будущего промышленного производства.

Современные методы получения наноразмерных функциональных слоев, позволяют точно контролировать толщину и состав, что необходимо для управления как оптическими, так и электрическими свойствами GST. Ниже приведены наиболее часто используемые технологии для синтеза функциональных слоев GST, модифицированных примесью.

Импульсное лазерное осаждение (Pulsed laser deposition – PLD)

Импульсное лазерное осаждение (PLD) является одним из популярных методов получения тонкопленочных структур [147]. Процесс синтеза основан на лазерной абляции мишени с последующим осаждением испаряемых частиц на подложку в вакуумной камере (рисунок 2.1 а). На начальном этапе высокоэнергетический лазерный импульс, фокусируется на мишень GST, приводя к локальному испарению материала, частицы мишени переносятся в камере на подложку, формируя тонкий слой материала мишени [147].

Одним из ключевых преимуществ данного метода является высокое сохранение стехиометрии исходного состава мишени в синтезируемых слоях. Способность варьировать параметры лазерного излучения, температуру подложки, а также возможность добавлять газ в вакуумную камеру во время синтеза расширяет возможности структурной и примесной модификации синтезируемых функциональных слоев, а также дает возможность управления их морфологией [148].

Однако несмотря на ряд преимуществ, импульсное лазерное осаждение остается в основном методом для фундаментальных лабораторных исследований [148]. Низкая скорость осаждения слоев, высокая сложность процесса синтеза, а также необходимость точного контроля параметров осаждения являются основными ограничениями для применения метода *PLD* в промышленном производстве.

Термическое испарение в вакууме

Термическое испарение представляет собой метод осаждения тонких функциональных слоев, основанный на испарении исходного материала в вакуумной установке и дальнейшего его осаждения (конденсации) на подложке (рисунок 2.1 б). Испарение материала (мишени) осуществляется при высоких температурах зачастую с помощью резистивного нагревателя.

Главным достоинством термического испарения является простота технологии и низкая себестоимость. Данный метод позволяет синтезировать слои с высокой степенью чистоты, а также дает возможность получения слоев на больших площадях и на подложках сложной формы [149]. Однако стоит отметить, что метод термического испарения не может обеспечить точного контроля над стехиометрией при синтезе многокомпонентного GST, так как температура испарения элементов Ge, Sb, Te различаются [150].

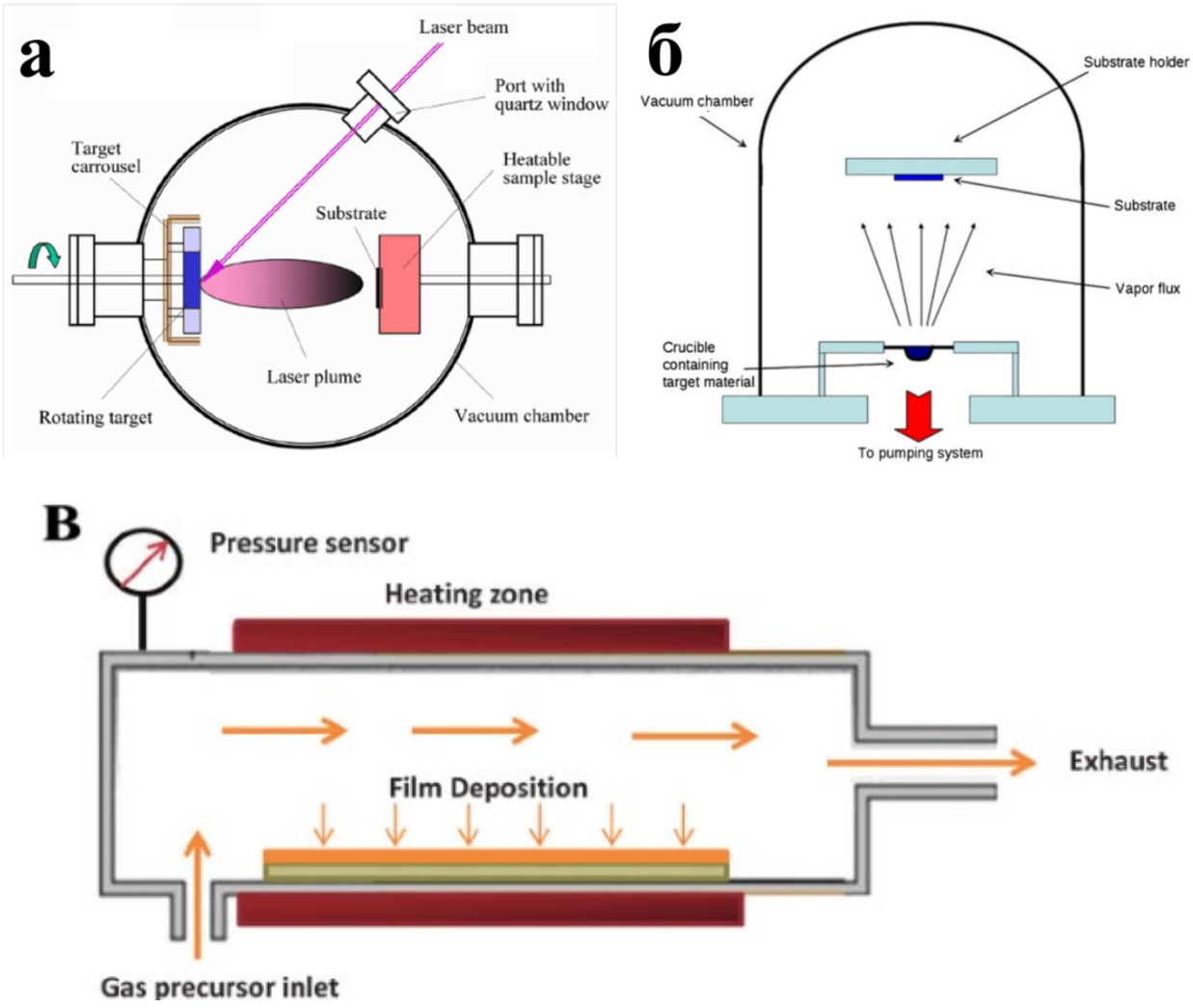


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема наиболее популярных методов синтеза функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST): импульсное лазерное осаждение (а), термическое испарение в вакууме (б) и химическое осаждение из газовой фазы (в) [151, 152]

Химическое осаждение из газовой фазы (Chemical vapor deposition – CVD)

Химическое осаждение из газовой фазы (CVD) является одним из широко применяемых методов нанесения функциональных тонких слоев, основанный на разложении летучих прекурсоров на подложке при высокой температуре (рисунок 2.1 в). При синтезе методом CVD газообразные германий (Ge), сурьма (Sb) и теллур (Te), поступая в реакционную камеру, осаждаются на подложку, формируя твердую фазу сплава. Возможность контроля потока газа и температуры в реакционной среде позволяет добиться высокой воспроизводимости функциональных слоев [152]. Высокая степень однородности и возможность покрытия сложных рельефных поверхностей являются ключевыми преимуществами метода CVD для микро- и наноэлектронных приложений, что необходимо для производства памяти нового поколения [153]. Кроме того, данный метод хорошо масштабируется для промышленного производства.

Основным недостатком данного метода является сложность контроля стехиометрии в многокомпонентных системах, что станет существенным ограничением при модификации примесью функциональных слоев GST. Высокие температуры синтеза могут привести к неконтролируемой частичной кристаллизации и данные включения могут существенно ухудшить оптичесие и электрические свойства GST [154].

Ионно-плазменное распыление

Одним из наиболее широко используемых методов синтеза функциональных слоев GST является ионно-плазменное распыление. Данный метод основан на распылении поликристаллической мишени GST с помощью атомов ионизированного газа (плазмы) с последующей конденсацией частиц мишени на охлажденной подложке. В качестве рабочего газа применяется инертный газ, обычно аргон (Ar) [155].

Ионно-плазменное распыление предоставляет ряд преимуществ при получении функциональных слоев GST, особенно в контексте их модификации и проведения лабораторных исследований. Одной из сильных сторон метода является точный контроль состава и толщины слоя, что необходимо при адаптации свойств материала для конкретных экспериментальных целей. Исследователи могут легко регулировать такие параметры, как мощность распыления, давление газа и температуры подложки для точного управления микроструктурой и стехиометрией пленок [156].

Еще одним преимуществом является возможность совместного распыления с нескольких мишеней, что позволяет вводить металлические легирующие добавки непосредственно во время процесса осаждения [156]. Такая гибкость упрощает изготовление модифицированных слоев GST без необходимости дополнительных обработок после осаждения, которые иногда могут вносить нежелательные загрязнения.

Ионно-плазменное распыление также обеспечивает высокую однородность и адгезию слоя, при этом гарантируя, что даже наноразмерные слои сохранят структурную целостность во время дальнейшей обработки или тестирования. Совместимость GST с широким спектром материалов позволяет изучать функциональные слои в различных условиях и на различных подложках [140].

Метод ионно-плазменного распыления позволяет сводить к минимуму риск загрязнения получаемых слоев, что является критическим фактором как для фундаментальных исследований, так и для оценки производительности модифицированных структур GST. Кроме того, ионно-плазменное распыление относительно легко масштабируется, что означает, что необходимые параметры синтеза, полученные в ходе лабораторных исследований, могут быть при необходимости легко перенесены в крупномасштабное производство.

Наконец, процесс является повторяемым и надежным, что делает его идеальным для систематических исследований, где воспроизводимость имеет решающее значение. Однако сложность контроля стехиометрии многокомпонентных материалов мотивировала необходимость оптимизации данной технологии. Одним из наиболее популярных оптимизированных методов является ионно-плазменное магнетронное распыление. Для управления плазменным потоком и для получения более однородных, с меньшим количеством дефектов и с высокой степенью плотности функциональных слоев применяют радиочастотный разряд (ВЧ) для инициации и поддержания плазмы.

Метод ионно-плазменного высокочастотного магнетронного распыления позволяет получать функциональные слои при низких температурах, обеспечивая высокую воспроизводимость результатов, точный контроль толщины покрытий, а также улучшенную адгезию между подложкой и осаждаемым слоем [140].

Ионно-плазменное магнетронное высокочастотное распыление — это процесс физического осаждения из паровой фазы (PVD), с возможностью осуществления структурной модификацией. Это один из самых популярных методов синтеза, используемых при ранних исследованиях $Ge_2Sb_2Te_5$ из-за его экономичности, простоты процесса и возможного перехода в промышленное производство [140]. На рисунке 2.2 показано схематическое изображение процесса ионно-плазменного магнетронного ВЧ распыления.

Источник осаждаемого материала (мишень), бомбардируется ионами инертного газа, обычно аргона (Ar). При приложении высокого напряжения, которое может быть как радиочастотным, так и постоянным, между катодом и анодом, инициируется плазма.

Столкновение заряженных ионов с мишенью выбрасывает атомы мишени с ее поверхности на подложку. Атомы мишени попадают на подложку и начинают формировать слой покрытия. По мере того, как все больше и больше атомов достигают подложки, они начинают связываться друг с другом, образуя плотно связанный атомный слой. В зависимости от времени напыления можно осаждать один или несколько слоев атомов, что позволяет создавать точные слоистые тонкопленочные структуры.

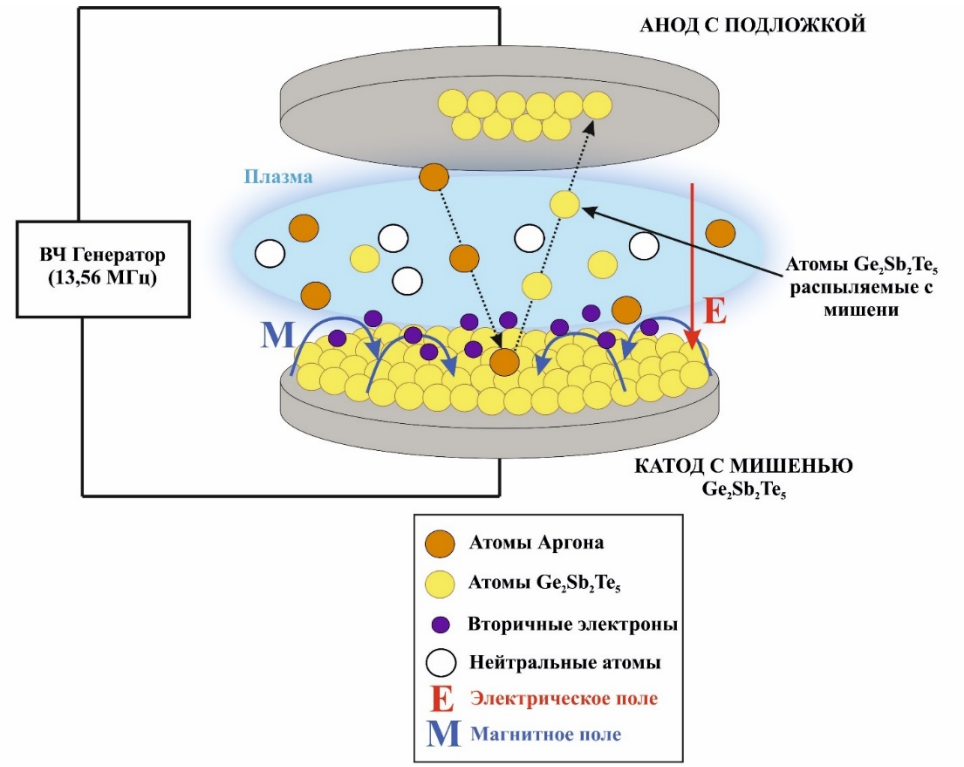


Рисунок 2.2 – Схема процесса ионно-плазменного магнетронного ВЧ распыления мишени

Ионно-плазменное магнетронное ВЧ распыление обладает явными технологическими преимуществами по сравнению с другими методами синтеза функциональных слоев, что необходимо для обеспечения стабильной работы элементов энергонезависимой памяти [155]. Данный метод позволяет получать аморфные функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$ модифицированные примесью с заданной концентрацией, что делает его перспективным для промышленного производства и хорошо согласуется с планарными метода производства полупроводниковых структур.

2.2 Методы структурного и композиционного анализа функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$

Наиболее информативными методами анализа структуры и состава фазопеременных функциональных слоев являются рентгеновская дифракция, сканирующая электронная микроскопия, рамановская спектроскопия и энерго-дисперсионный анализ. Данные методы позволяют детально исследовать структурные, морфологические и композиционные свойства материалов, что является критически важным для получения функциональных слоев с заданным составом и оптимальными техническими характеристиками.

Метод рентгеновской дифракции

Рентгеновская дифракция (XRD) является стандартным и одним из наиболее точных аналитических методов структурной характеристики функциональных слоев фазопеременного состава $Ge_2Sb_2Te_5$. Принцип данного метода основан на детектировании упруго рассеянных рентгеновских лучей

после их взаимодействия с периодической решеткой кристалла, что позволяет определить фазовый состав и параметры элементарной ячейки для кристаллических материалов и позволяет контролировать аморфность структуры некристаллических функциональных слоев [157].

Упруго рассеянный луч дает дискретную дифракционную картину (дифрактограмму), так как длина волны сопоставима с межатомным расстоянием в элементарной ячейке. Дифрактограмма формируется как зависимость интенсивности рассеянного излучения от угла рассеяния [157].

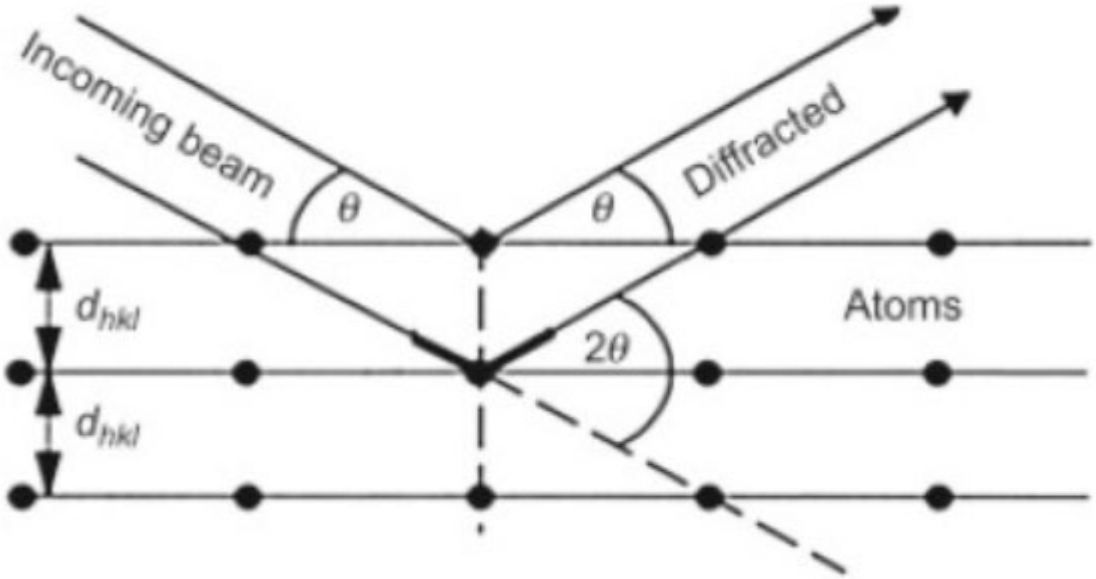


Рисунок 2.3 – Принцип взаимодействия (рассеяния) рентгеновского излучения с плоскостью кристалла [157]

С помощью закона Брэгга можно сопоставить направление конструктивной интерференции с размерами элементарной ячейки [157]:

$$n\lambda=2dsin\theta,$$

где n — порядок дифракции, являющийся целым числом, λ — длина волны падающего излучения, d — межплоскостное расстояния, а θ — угол, образованный между падающим и дифракционным лучами (угол Брэгга). Угол Брэгга зависит от типа и параметров элементарной ячейки, а интенсивность дифракционных пиков – от расположения атомов в кристалле. Таким образом каждый материал имеет уникальную дифрактограмму. Размеры кристаллитов влияют на ширину пиков дифракции. С помощью уравнения Селякова-Шеррера можно определить размеры кристаллитов, связанных шириной пиков [158]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta cos\theta}$$

где K – постоянная Шеррера, β — полная ширина на половине максимума пика (FWHM).

В данной диссертационной работе измерения рентгеновской дифракции осуществлялись на спектрометре Rigaku MiniFlex 600 с использованием излучения медного катода (CuKα). Режимы регистрации следующие: напряжение рентгеновской трубки 40 кВ, ток трубки 15 мА, шаг перемещения гониометра 2θ = 0,02°. Фазовый анализ проводили с помощью программы PCPDFWIN с базой дифракционных данных PDF-2. В качестве подложек использовался монокристаллический кремний (c-Si). Толщина образцов составляла ~1 мкм.

Сканирующая электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ

Сканирующая электронная спектроскопия (СЭМ) обеспечивает морфологический анализ структуры материала с высоким разрешением, с возможностью детального изучения микроструктуры поверхности. Метод СЭМ основан на взаимодействии пучка электронов, ускоренных обычно от 0,1 до 30 кэВ, с поверхностью образца. Данное взаимодействие приводит к формированию вторичных сигналов, таких как вторичные электроны (SE), обратно рассеянные электроны (BSE) и характеристическое рентгеновское излучение [159]. Данные сигналы применяются, после усиления, для визуализации поверхности. Вторичные электроны используются для формирования топографических изображений, что необходимо при анализе тонкопленочных структур. Обратно рассеянные электроны чувствительны к атомному числу, что применяется для получения информации о фазовых неоднородностях и распределении примеси.

Испускаемое характеристическое рентгеновское излучение необходимо для количественного элементного анализа состава образца. Данное излучение характеризуется с помощью энергодисперсионного рентгеновского спектрометра (ЭДС) [160].

Энергодисперсионный рентгеновский (ЭДС) микроанализ применяется в различных областях исследований благодаря своей высокой чувствительности в обнаружении различных элементов в образцах. В действительности, метод ЭДС особенно полезен при изучении сложных многокомпонентных систем, где ЭДС является важным инструментом для обнаружения точного элементного состава.

В данной диссертационной работе изображение СЭМ были получены с помощью сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i оснащенной детекторами BSE и SE. Контроль элементного состава, осуществлялся с помощью приставки EDAX (ЭДС) к комплексу Quanta 3D 200i.

Рамановская спектроскопия

Данный метод предоставляет ценную информацию о фазовом состоянии, кристалличности и локальных конфигурациях атомных связей в материале. Рамановская спектроскопия основана на неупругом рассеянии монохроматического света, как правило, от лазерного источника, колебательными модами структурных единиц материала. Когда падающие фотоны взаимодействуют с фононами решетки, происходит либо стоксовое (потеря энергии), либо к антистоксовое (прирост энергии) рассеяние. Частотные

сдвиги в рассеянном свете соответствуют колебательным модам материала и характерны для его молекулярной и кристаллической структуры [161].

Выводы по разделу

1. Проанализированы и описаны современные методы синтеза тонкопленочных структур. Для получения модифицированных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ наиболее эффективным и перспективным является метод ионно-плазменного ВЧ магнетронного распыления. Воспроизводимость состава и толщины слоев обеспечивается посредством регулирования таких параметров синтеза, как мощность распыления, рабочее давление инертного газа, расстояние от мишени до подложки и температура подложки. Этот метод позволяет получать слои многокомпонентного материала с сохранением стехиометрии исходного состава, позволяет получать модифицированные аморфные функциональные слои с высокой концентрацией примеси металла. Он хорошо встраивается в существующие технологические процессы производства планарных структур.

2. Рассмотрены и подробно описаны современные методы структурного и композиционного анализа функциональных слоев GST. Рентгеновская дифракция (XRD) и Рамановская спектроскопия являются одними из основных методов идентификации фазовых состояний и изучения кинетики кристаллизации и позволяют с высокой точностью отслеживать фазовые переходы из аморфного в кристаллическое состояние. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ) используется для анализа морфологии, оценки микроструктурной целостности и толщины функциональных слоев. Энергодисперсионный рентгеновский анализ (EDS) применяется для контроля состава синтезируемых слоев и распределения легирующей примеси в них.

3 ТЕХНОЛОГИЯ СИНТЕЗА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СЛОЕВ $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> МЕТОДОМ ИОННО-ПЛАЗМЕННОГО ВЫСОКОЧАСТОТНОГО СО-РАСПЫЛЕНИЯ

В данной части диссертационной работы описана отработанная технология синтеза функциональных слоев состава $Ge_2Sb_2Te_5$, модифицированных примесью серебра с использованием метода ионно-плазменного ВЧ магнетронного распыления комбинированной мишени GST-серебро (со-распыления). Полученные образцы были охарактеризованы методами энерго-дисперсионного анализа, сканирующей электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и рамановской спектроскопии. Особенности кристаллизации функциональных слоев были исследованы с помощью измерения их электрического поверхностного сопротивления при поэтапном отжиге.

3.1 Синтез функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ методом ионно-плазменного высокочастотного магнетронного распыления

Функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$ были получены методом ионно-плазменного высокочастотного (ВЧ) магнетронного распыления на частоте 13,56 МГц.

Система для ионно-плазменного распыления состоит из двух основных блоков. Первый блок включает в себя систему откачки, состоящую из форвакуумного и паромасляного насосов, а также системы напуска инертного газа и вакуумметра, контролирующего уровень предварительного и рабочего давления. Второй блок включает источник ВЧ-напряжения, панель управления технологическим процессом и систему водяного охлаждения магнетрона. Схематическое изображение системы ионно-плазменного ВЧ магнетронного распыления представлено на рисунке 3.1.

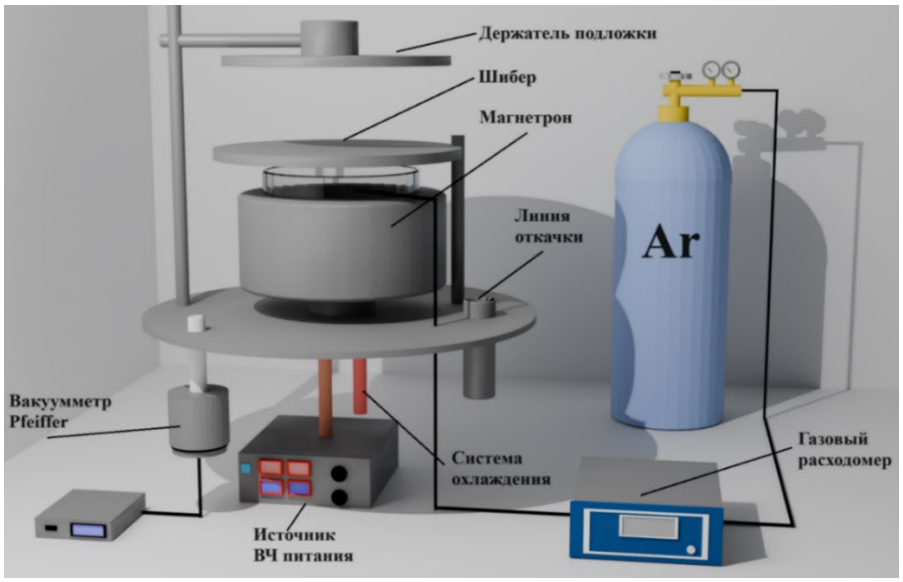


Рисунок 3.1 – Схематическое изображение системы ионно-плазменного ВЧ магнетронного распыления

Получение тонких функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ осуществлялось с использованием модернизированной вакуумной установки ВУП-4, оснащенной магнетронной распылительной системой ONYX-3 фирмы Angstrom Sciences (США) с охлаждающим катодом (рисунок 3.2), встроенной непосредственно в вакуумную камеру.

Процесс подготовки к распылению включал в себя несколько последовательных этапов. На начальном этапе рабочий объём вакуумной камеры откачивался до давления P ~$6 \cdot 10^{-3}$ Па. После достижения предварительного вакуума камера наполнялась высокочистым аргоном (99,999%) до установления рабочего давления, составляющего ~1 Па. Контроль давления в системе осуществлялся с помощью широкодиапазонного вакуумметра Pirani-Penning Gauge производства Pfeiffer Vacuum.

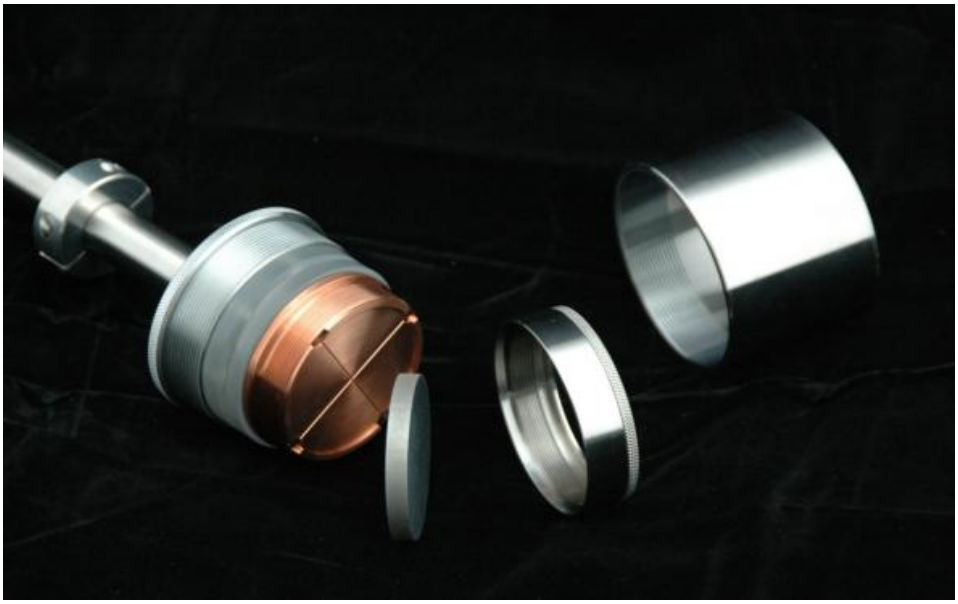


Рисунок 3.2 – Магнетрон для ионно-плазменного магнетронного распыления ONYX-3 фирмы Angstrom Sciences

После установления рабочего давления в камере с помощью ВЧ-генератора (производства RFVII, США) инициировался газовый разряд на частоте 13,56 МГц. Высокочастотное напряжение подавалось на водоохлаждаемый катод, на поверхности которого была установлена мишень. В качестве анода служил заземлённый боковой электрод. Держатель подложек располагался коаксиально над мишенью и был выведен за пределы зоны разряда с использованием кварцевого цилиндра. Подвод аргона, использовавшегося в качестве рабочего газа, осуществлялся непосредственно в область распыления.

Распылению подвергалась монолитная поликристаллическая мишень состава $Ge_2Sb_2Te_5$ с химической чистотой 99,999% (AciAlloys, USA) (рисунок 3.3). ехнологические параметры процесса были тщательно оптимизированы с целью получения функциональных слоёв с аморфной структурой и составом, соответствующим стехиометрии исходной мишени. Такой подход обеспечивал

высокую воспроизводимость как структуры, так и состава получаемых слоёв, что было критически важно для последующих исследований.

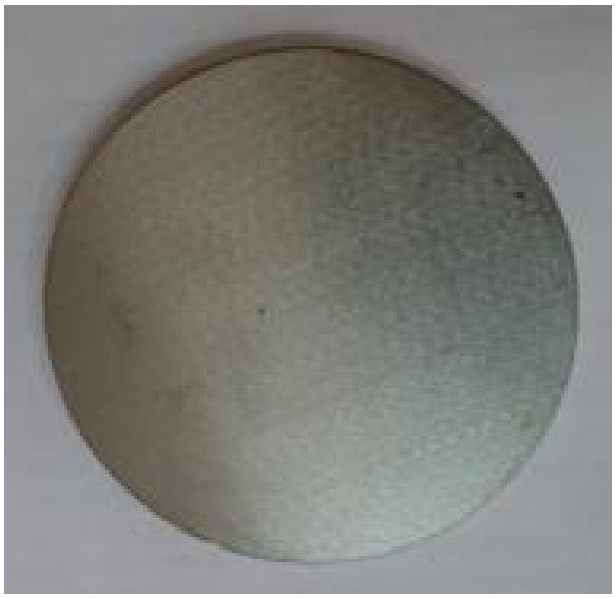


Рисунок 3.3 – Поликристаллическая мишень состава $Ge_2Sb_2Te_5$

Подготовка подложек

Функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$ осаждались на подложки, находящиеся при комнатной температуре. Выбор материала подложки определялся задачами эксперимента и исследуемыми свойствами GST. В качестве подложек использовались кварц, стекло и монокристаллический кремний (c-Si), которые фиксировались на держателе внутри камеры распыления. Средний размер подложек составлял 1,5 × 1,5 см.

Этапы очистки подложек из стекла и кварца:

- Термический отжиг при температуре 200°C в течение часа для удаления поверхностной влаги и улучшения адгезии;
- Ультразвуковая очистка в растворе $K_2Cr_2O_7$:H_2O:HNO_3 при комнатной температуре в течение 15 минут с целью удаления органических и неорганических загрязнений;
- Промывка в дистиллированной воде для удаления остатков химических реагентов.

Этапы очистки подложек из монокристаллического кремния (c-Si):

- Ультразвуковая очистка в растворе $K_2Cr_2O_7$:H_2O:HNO_3 при комнатной температуре в течение 15 минут;
- Промывка в дистиллированной воде;
- Травление в растворе HF (фтороводородной кислоты) в течении 30 секунд для удаления окисленного слоя SiO_2 и активации поверхности;
- Повторная промывка в дистиллированной воде для окончательной очистки поверхности.

Такая последовательная подготовка обеспечивала высокую чистоту и адгезионные свойства поверхности подложек, что критически важно для

получения однородных и воспроизводимых по составу тонких функциональных слоев GST.

3.2 Оптимизация условий синтеза аморфных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$

Объектами исследования являются функциональные слои состава $Ge_2Sb_2Te_5$, модифицированные примесью серебра. Однако до начала получения модифицированных слоев, необходимо оптимизировать условия синтеза чистого GST. Технологические параметры процесса синтеза функциональных слоёв необходимо тщательно отработать таким образом, чтобы обеспечивалось формирование слоёв с исходной аморфной структурой, однородной толщиной и химическим составом, соответствующим стехиометрии используемой мишени.

Рабочее давление инертного газа в камере составляло ~1 Па и являлось постоянным технологическим параметром. Температура подложки является одним из наиболее важных факторов, так как она оказывает сильное влияние на структуру и морфологию слоев, и подложка является естественным тепловым отводом, не позволяющим $Ge_2Sb_2Te_5$ кристаллизоваться. Продолжительность осаждения составляла не более 4 минут, при этом температура подложки не превышала 50 °C. Во избежания перегрева подложки процесс осаждения осуществлялся поэтапно.

Мощность ВЧ-генератора существенно влияет на морфологию и фазовое состояние синтезируемых функциональных слоев, поскольку при превышении определенного порога ВЧ мощности возможна частичная кристаллизация синтезируемого слоя $Ge_2Sb_2Te_5$. В рамках проведенных экспериментов был исследован диапазон мощностей ВЧ-генератора от 10 до 40 Вт. Контроль структуры синтезируемых слоев осуществлялся методом рентгеноструктурного анализа (XRD) на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 с медным излучением (CuKα).

На рисунке 3.4 представлено влияние мощности ВЧ-генератора на структуру функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$.

Можно видеть, что на рентгенограммах осажденных слоев, синтезируемых при мощности ВЧ-генератора в диапазоне от 10 до 30 Вт, отсутствуют выраженные дифракционные пики, что указывает на аморфную структуру образцов. Однако при увеличении мощности источника до 40 Вт наблюдается появление острого дифракционного пика при $2\theta = 42{,}6°$ соответствующего плоскости (220) гранецентрированной кубической (*fcc*) структуры состава $Ge_2Sb_2Te_5$, а также дополнительных пиков при $2\theta = 28{,}5°$; $38{,}5°$; $52{,}1°$; $69{,}5°$ которые обусловлены отражениям от плоскостей (1 0 -3), (1 0 -6), (2 0 -3), (3 -1 3), соответственно, и гексагональной (*hcp*) структуре состава $Ge_2Sb_2Te_5$. [142].

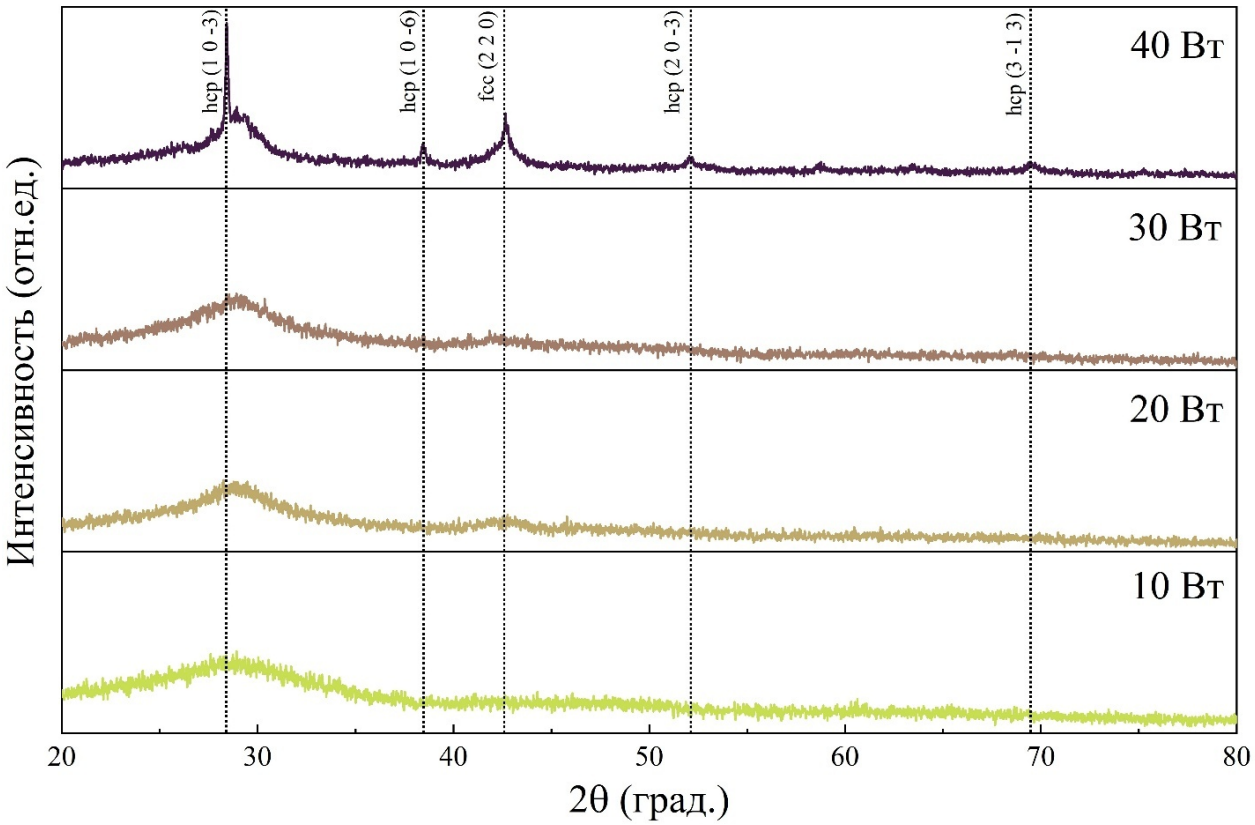


Рисунок 3.4 – Спектр рентгеновской дифракции функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ полученных при разной мощности ВЧ-генератора

Таким образом, при использовании высокой мощности ВЧ-генератора при ≥ 40 Вт происходит частичная кристаллизация функционального слоя, что является нежелательным при синтезе фазопеременных функциональных слоев, предназначенных для энергонезависимой памяти на основе $Ge_2Sb_2Te_5$, где требуется исходное аморфное состояние материала.

На рисунке 3.5 представлена зависимость скорости осаждения функциональных слоев от мощности ВЧ-генератора. При мощностях 10, 20, 30 и 40 Вт скорость осаждения слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ составила 0,04±0,01 нм/с; 0,09±0,01 нм/с; 0,14±0,01 нм/с и 0,17±0,01 нм/с соответственно.

На основе полученных экспериментальных данных в качестве оптимального режима синтеза была выбрана мощность ВЧ–генератора 30 Вт, так как она обеспечивает сохранение аморфной структуры функционального слоя при достаточно высокой скорости осаждения.

Для реализации термодинамически устойчивого поликристаллического состояния с гексагональной (*hcp*) структурой проводился термический отжиг функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$, полученных при мощности 30 Вт. Отжиг осуществлялся в муфельной печи при температуре 400 ºС в атмосфере аргона. Временные интервалы термического отжига составляли 30 мин и 1 час с целью изучения степени кристаллизации слоев и фазовых переходов.

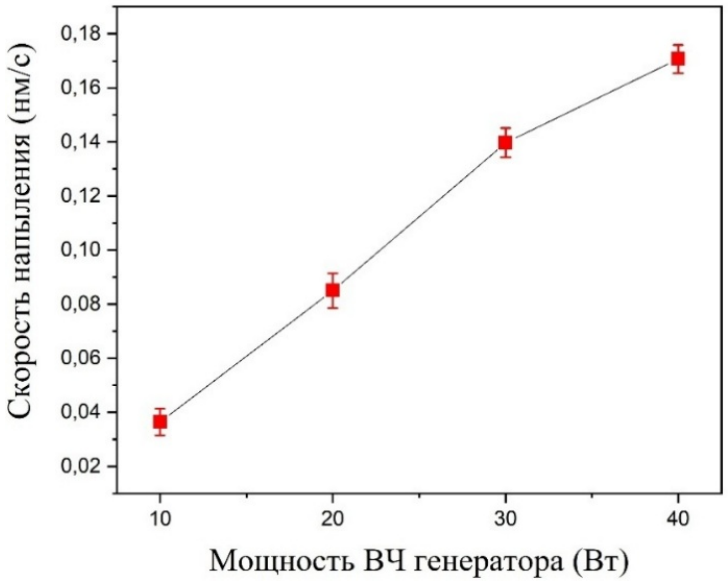


Рисунок 3.5 – Влияние мощности ВЧ-генератора на скорость осаждения функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$

На рисунке 3.6 представлены данные по трансформации структуры свежеприготовленного аморфного функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$ при термическом отжиге.

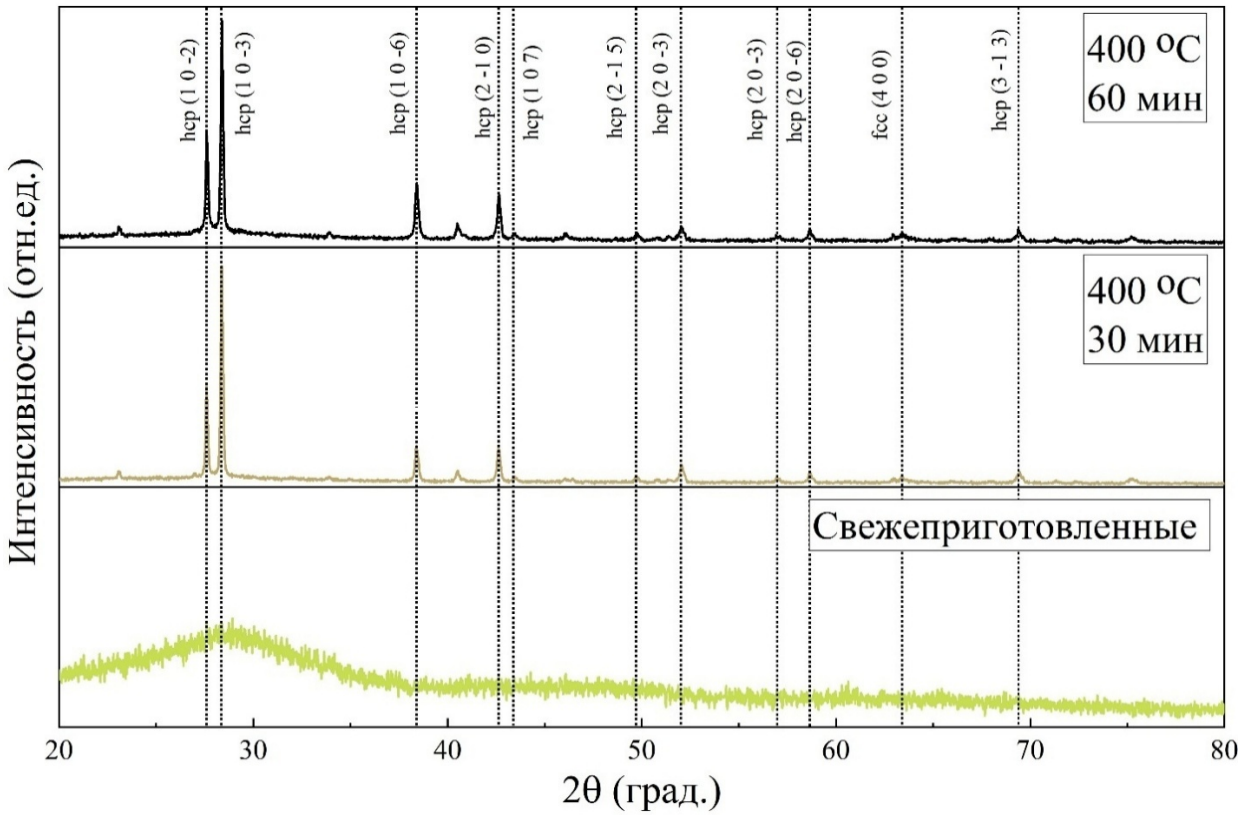


Рисунок 3.6 – Влияние длительности отжига на спектры рентгеновской дифракции функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$

Как видно из рисунка 3.6 на рентгенограмме свежеприготовленных функциональных слоев отсутствуют выраженные дифракционные пики, что

подтверждает аморфность их структуры. После термического отжига слоев практически отсутствуют пики, относящиеся к гранецентрированной кубической (*fcc*) структуре состава $Ge_2Sb_2Te_5$, и напротив, выражены пики, относящиеся к гексагональной (*hcp*) структуре состава $Ge_2Sb_2Te_5$.

Таким образом, отжиг при 400 °C в течение 1 часа обеспечивает реализацию термодинамически устойчивого поликристаллического состояния функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ с гексагональной структурой.

Расположение подложки с образцами относительно мишени является важным параметром процесса синтеза функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$, так как оно оказывает существенное влияние на скорость осаждения, стехиометрию и на однородность толщины синтезируемых функциональных слоев.

Толщина осаждаемого слоя определялась соотношением [162, 163]:

$$d(x) = AG(x)t,$$

где *d(x)* – толщина осаждаемого слоя в точке, удаленной от центра осаждения на расстояние *x*, *A* – скорость осаждения слоя, *G(x)* – функция, учитывающая конструкцию и геометрическое расположение мишени и подложки, *t* – время осаждения. Конструкция системы и пространственное расположение мишени и подложки схематически продемонстрированы на рисунке 3.7.

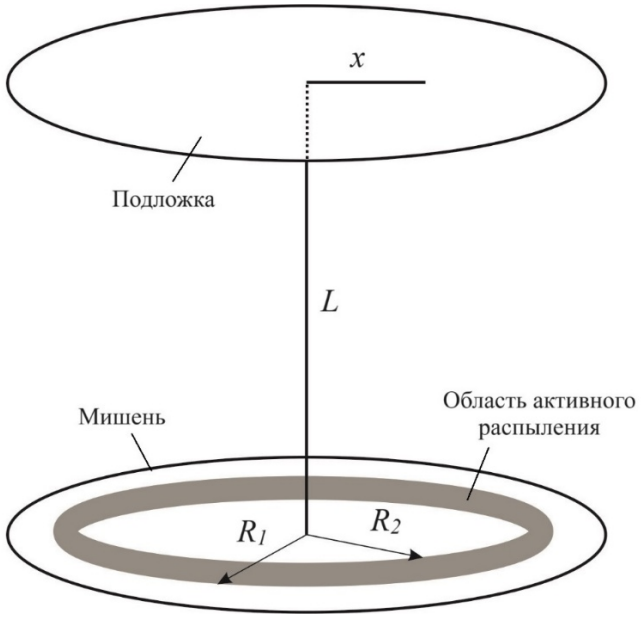


Рисунок 3.7 – Схематическое изображение конструкции и пространственного расположения мишени и подложки

Функция *G(x)* определялась соотношением:

$$G(x) = \frac{\pi}{2}\left(\frac{R_1^2 - L^2 - x^2}{[(R_1^2 + L^2 + x^2)^2 - 4R_1^2x^2]^{\frac{1}{2}}} - \frac{R_2^2 - L^2 - x^2}{[(R_2^2 + L^2 + x^2)^2 - 4R_2^2x^2]^{\frac{1}{2}}}\right),$$

где R_1 и R_2 – внешний и внутренний радиусы зоны распыления, L – расстояние между мишенью и подложкой.

Это расстояние L изменялось в диапазоне от 60 до 80 мм. На рисунке 3.8 представлена теоретическая зависимость однородности толщины функционального слоя от расстояния между мишенью и подложкой.

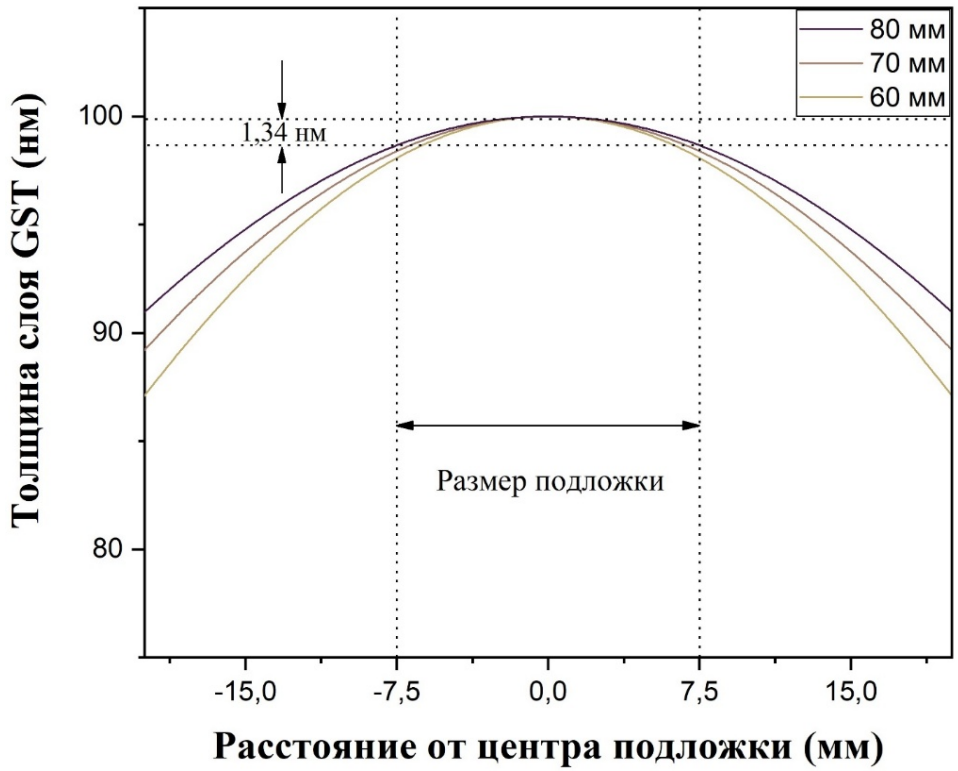


Рисунок 3.8 – Зависимость однородности толщины осаждаемого слоя от расстояния между мишенью и подложкой

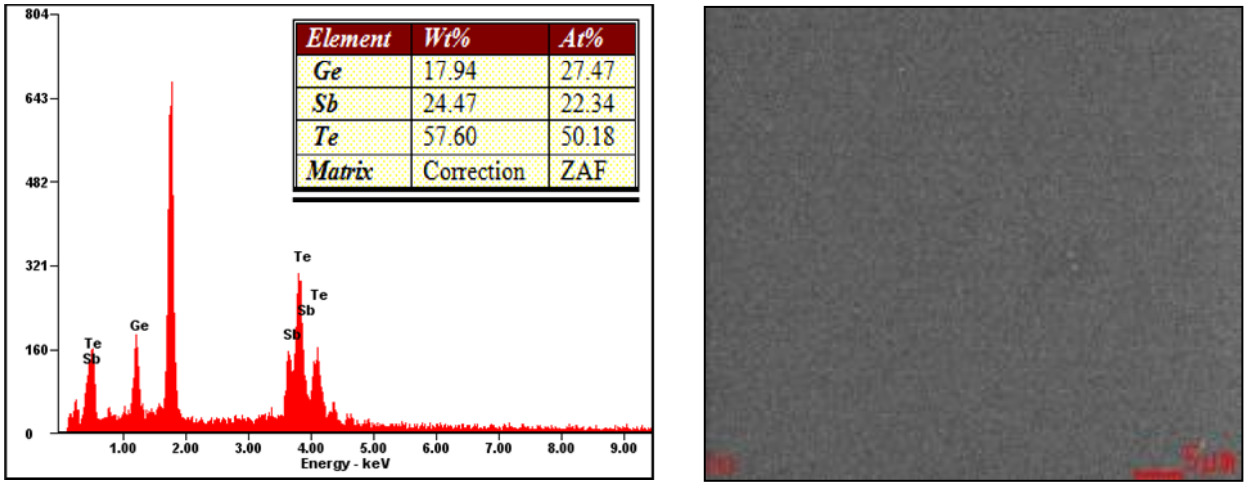
Как отмечалось выше, размеры используемых подложек составляли 1,5 х 1,5 см. Согласно полученным данным, вблизи центра подложки сохраняется высокая степень однородности осаждаемого слоя, при этом абсолютное отклонение по толщине составляло: 1,92 нм для L = 60 мм, 1,62 нм для L = 70 мм и 1,34 нм для L = 80 мм.

В настоящей работе для формирования тонких слоев $Ge_2Sb_2Te_5$, было выбрано расстояние 80 мм между мишенью и подложкой (L), так как оно обеспечивало наибольшую однородность по толщине слоев и более точное соответствие состава стехиометрии $Ge_2Sb_2Te_5$. Это позволило улучшить воспроизводимость и контролировать структурные свойства синтезированного слоя. Дальнейшее увеличение расстояния между мишенью и подложкой приводит к значительному снижению скорости осаждения, что делает его нецелесообразным с технологической точки зрения.

Контроль морфологии и определение толщины тонких функциональных слоев GST проводился с использованием сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) Quanta 3D 200i. Элементный состав слоев исследовался

методом энерго-дисперсионного рентгеновского анализа (ЭДС) с помощью присадки EDAX на комплексе сканирующего электронного микроскопа Quanta 3D 200i. Толщина функциональных слоев определялась методом сканировании скола структур типа c-Si/$Ge_2Sb_2Te_5$ и составляла приблизительно 100 нм.

На рисунке 3.9 продемонстрированы спектры ЭДС, состав и морфология функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$.



а) б)

Рисунок 3.9 – Типичный энерго-дисперсионный спектр характеристического излучения, химический состав (а) и морфология (б) функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$

Максимальное отклонение содержания элементов Ge, Sb, и Te от стехиометрического соотношения $Ge_2Sb_2Te_5$ по данным элементного анализа не превышало 5 ат.%, что свидетельствует о воспроизведении стехиометрического состава слоев с достаточной точностью. На рисунке 3.10 приведены СЭМ изображения скола структур c-Si/$Ge_2Sb_2Te_5$. На приведенной микрофотографии отчетливо наблюдается равномерная однородность толщины функционального слоя, что подтверждает корректность выбора расстояния между подложкой с образцами и мишенью.

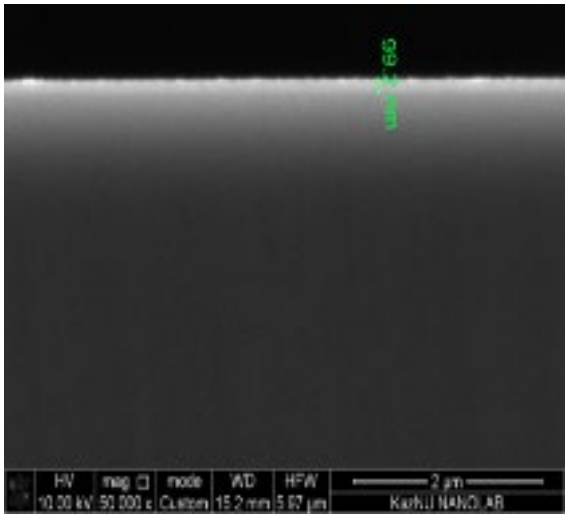


Рисунок 3.10 – СЭМ изображение скола структуры c-Si/$Ge_2Sb_2Te_5$

Таким образом, в результате проведённых исследований были определены и оптимизированы основные параметры процесса синтеза (таблица 3.1), обеспечивающие получение аморфных функциональных слоёв фазопеременного $Ge_2Sb_2Te_5$. Полученные слои демонстрируют стабильную толщину, соответствующую стехиометрию и отсутствие кристаллических включений, что подтверждается комплексом структурных и морфологических методов анализа. Эти параметры являются критически важными для реализации надёжных и воспроизводимых функциональных слоёв в устройствах фазопеременной энергонезависимой памяти (PCM) следующего поколения.

Таблица 3.1 – Параметры процесса синтеза функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ полученных методом ионно-плазменного ВЧ магнетронного распыления.

Параметры	Значение
Тип мишени	монолитная поликристаллическая мишень состава $Ge_2Sb_2Te_5$
Рабочий газ	Аргон (Ar)
Предварительное давление в камере	~$6 \cdot 10^{-3}$ Па
Рабочее давление в камере	~1 Па
Частота ВЧ-генератора	13,56 МГц
Мощность ВЧ-генератора	30 Вт
Температура подложки	<50 °C
Расстояние подложка-мишень	80 мм
Скорость осаждения	0,14±0,01 нм/с
Толщина слоя	~ 100 нм
Время синтеза	12 мин

3.3 Технология получения модифицированных примесью серебра функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$

Для осуществления примесной модификации функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ серебром применялся метод ионно-плазменного высокочастотного магнетронного со-распыления. В качестве исходного материала использовалась комбинированная мишень, сформированная на основе поликристаллического диска $Ge_2Sb_2Te_5$, на поверхности которой были размещены тонкие полоски серебра высокой чистоты (99,99%) [171-173].

Схематическая иллюстрация комбинированной мишени представлена на рисунке 3.11.

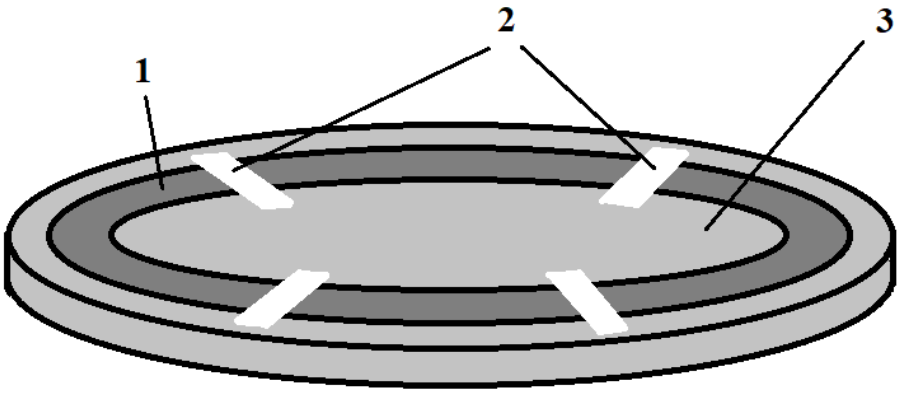


Рисунок 3.11 – Схематическое изображение комбинированной мишени, 1 – зона распыления, 2 – полоски серебра и 3 – поликристаллическая мишень $Ge_2Sb_2Te_5$

Полоски серебра располагались непосредственно в зоне распыления (зона эрозии) мишени. Ширина/длина полос серебра (Ag) составляла ~1,75 мм/11,00 мм. Также очень важно, чтобы в процессе распыления полоски серебра не подвергались плавлению во избежание образования кластеров серебра в слоях.

Скорость осаждения функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ <Ag> отличалась в связи с варьированием количества серебряных полосок на мишени, для достижения заданной концентрации легирующего элемента. Увеличение содержания Ag в комбинированной мишени приводило к возрастанию скорости осаждения. Зависимость скорости осаждения функционального слоя от концентрации серебра представлена на рисунке 3.12.

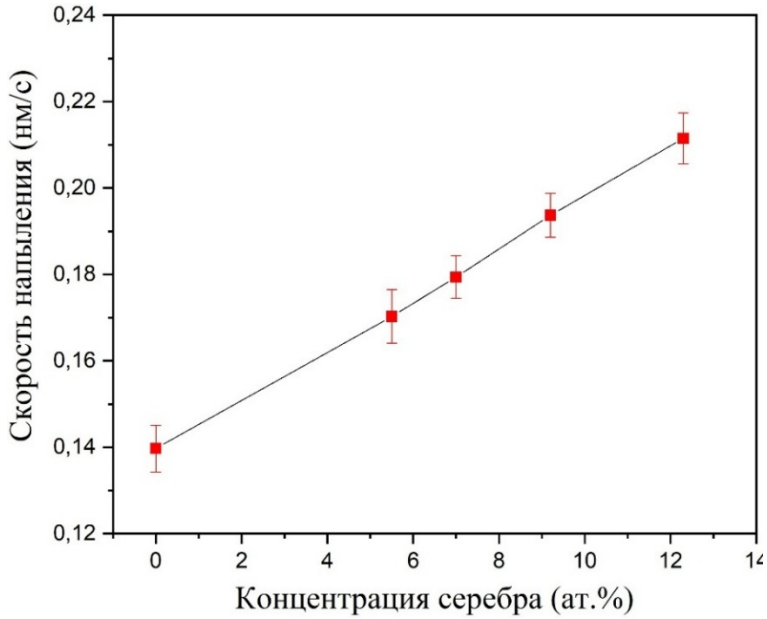


Рисунок 3.12 – Влияние примеси серебра на скорость осаждения модифицированного примесью функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$

Скорость распыления чистого серебра при ионно-плазменном распылении выше, чем у состава $Ge_2Sb_2Te_5$, и для обеспечения одинаковой толщины всех исследуемых слоев (~ 100 нм) время синтеза уменьшалось. Установлено, что скорость осаждения составило 0,17±0,01 нм/с; 0,18±0,01 нм/с; 0,19±0,01 нм/с; 0,21±0,01 нм/с для концентраций 5,5; 7,0; 9,2 и 12,3 ат.% Ag, соответственно.

При отработке технологии получения модифицированных слоев GST контроль их структуры осуществлялся методом рентгеноструктурного анализа. На рисунке 3.13 продемонстрировано влияние примеси серебра на структуру свежеприготовленных модифицированных слоев GST. На рентгенограммах осажденных слоев нет резкого пика. Это подтверждает аморфную природу этих слоев. Однако заметен рост гладкого пика примерно при 2θ = 46,1° соответствующего плоскости (200) относящегося к примеси серебра [143]. Исходя из этого следует, что примесь серебра в концентрации до 12.3 ат.% не приводит к кристаллизации функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$ <Ag>.

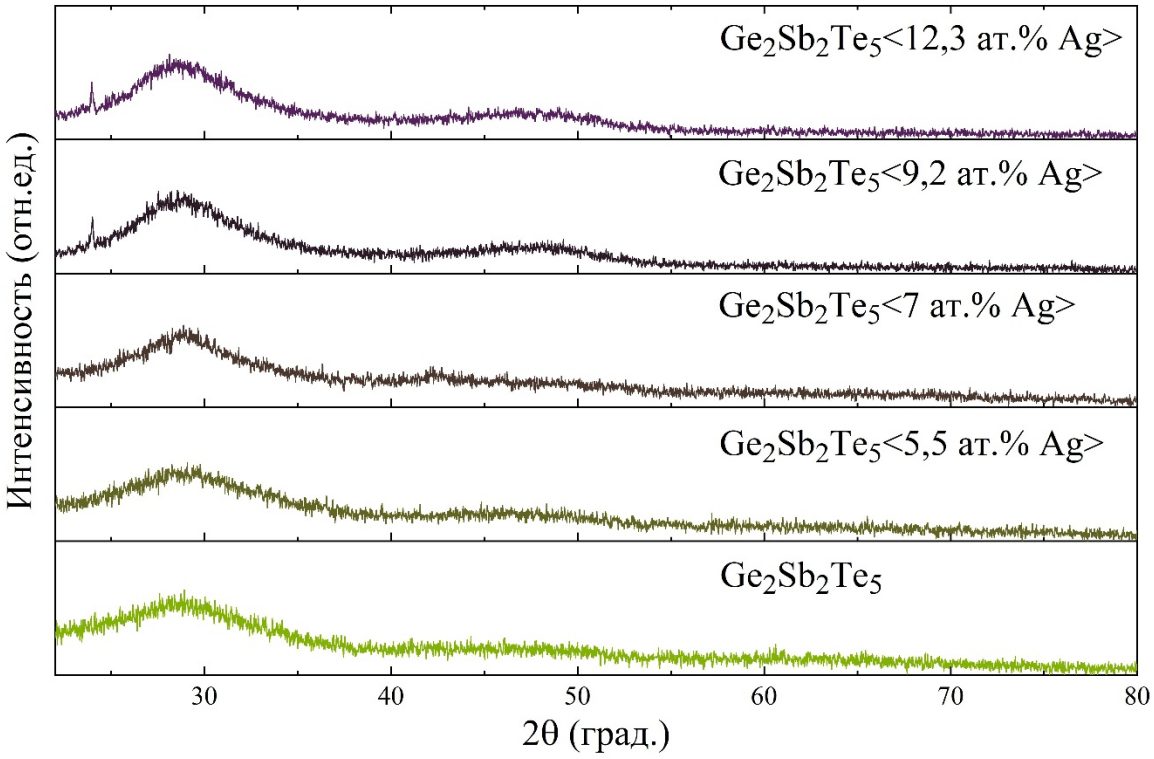
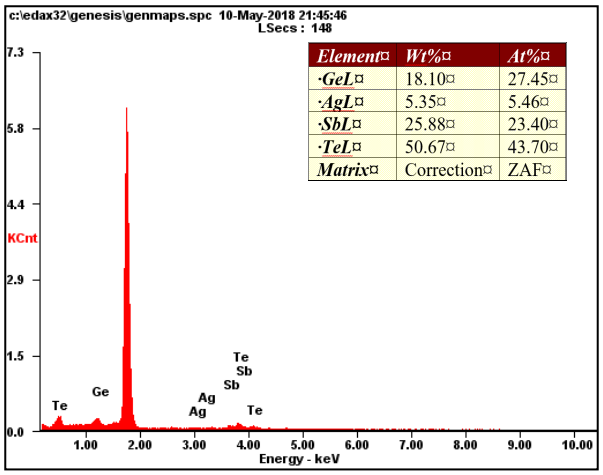
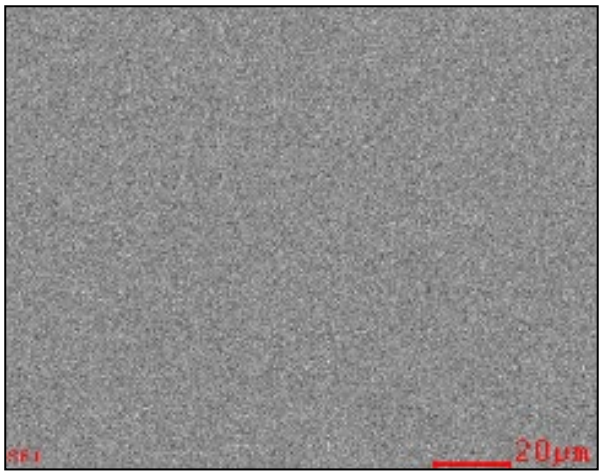


Рисунок 3.13 – Рентгеновские спектры свежеприготовленных модифицированных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ <Ag> с разной концентрацией серебра

На рисунках 3.14–3.21 представлены энергодисперсионные спектры, элементный состав, морфология поверхности и толщина модифицированных функциональных слоёв $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> при различных концентрациях серебра.





а) б)

Рисунок 3.14 –Энерго-дисперсионный спектр характеристического излучения и химический состав (а) и морфология (б) функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<5,5 ат.% Ag>

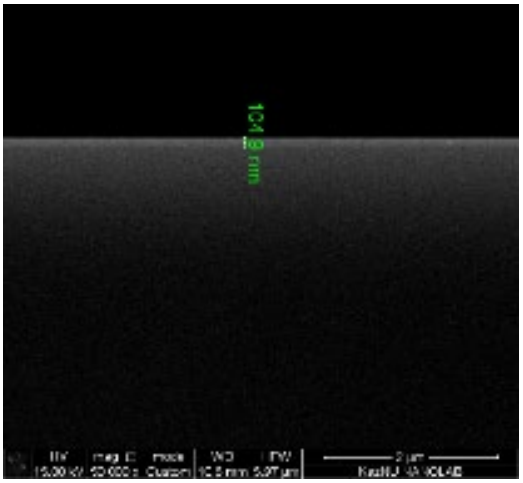
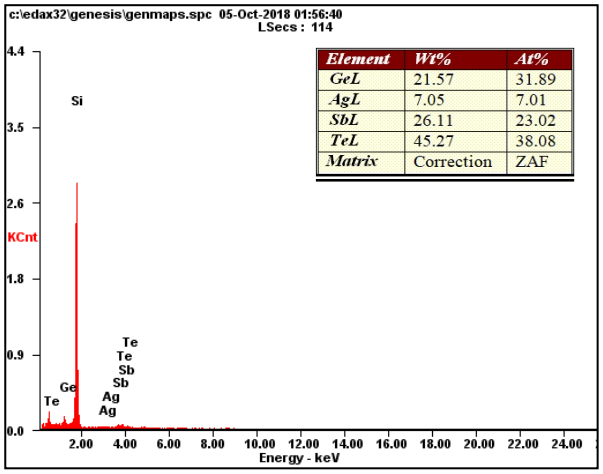
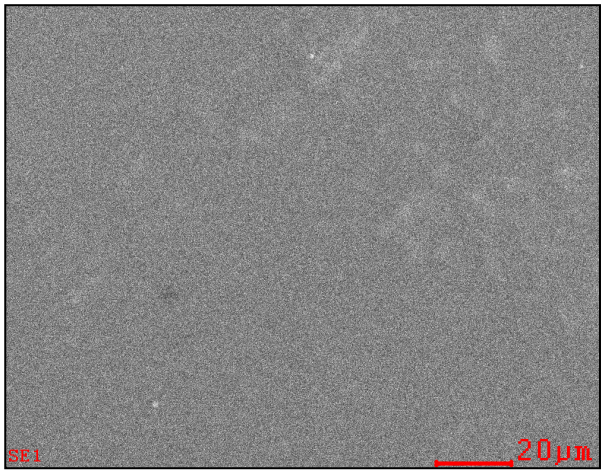


Рисунок 3.15 – СЭМ изображение скола структуры c-Si/$Ge_2Sb_2Te_5$<5,5 ат.% Ag>





а) б)

Рисунок 3.16 – Энерго-дисперсионный спектр характеристического излучения и химический состав (а) и морфология (б) функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<7,0 ат.% Ag>

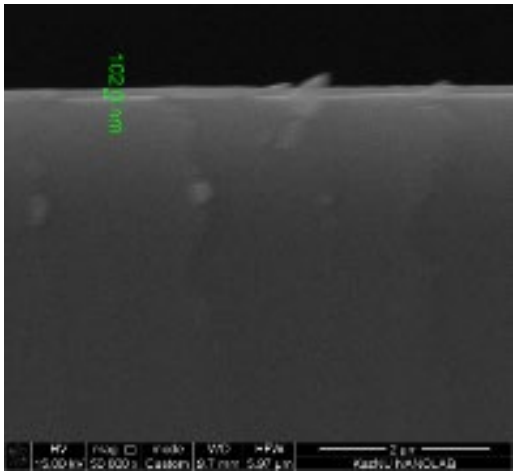
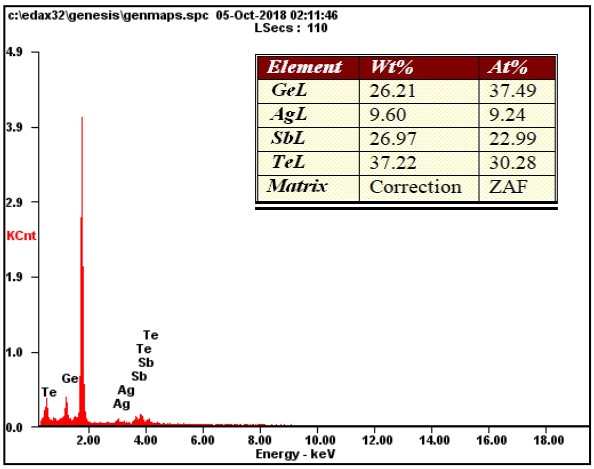
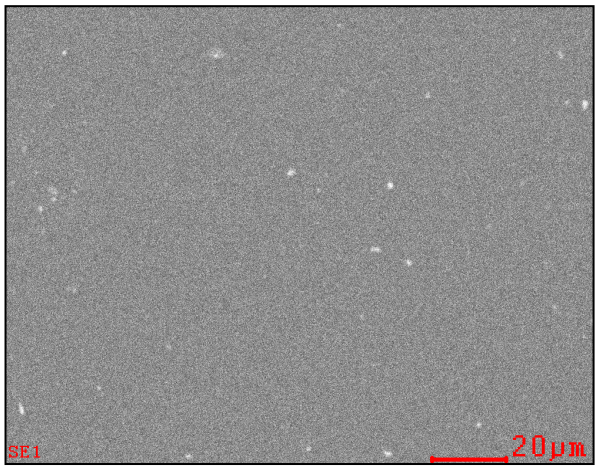


Рисунок 3.17 – СЭМ изображение скола структуры
c-Si/$Ge_2Sb_2Te_5$<7,0 ат.% Ag>



а)



б)

Рисунок 3.18 – Энерго-дисперсионный спектр характеристического излучения и химический состав (а) и морфология (б) функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<9,2 ат.% Ag>

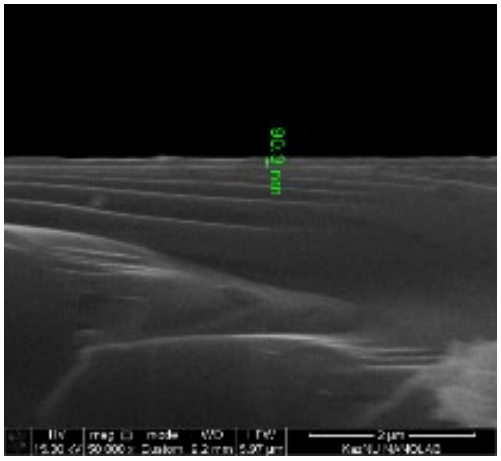
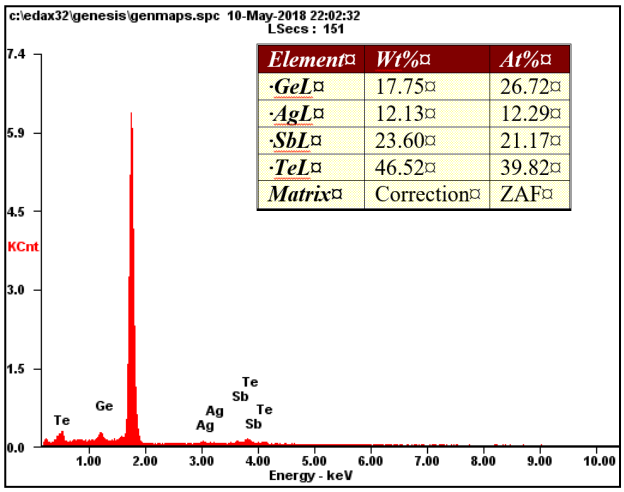
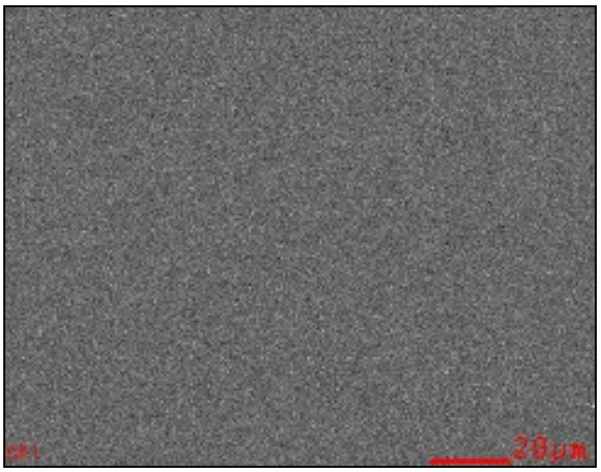


Рисунок 3.19 – СЭМ изображение скола структуры
c-Si/пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<9,2 ат.% Ag>





а) б)

Рисунок 3.20 – Энерго-дисперсионный спектр характеристического излучения и химический состав (а) и морфология (б) функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<12,3 ат.% Ag>

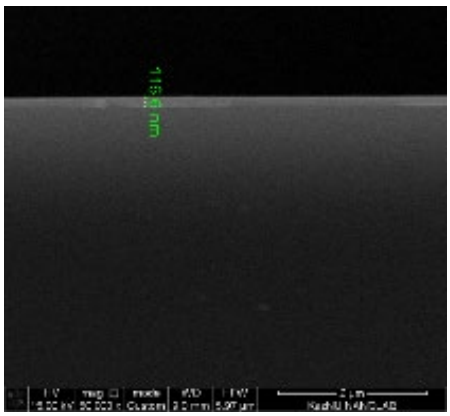


Рисунок 3.21 – СЭМ изображение скола структуры c-Si/пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<12,3 ат.% Ag>

Анализ результатов, полученных с использованием ЭДС и СЭМ показал, что как исходные слои $Ge_2Sb_2Te_5$, так и модифицированные составы $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> не содержат посторонние примеси, обладают сплошной и однородной структурой, а также не характеризуются наличием дефектов микронного масштаба.

Таблица 3.2 – Изменение элементоного состава $Ge_2Sb_2Te_5$ при увеличении концентрации серебра в структуре $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>

Состав (ат.%)	Ge	Sb	Te	Ag
$Ge_2Sb_2Te_5$	27,47	22,34	57,60	0
$Ge_2Sb_2Te_5$<5,5 ат.% Ag>	27,45	25,88	50,67	5,46
$Ge_2Sb_2Te_5$<7,0 ат.% Ag>	31,89	23,02	38,08	7,01
$Ge_2Sb_2Te_5$<9,2 ат.% Ag>	37,49	22,99	30,28	9,24
$Ge_2Sb_2Te_5$<12,3 ат.% Ag>	26,72	21,17	39,82	12,29

С увеличением концентрации серебра (таблица 3.2) наблюдаются отклонения в соотношении основных элементов состава $Ge_2Sb_2Te_5$. Наиболее сильно уменьшается содержание атомов теллура. Количество сурьмы также уменьшается, а содержание германия варьируется в более ограниченных пределах. Это может указывать на частичное замещение теллура серебром в матрице функциональных слоев.

В пользу этого предположения свидетельствует близкие значения атомных радиусов теллура и серебра (таблица 3.3)

Таблица 3.3 – Атомные радиусы элементов системы Ge-Sb-Te и примеси серебра

Элемент	Ge	Sb	Te	Ag
A_r	122 пм	140 пм	143 пм	144 пм

Однако для проверки этого предположения требуется проведения детальных исследований.

Таким образом отработана технология синтеза модифицированных серебром аморфных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ методом ионно-плазменного высокочастотного магнетронного распыления.

3.4 Изучение локальной структуры функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> методом рамановской спектроскопии

Для исследования локальной структуры методом рамановской спектроскопии функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> наносились на подложки из монокристаллического кремния (c-Si). Концентрация примеси серебра в модифицированных слоях достигала 12,3 ат.%.

Рамановские спектры функциональных слоев регистрировались с использованием спектрометра Solver Spectrum 600/600 в режиме отражения при угле 180º. В качестве источника возбуждения применялся He-Ne лазер с длиной волны λ = 633 нм. Мощность лазерного излучения и время экспозиции были минимальными и составляли 17,6 мВт и 30 с, соответственно. Диаметр лазерного пятна на поверхности пленки составлял ~2 мкм. Погрешность измерения положения пиков составляла ±1 $см^{-1}$. Обработка спектров проводилась в программной среде OriginPRO 9.1, где применялось частичное сглаживание методом Савитского–Голея. Для анализа экспериментальных данных спектры разлагались на минимальное количество гауссовых составляющих с достоверностью аппроксимации не ниже 0,97.

На рисунке 3.22 представлены рамановские спектры свежеприготовленных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>. Анализ показывает, что рамановский спектр немодифицированных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ характеризуется выраженным пиком при 155 $см^{-1}$ [144], что указывает на аморфную структуру материала. Считается, что вклад в формирование спектра вносят колебательные моды гетерополярных связей в тетраэдрических комплексах $GeTe_4$ и пирамидальных

$SbTe_3$, а также колебания связей Sb–Sb в кластере $(Te_2)Sb(Te_2)$, где атом сурьмы окружён четырьмя атомами теллура. Дополнительный вклад дают вибрации в структурах типа $(TeSb)Sb–Sb(Te_2)$ и $(Sb_2)Sb–Sb(SbTe_2)$, где один из четырёх атомов теллура замещён атомом сурьмы [174].

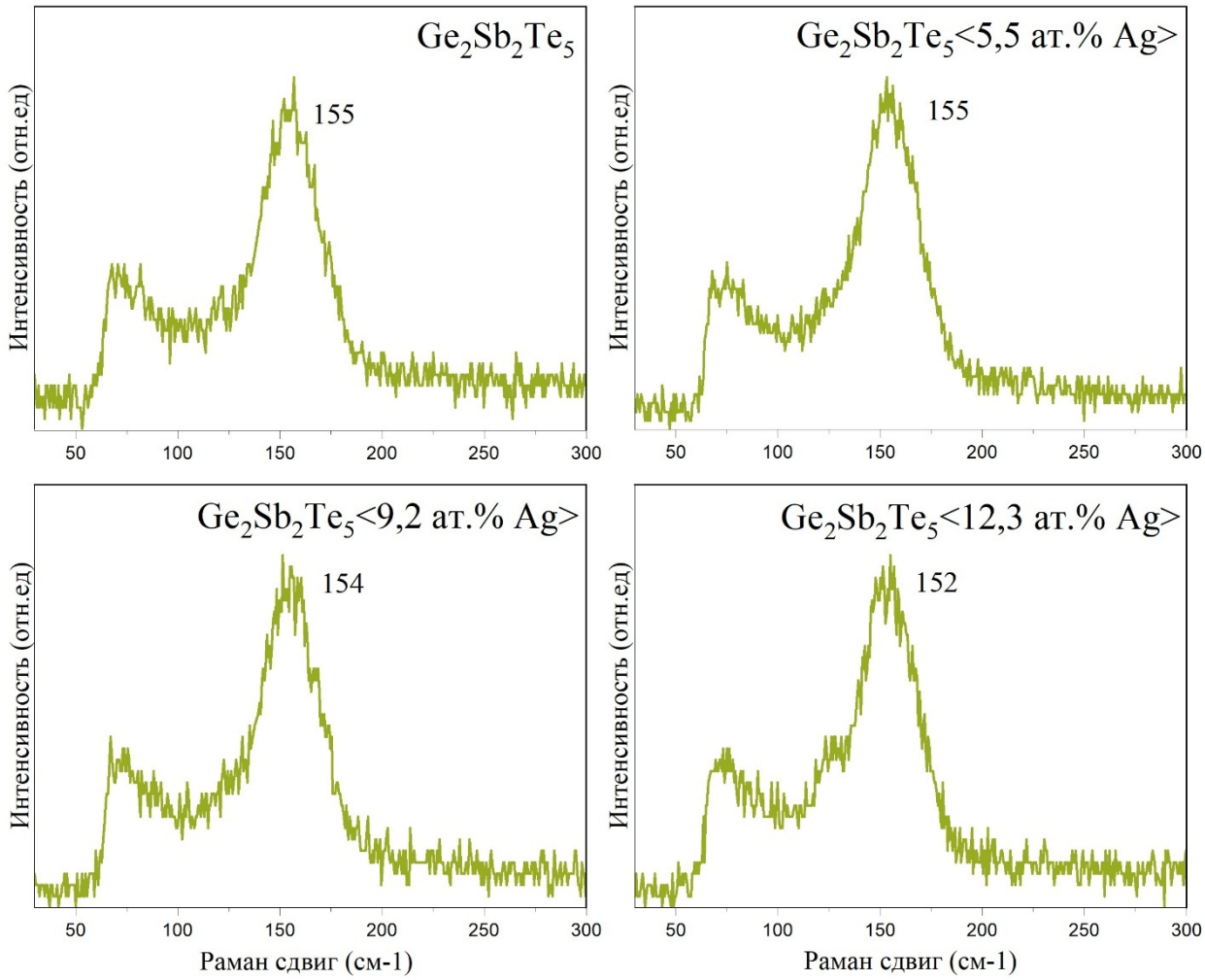


Рисунок 3.22 – Рамановские спектры свежеприготовленных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с разной концентрацией примеси серебра

Модификация слоёв $Ge_2Sb_2Te_5$ примесью серебра не вызывает существенных изменений положения и формы основного пика в рамановских спектрах. Отсутствие сдвигов и деформаций спектральных линий при увеличении концентрации Ag указывает на то, что атомы серебра не образуют прочных химических связей с атомами матрицы GST, сохраняя её исходную структурную конфигурацию.

Спектры всех исследуемых образцов имеют вид, характерный для аморфного состояния, то есть увеличение концентрации примеси серебра не вызывает кристаллизацию матрицы аморфных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$. Следует отметить, что при увеличении мощности лазерного облучения или времени экспозиции при регистрации рамановских спектров наблюдается частичная кристаллизации структуры аморфных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ и

$Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>. Частичная кристаллизация структуры слоев приводит к появлению в рамановских спектрах дополнительных пиков малой интенсивности.

На рисунке 3.23 показаны типичные рамановские спектры функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> в кристаллическом состоянии с разной концентрацией серебра.

Из рисунка видно, что рамановские спектры слоёв $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>, подвергнутых термической кристаллизации посредством отжига (см. раздел 3.2), значительно отличаются от спектров аморфных слоёв. В случае закристаллизованных структур GST наблюдается заметное смещение основного пика в низкоэнергетическую область. Так, для слоёв $Ge_2Sb_2Te_5$без примесей основной пик сдвигается с 155 до 126 $см^{-1}$. Кроме того, в спектрах кристаллизованных образцов появляется дополнительный пик с меньшей интенсивностью в области 140 $см^{-1}$. Такой вид рамановского спектра слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ соответствует поликристаллической гексагональной структуре (*hcp*) [145, 146].

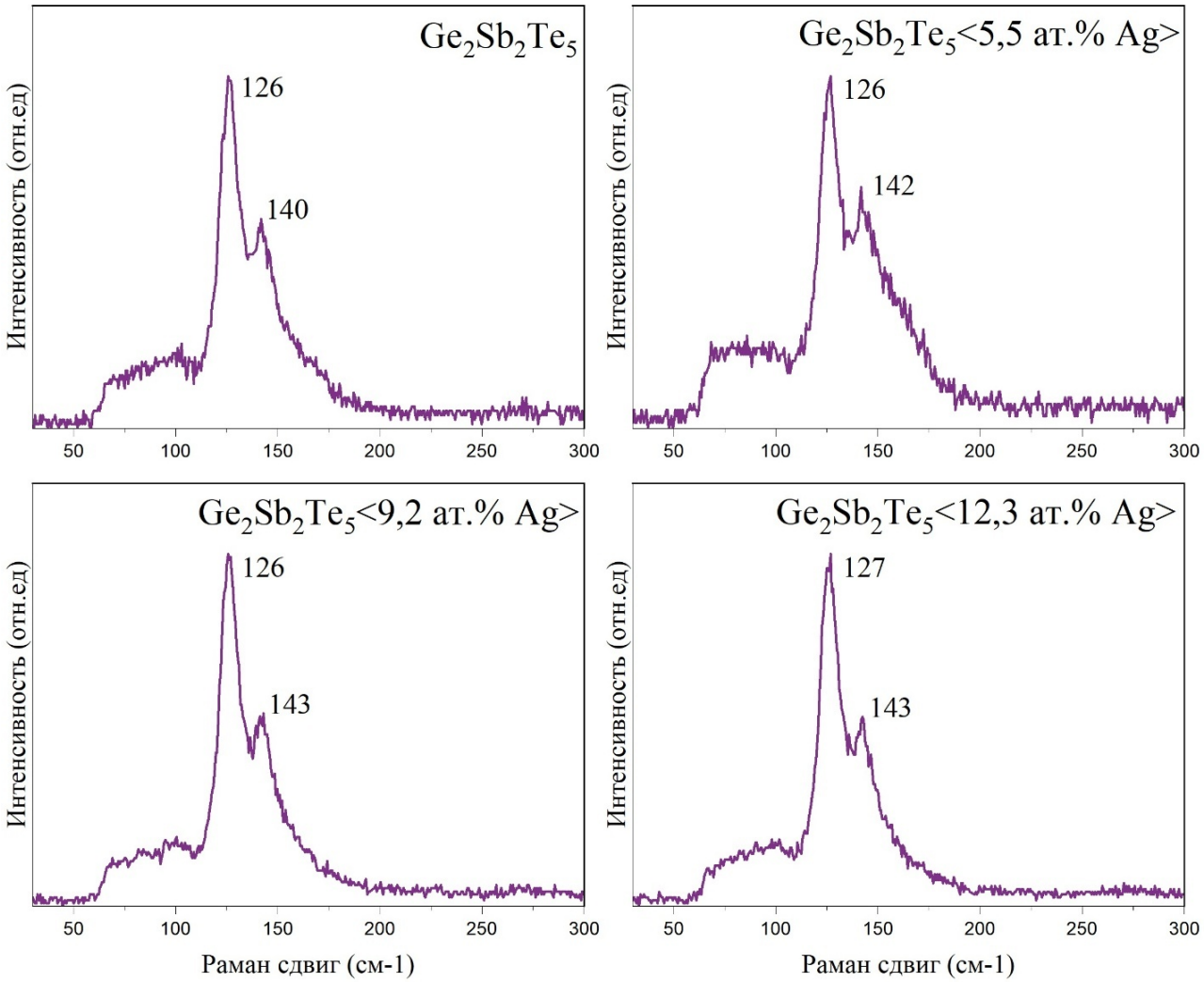


Рисунок 3.23 – Рамановские спектры функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> в кристаллическом состоянии с разной концентрацией примеси серебра

При увеличении концентрации серебра в кристаллических функциональных слоях $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> положение основного пика в рамановских спектрах остаётся практически неизменным.

Анализ спектров кристаллизованных слоёв $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> показывает, что они, как и спектры кристаллических слоёв без серебра, соответствуют поликристаллической гексагональной структуре. Отсутствие дополнительных пиков в спектрах может свидетельствовать о том, что серебро не образует химических соединений с компонентами функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$.

3.5 Особенности кристаллизации аморфных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> при нагревании

Физическим эффектом, определяющим работу фазопеременных материалов в технологии энергонезависимой памяти, является реверсивный фазовый переход «аморфная фаза – кристаллическая фаза». Для детального изучения особенностей кристаллизации аморфных слоев, как правило, регистрируют или температурную зависимость электрической проводимости или изменение поверхностного сопротивления (R_s) с температурой в широком температурном интервале. Такой анализ позволяет с высокой точностью определить не только температуру кристаллизации (T_c), но и выявить температурные интервалы фазовой трансформации, количество фазовых превращений и особенности кинетики трансформации.

Изучение зависимости поверхностного сопротивления от температуры осуществлялось на специальной установке, показанной на рисунке 3.24.

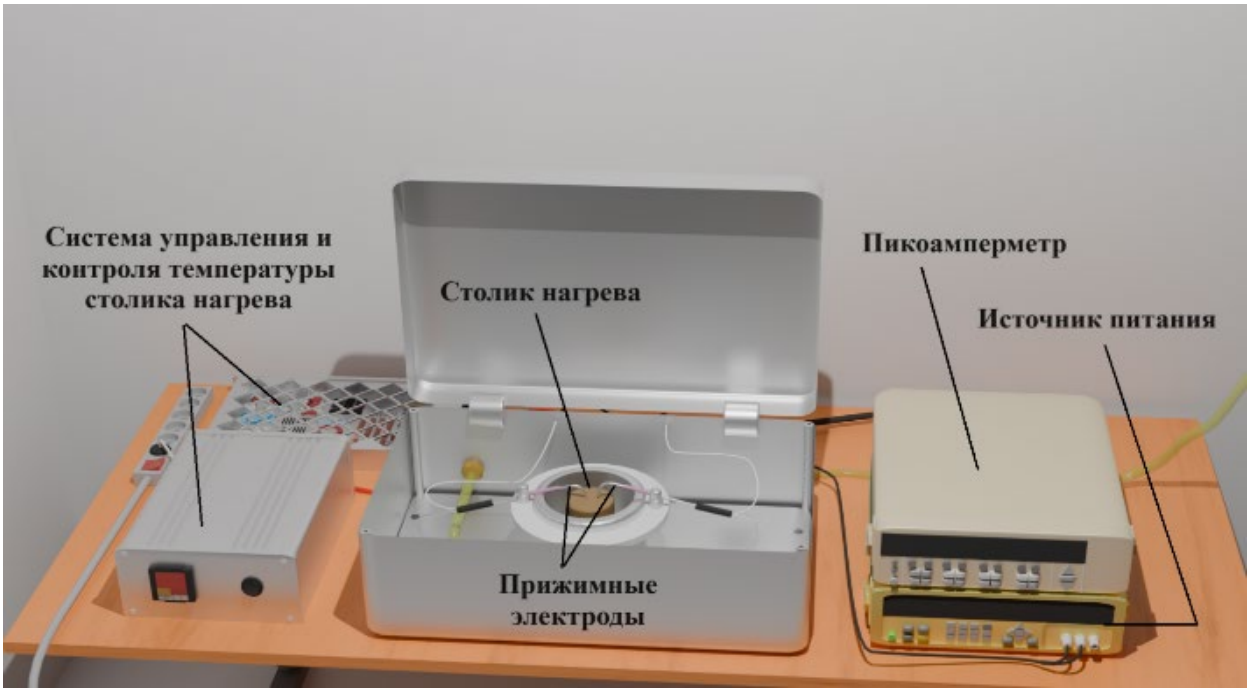


Рисунок 3.24 – Установка для измерения зависимости поверхностного сопротивления R_s функциональных слоев от температуры

Экспериментальная установка предназначена для высокоточного исследования электрических и термических свойств фазопеременных материалов и включает несколько ключевых модулей: блок контроля температуры, нагревательный стол для образца, герметичную измерительную камеру, измерительную систему с функцией автоматической регистрации данных на персональный компьютер, а также систему продувки измерительной камеры инертным газом.

Для предотвращения окислительных процессов в фазопеременных материалах при их нагревании полностью герметичная измерительная камера заполняется инертным газом Ar (99,999%). Параметры температурного режима, включающие скорость нагрева и время выдержки при фиксированной температуре, задаются программируемым контроллером Omron E5CZ. Электрические характеристики функциональных слоев регистрируются с использованием источника постоянного тока Tektronix PWS2326 и пикоамперметра Keithley 6485. В качестве исследуемых образцов используются тонкие функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$ (GST) модифицированные примесью серебра, осажденные на кварцевую подложку. Подключение образца к измерительной системе осуществляется посредством прижимных точечных контактов. Скорость нагрева образцов в процессе измерений составляла 2 град/мин.

На рисунке 3.25 приведены температурные зависимости поверхностного электрического сопротивления функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>.

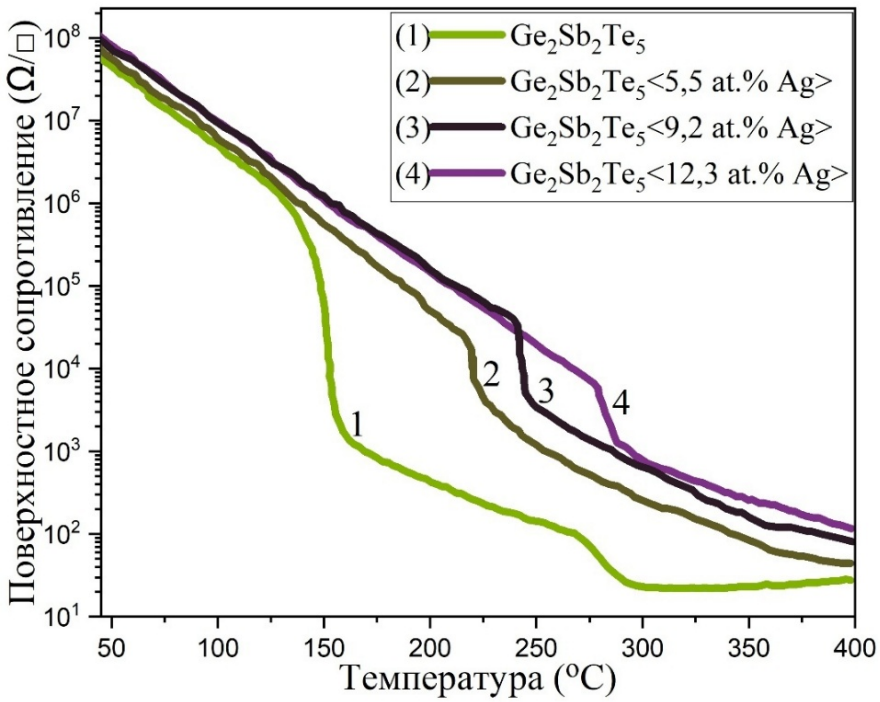


Рисунок 3.25 – Температурные зависимости поверхностного сопротивления функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с разной концентрацией примеси серебра

Как продемонстрировано на рисунке, у аморфного функционального слоя GST без примеси (кривая 1), наблюдается плавное понижение поверхностного сопротивления при увеличении температуры до 150 °C. Медленное понижение происходит из-за отсутствия изменений в расположении атомов. Высокое значение R_s, а именно ~ 52,45 МОм/□, что соответствует удельному сопротивлению ρ = 20,98 Ом·м, обусловлено случайным расположением атомов, характерным для аморфного состояния [164]. При T_c ~ 150 °C наблюдается скачкообразное уменьшение R_s. Данное уменьшение, по-видимому, является фазовой трансформацией структуры GST из аморфного состояния в метастабильное поликристаллическое состояние с кубической структурой (*fcc*) [165, 166], так как атомы GST уже имеют достаточную энергию для перегруппировки. При дальнейшем увеличении температуры наблюдается плавное уменьшение R_s, обусловленное ростом зерен в матрице GST [164]. В области ~272 °C происходит второе скачкообразное уменьшение R_s, что соответствует второй фазовой трансформации. При этом метастабильная (*fcc*) структура функционального слоя трансформируется в термодинамически устойчивое поликристаллическое состояние с гексагональной структурой (*hcp*) [165, 166]. Стоит отметить, что T_c и кинетика трансформации для чистого GST хорошо соответствуют данным, ранее опубликованным в [164-166].

В функциональных слоях GST, модифицированных примесью серебра, при первой фазовой трансформации наблюдается заметное увеличение температуры кристаллизации (рисунок 3.26).

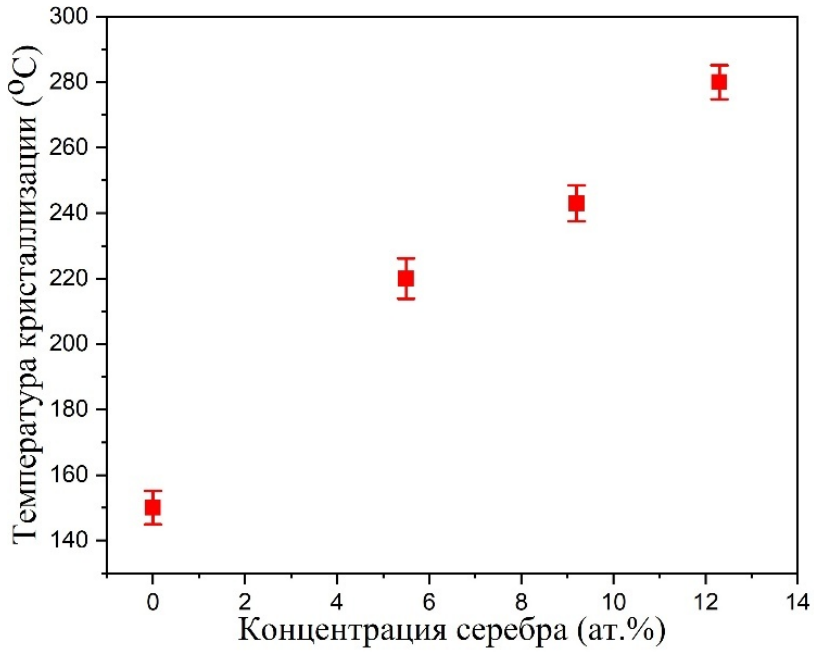


Рисунок 3.26 – Зависимость температуры кристаллизации модифицированных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ от концентрации серебра

На рисунке 3.26 показана концентрационная зависимость температуры кристаллизации слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>. Отметим, что погрешность T_c определялась разбросом этого параметра от образца к образцу и не превышала ± 3 °C.

В таблице 3.4 приведены значения температуры кристаллизации для модифицированных примесью серебра функциональных слоев GST.

Таблица 3.4 – Температура кристаллизации модифицированных примесью серебра функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$

Состав	Температура кристаллизации, T_c, °C
$Ge_2Sb_2Te_5$	150 °C
$Ge_2Sb_2Te_5$<5,5 ат.% Ag>	220 °C
$Ge_2Sb_2Te_5$<9,2 ат.% Ag>	243 °C
$Ge_2Sb_2Te_5$<12,3 ат.% Ag>	280 °C

Таким образом, в ходе изучения температурной зависимости электрической проводимости функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> было установлено, что температура фазового перехода у свежеприготовленных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$, составляет ~150°C. Введение примеси серебра в структуру $Ge_2Sb_2Te_5$ приводит к существенному увеличению температуры кристаллизации и для $Ge_2Sb_2Te_5$<12,3 ат.% Ag> составляет 280°C.

Полученные результаты показывают, что введение Ag позволяет управлять температурой кристаллизации модифицированных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ в широком температурном интервале, что открывает перспективы для создания устройств фазопеременной памяти с улучшенной термостабильностью.

Выводы по разделу

1. Отработана и оптимизирована технология получения модифицированных аморфных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> методом ионно-плазменного высокочастотного магнетронного распыления с использованием комбинированной мишени, поликристаллический GST–серебро. Концентрация серебра в слоях достигала 12,3 ат.%. Толщина составляла 100 нм.

2. Методами ЭДС и СЭМ установлено, что аморфные функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> обладают высокой степенью однородности, не содержат посторонних примесей и не имеют дефектов микронного размера. При этом даже при содержании Ag до 12,3 ат.% получаемые функциональные слои сохраняют аморфную структуру.

3. Методом рамановской спектроскопии установлено, что введение серебра практически не влияет на спектр аморфных и кристаллических слоев $Ge_2Sb_2Te_5$. Это свидетельствует об отсутствии взаимодействия примеси Ar с матрицей GST.

4. Исследовано влияние примеси Ag на температуру кристаллизации слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> путем изучения температурной зависимости их поверхностного сопротивления. Установлено, что температура кристаллизации T_c немодифицированных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$, полученных методом ионно-плазменного ВЧ магнетронного со-распыления, составляет ~150 °C. Введение примеси серебра в структуру $Ge_2Sb_2Te_5$ приводит к увеличению T_c, и для слоев с Ag 12,3 ат.% составляет 280°C.

4. ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ПРИМЕСИ СЕРЕБРА НА ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ ЗАПИСИ ИНФОРМАЦИИ

В данном разделе диссертационной работы для выяснения особенностей оптической записи информации фазопеременных функциональных слоях $Ge_2Sb_2Te_5$ исследовалось влияние примеси серебра на оптический контраст функциональных слоев и кинетику трансформации структуры при лазерном облучении. Для определения параметров электрической записи информации исследовалось влияние примеси Ag на ВАХ ячеек памяти на основе функциональных слоев.

4.1 Оптический контраст у модифицированных примесью серебра функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$

Различие в коэффициентах отражения между аморфным и кристаллическим состояниями у фазопеременного материала определяет величину оптического контраста, который, в свою очередь, является важным параметром, влияющим на эффективность считывания записанной информации в устройствах оптической энергонезависимой памяти.

Высокое значение оптического контраста функциональных слоев GST способствует минимизации ошибок при детектировании состояний в функциональных слоях памяти. Кроме того, высокий оптический контраст способствует реализации многоуровневой записи информации.

Для определения влияния примеси серебра на оптический контраст функциональных слоев GST были исследованы спектральные зависимости коэффициента отражения $R = f(\lambda)$ функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> в аморфном и кристаллическом состояниях. Измерения проводились в диапазоне длин волн от 240 до 850 нм при комнатной температуре с помощью спектрофотометра Shimadzu UV2000. Максимальная погрешность при определении коэффициента отражения составляла ±1%. Термический отжиг функциональных слоев проводился при температуре 400 °С в атмосфере аргона в течение 1 часа. Это обеспечивало реализацию термодинамически стабильного кристаллического состояния в функциональных слоях с гексагональной структурой *hcp*.

На рисунке 4.1 приведены спектральные зависимости коэффициента отражения аморфных функциональных слове $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> при различных концентрациях серебра.

Из анализа полученных данных следует, что с увеличением концентрации серебра коэффициент отражения слоев существенно возрастает в широком спектральном диапазоне от ближней УФ-области до ближней ИК-области. Максимальное значение отражательной способности достигается при концентрации серебра 12,3 ат. %. Однако в интервале длин волн от 550 нм до 680 нм функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag 9,2 ат. %> характеризуются более высоким значением коэффициента отражения по сравнению с $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag 12,3 ат.%>.

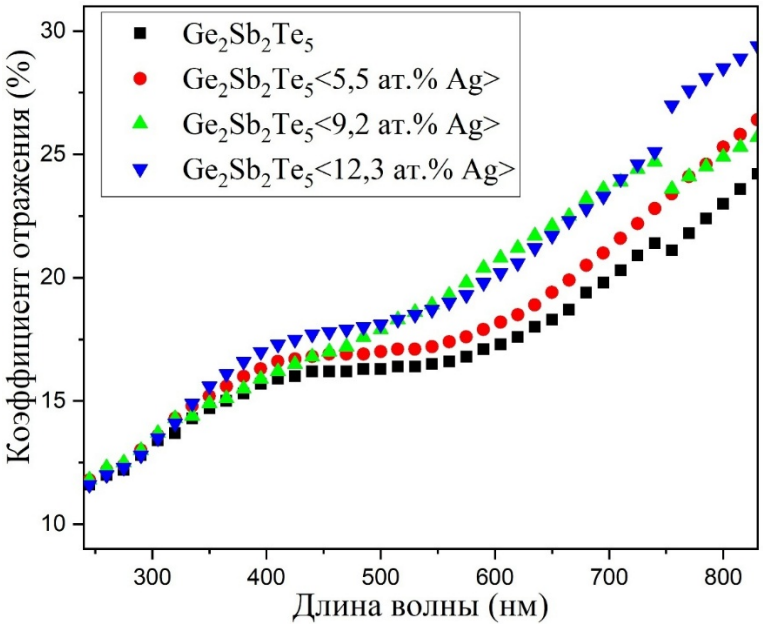


Рисунок 4.1 – Спектральные зависимости коэффициентов отражения функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$в аморфном состоянии с разной концентрацией примеси серебра

Спектральные зависимости коэффициентов отражения кристаллических функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> приведены на рисунке 4.2. Аналогично аморфным слоям, в кристаллическом состоянии увеличение концентрации серебра приводит к значительному росту коэффициента отражения во всем исследуемом спектральном диапазоне.

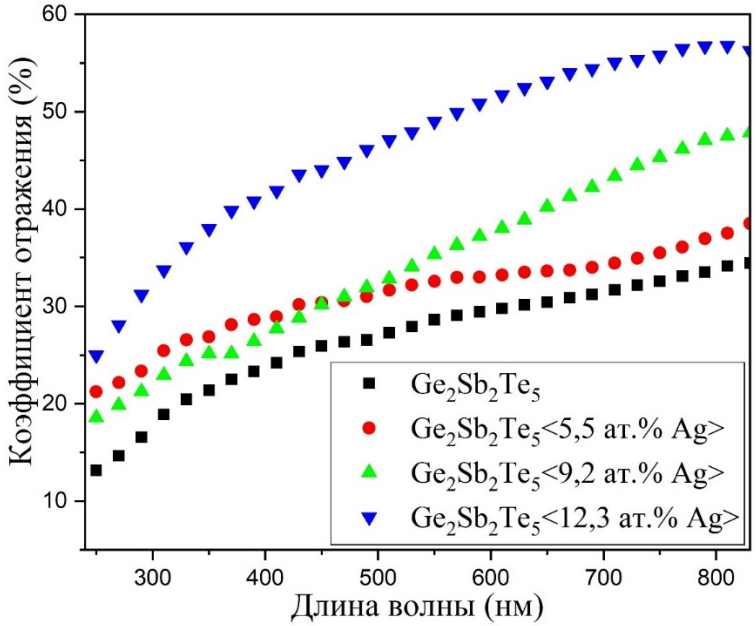


Рисунок 4.2 – Спектральные зависимости коэффициентов отражения функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ в кристаллическом состоянии с разной концентрацией примеси серебра

Наибольшее повышение отражательной способности наблюдается у слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag 12,3 ат.%>. При длинах волн выше 460 нм функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag 9,2 ат.%> демонстрируют более высокие значения коэффициента отражения по сравнению с $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag 5,5 ат.%>, тогда как в области длин волн менее 460 нм коэффициент отражения $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag 5,5 ат.%> превышает значения, соответствующие концентрации Ag 9,2 ат.%. При этом чистый $Ge_2Sb_2Te_5$ обладает наименьшей отражательной способностью в рассматриваемом спектральном диапазоне.

Оптический контраст (*OC*) фазопеременного материала определяется соотношением:

$$OC = \frac{R_c - R_a}{R_c},$$

где R_c и R_a – коэффициенты отражения материала в кристаллическом и аморфном состояниях, соответственно.

На рисунке 4.3 представлены спектральные зависимости оптического контраста функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>. Все модифицированные слои характеризуются высокими значениями оптического контраста в видимой области спектра по сравнению со слоями $Ge_2Sb_2Te_5$. При этом наблюдается отчётливая тенденция роста оптического контраста с увеличением концентрации Ag. Наибольшие значения контраста имеют слои с содержанием серебра 12,3 ат.%, что подтверждает обоснованность введения примеси серебра в GST для улучшения параметров оптической записи информации.

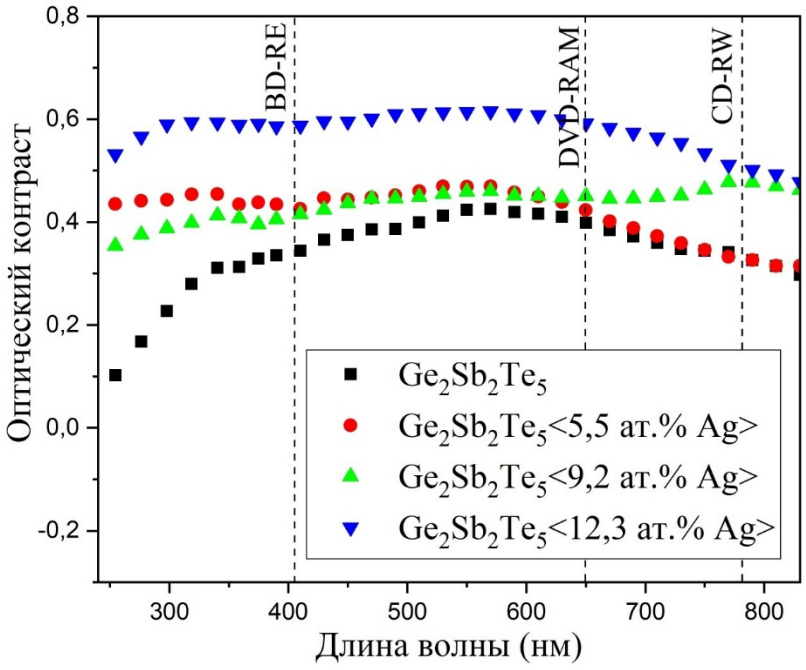


Рисунок 4.3 – Спектральные зависимости оптического контраста функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ с разной концентрацией примеси серебра

При сравнении слоев с разными концентрациями Ag установлено, что функциональные слои с содержанием 9,2 ат.% Ag имеют меньший оптический

контраст в диапазоне от 300 нм до 500 нм по сравнению со слоями с концентрацией 5,5 ат.%, однако в длинноволновой области спектра ($\lambda > 650$ нм) у этих слоев происходит возрастание контраста, достигающее максимума при 780 нм. При длине волны 650 нм различия между оптическим контрастом для составов с концентрациями 5,5 и 9,2 ат.% Ag, а также для чистого GST, минимальны.

В таблице 4.1 представлены значения оптического контраста функциональных слоёв $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> для длин волн лазеров, используемых в промышленных оптических технологиях записи информации: 405 нм (Blu-ray Disc), 650 нм (DVD) и 780 нм (CD). Данные получены на основе спектральной зависимости оптического контраста, представленной на рисунке 4.3.

Таблица 4.1 – Оптический контраст слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> на длинах волн соответствующих длинам волн промышленных лазеров

Длина волны, нм	405	650	780
$Ge_2Sb_2Te_5$	0,34	0,40	0,33
$Ge_2Sb_2Te_5$<Ag 5,5 ат.% >	0,42	0,42	0,33
$Ge_2Sb_2Te_5$<Ag 9,2 ат.% >	0,41	0,45	0,48
$Ge_2Sb_2Te_5$<Ag 12,3 ат.%>	0,58	0,59	0,51

Анализ оптического контраста у функциональных слоев при длинах волн (405, 650 и 780 нм) выявил чёткую зависимость оптического контраста от концентрации примеси серебра. Так, чистый $Ge_2Sb_2Te_5$ имеет наименьшие значения контраста при всех длинах волн по сравнению с модифицированными слоями $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>. Введение 5,5 ат.% Ag обеспечивает умеренное увеличение, особенно выраженное при 405 нм, тогда как при 9,2 ат.% наибольший прирост наблюдается при 780 нм (увеличение на 27 % по сравнению с чистым GST).

Максимальные значения оптического контраста имеют функциональные слои с концентрацией Ag равной 12,3 ат.%: 0,58 при 405 нм; 0,59 при 650 нм и 0,51 при 780 нм. Полученные результаты указывают на то, что введение примеси серебра эффективно повышает оптический контраст в широком спектральном диапазоне, при этом наибольший эффект достигается при 12,3 ат.% Ag. От этого следует высокая перспективность данного состава для применения в устройствах оптической энергонезависимой памяти следующего поколения на основе фазопеременных материалов.

На рисунке 4.4 представлены оптические контрасты исследуемых функциональных слоев в сравнении с данными, имеющимися в литературе.

В работе [167] сообщается об оптическом контрасте многокомпонентного состава $Sn_{14}Ge_9Sb_{24}Te_{53}$, кристаллизованного с помощью ультрафиолетового лазерного облучения с плотностью энергии 60 мДж/см². Согласно приведённым данным, значения контраста составили 43,94 % при длине волны 405 нм, 47,48 % при 650 нм и 49,83 % при 780 нм. В [168], оптический контраст чистых плёнок $Ge_2Sb_2Te_5$, полученных методом термического испарения в вакууме, достигал

23,21 % на 405 нм, 24,93 % на 650 нм и 24,52 % на 780 нм. В работе [169] для состава $Ge_{1.1}Sb_2Te_5Sn_{0.9}$, синтезированного также методом термического испарения в вакууме, зарегистрированы значения оптического контраста 25,96 % на 405 нм, 27,29 % на 650 нм и 27,90 % на 780 нм.

Результаты данного исследования превышают значения, полученные для чистого GST и Sn-легированных составов [168, 169], и сопоставимы с результатами, достигнутыми при интенсивном лазерном воздействии [167]. При этом значения, полученные для 405 нм и 650 нм, даже превосходят результаты, представленные в работе [167].

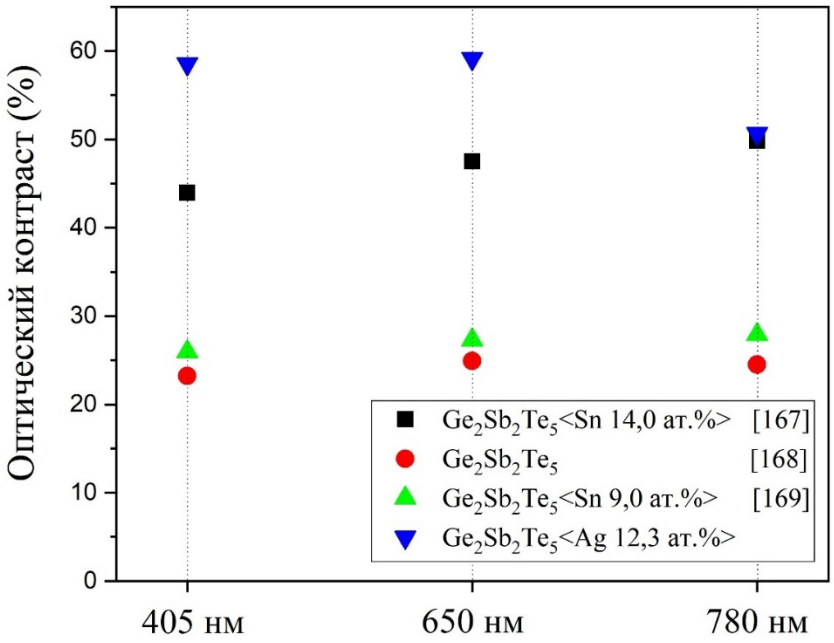


Рисунок 4.4 – Сравнительный анализ оптического контраста функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag 12,3 ат.%> и *OC* по данным [167-169]

Исследование коэффициента оптического отражения функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> выявило четкую зависимость отражательных свойств материала от концентрации серебра. Установлено, что введение серебра приводит к значительному увеличению отражательной способности во всем исследуемом спектре как в аморфном, так и в кристаллическом состоянии, с максимальным значением отражения при 12,3 ат.% Ag. Анализ спектральных зависимостей показал, что введение серебра способствует значительному повышению оптического контраста исследуемых функциональных слоев.

Таким образом, модифицированные функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> обладают повышенным оптическим контрастом, что является весьма важным для создания энергонезависимых носителей оптической информации следующего поколения.

4.2 Кинетика трансформации структуры модифицированных примесью серебра функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ при лазерном облучении

При оптической записи информации лазерным облучением необходимо учитывать эффективную глубину проникновения лазерного излучения в функциональные слои и кинетику трансформации структуры этих слоев при варьировании длительности и мощности лазерного облучения.

4.2.1 Глубина проникновения света в модифицированные примесью серебра функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$

Эффективная глубина проникновения света в функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> является критически важным параметром устройств для оптической записи информации. Контроль над эффективной глубиной необходимо для предотвращения нежелательного проникновения лазерного излучения через функциональный слой GST. Оптимизация и управление глубиной проникновения света в фазопеременные материалы открывает возможность для реализации многоуровневой записи информации, что увеличивает плотность записи.

Для оценки глубины проникновения света необходимо определить спектральную зависимость коэффициента оптического поглощения *α(hv)*. Коэффициент поглощения света в материале определяется с помощью следующего соотношения:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{d}\ln\left[\frac{T(\lambda)}{(1-R(\lambda))^2}\right]$$

где *T(λ)* – коэффициент оптического пропускания, *R(λ)* – коэффициент оптического отражения, *d* – толщина слоя.

Регистрация спектральных коэффициентов пропускания *T(λ)* и отражения *R(λ)* функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с толщиной 100 нм, нанесенных на стеклянные подложки, проводилась с использованием спектрофотометра Shimadzu UV2000 [176]. Максимальная погрешность в регистрации *T(λ)* и *R(λ)* не превышала ±1% и определялась разбросом параметров от образца к образцу.

На рисунке 4.5 приведена спектральная зависимость коэффициента пропускания аморфных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с разной концентрацией Ag.

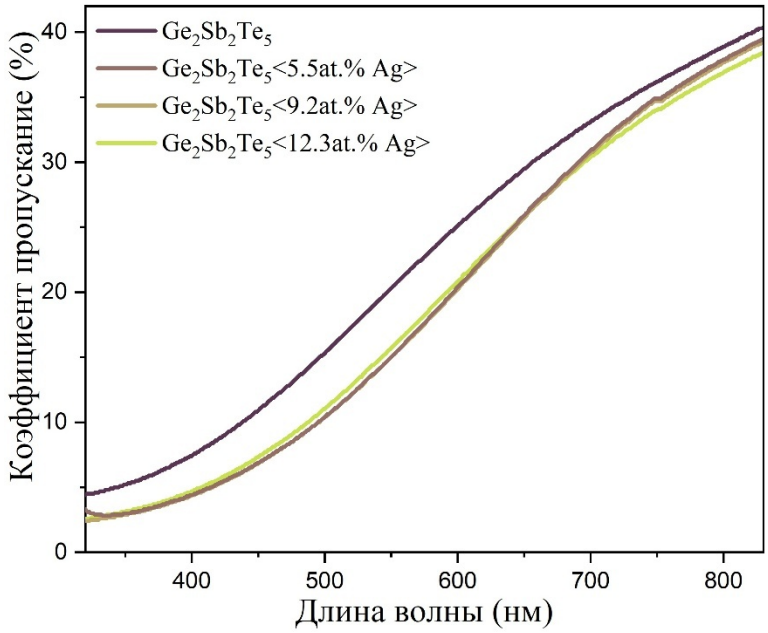
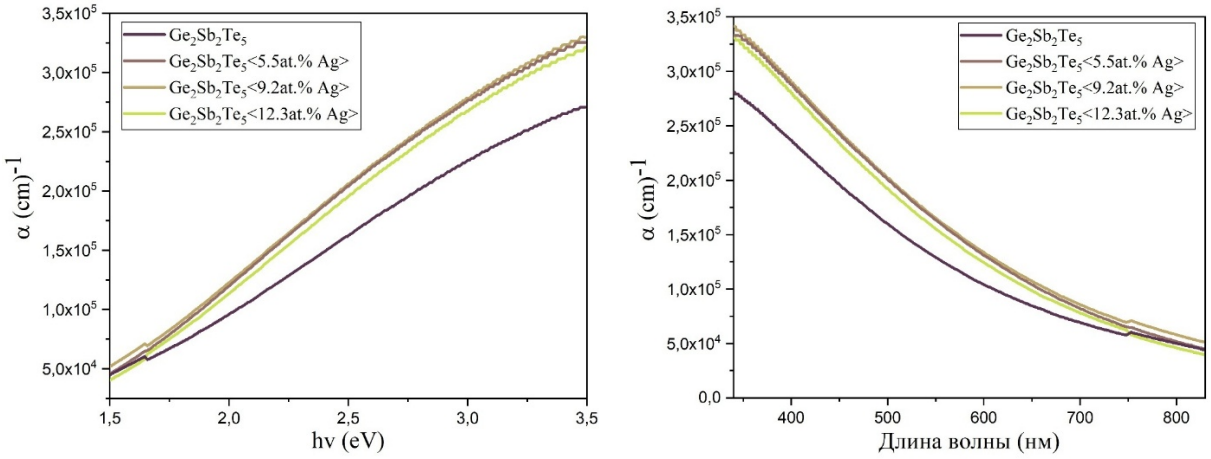


Рисунок 4.5 – Спектральная зависимость коэффициента пропускания функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> в аморфном состоянии с разной концентрацией примеси серебра

На рисунке 4.6 показано изменение коэффициента поглощения в аморфных модифицированных функциональных слоях GST с энергией фотонов (а) и длины волны (б). Можно видеть, что введение Ag увеличивает коэффициент поглощения слоев в исследуемом спектральном интервале, соответвстующем области фундаментального поглощения, и тем значительнее чем больше энергия кванта и при этом слабо зависит от концентрации введенной примеси. Такое увеличение коэффициента поглощения может быть связано с ростом плотности электронных состояний на границах разрешенных зон.



а б

Рисунок 4.6 – Спектральная зависимость коэффициента поглощения для аморфных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с разной концентрацией примеси серебра при фиксированной толщине 100 нм

Эффективная глубина проникновения света в слой материала определяется соотношением $\delta = \frac{1}{2\alpha}$ [170]. На рисунке 4.7 приведена спектральная зависимость глубины проникновения света в аморфные функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>.

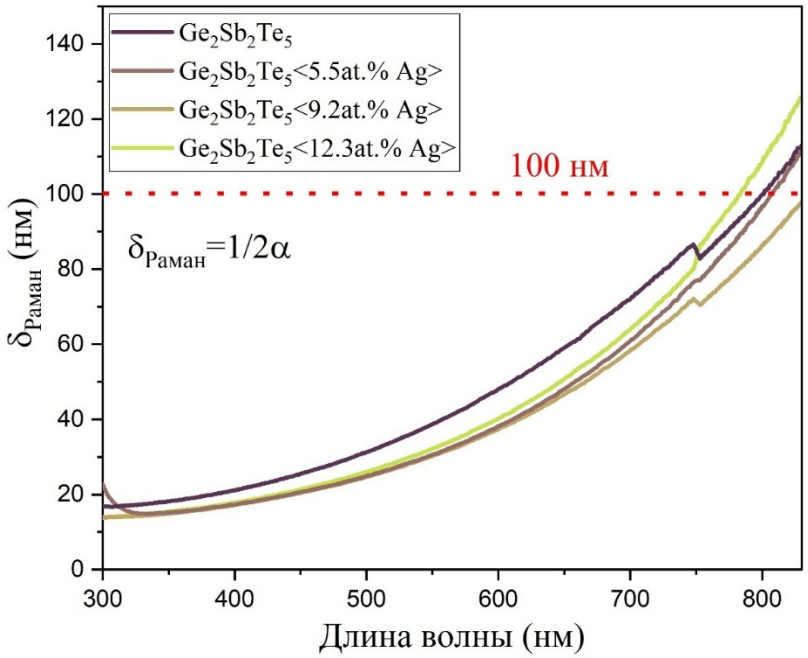


Рисунок 4.7 – Спектральная зависимость глубины проникновения света в аморфные функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с разной концентрацией примеси серебра при фиксированной толщине 100 нм

Из рисунка 4.7 следует, что с ростом длины волны эффективная глубина проникновения света растет как для чистого $Ge_2Sb_2Te_5$, так и для модифицированных серебром слоев. Однако модифицирование приводит к уменьшению эффективной глубины проникновения излучения. Так, при длине волны 633 нм эффективная глубина проникновения составляет ~ 62 нм для чистого состава и менее 50 нм для состава с содержанием серебра 12,3 ат.%. От сюда следует, что отражением излучения от подложки можно пренебречь, по скольку толщина слоя составляет 100 нм.

4.2.2 Структурная трансформация модифицированных примесью серебра функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ под воздействием лазерного облучения

Исследована кинетика структурной трансформации функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> под воздействием лазерного облучения.

Структурные изменения, индуцированные лазерным облучением, анализировались in situ посредством Рамановской спектроскопии, что позволило детально изучить особенности фазовых переходов в реальном времени. Исследования проводились на аморфных функциональных слоях $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> толщиной ~100 нм, осаждённых на стеклянные подложки, с применением спектрометра *SolverSpectrum 600/600* в режиме отражения под углом 180°. В

качестве источника возбуждения применялся He-Ne лазер с длиной волны λ = 633 нм, при этом диаметр облучаемой области составлял ~2 мкм [176-178].

Лазерное воздействие осуществлялось в режимах двух мощностей при 0,81 и 1,60 мВт, длительность экспозиции варьировалась от 30 с до 10 мин. При таких условиях максимальная энергия облучения достигала ~0,5 и ~1,0 Дж, соответственно, это обеспечивало сохранение исходного аморфного состояния функциональных слоёв. Как было продемонстрировано в предыдущем разделе, эффективная глубина проникновения лазерного излучения в функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> при использовании красного лазера оказалась значительно меньше толщины слоя в 100 нм. От сюда следует, что лазерное излучение остается строго локализованным в пределах функционального слоя.

Исследование *in situ* позволяет не только детально изучить процессы фазового перехода в функциональных слоях $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> при их трансформации, но и оптимизировать параметры лазерного воздействия для управления структурным состоянием материала и повышением эффективности оптической записи.

Было установлено, что процесс кристаллизации сопровождается существенным увеличением интенсивности рамановского рассеяния [147,148]. Для сравнительного анализа спектральных зависимостей была проведена их нормализация (нормировка).

На рисунке 4.8 представлены нормализованные спектры комбинационного рассеяния света для функциональных слоёв $Ge_2Sb_2Te_5$, полученные при фиксированной мощности лазерного излучения (0,81 мВт) и разной длительности воздействия (от 30 с до 10 мин). Как следует из представленных данных, спектры функциональных слоёв $Ge_2Sb_2Te_5$ при времени облучения 30 с характеризуются широкой бесструктурной полосой с максимумом в диапазоне 152–155 $см^{-1}$. Такой вид спектров является характерным для аморфной структуры [149]. Пик с максимумом при 154 $см^{-1}$, согласно данным [150,151], обусловлен колебаниями связей Sb–Sb в комплексе $(Te_2)Sb(Te_2)$, где атомы Sb связаны с четырьмя атомами Te. Плечо при 125 $см^{-1}$ связано с колебаниями гетерополярных связей Ge-Te в тетраэдрическом образовании типа $GeTe_4$ и пирамидальном образовании $SbTe_3$ [152].

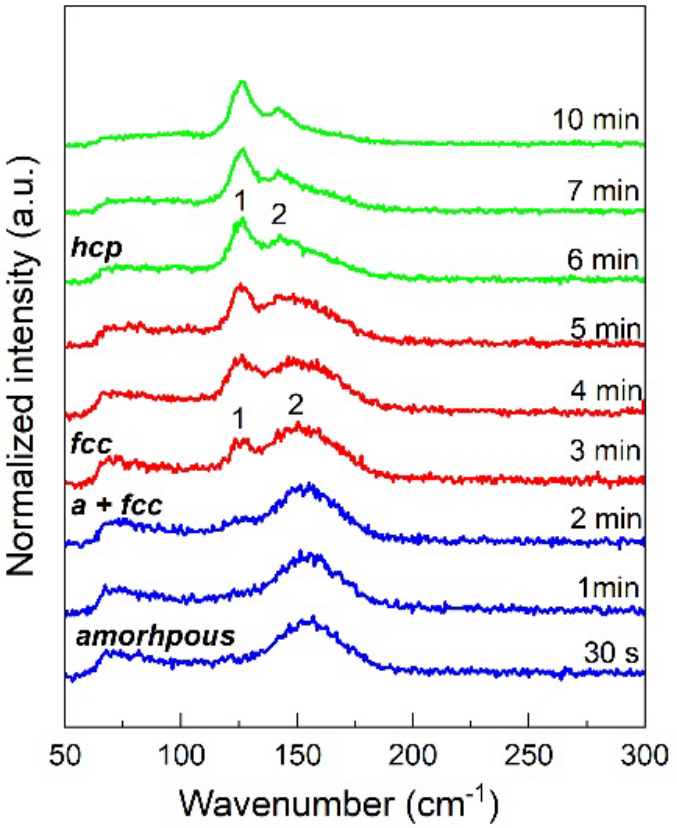


Рисунок 4.8 – Кинетика изменения структуры функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ при разной длительности лазерного облучения при мощности 0,81 мВт

При дальнейшем увеличении длительности лазерного воздействия (больше двух минут) наблюдается трансформация спектров комбинационного рассеяния в функциональных слоях GST, свидетельствующая о двухэтапной фазовой трансформации. Первый этап заключается в переходе фазопеременного материала из аморфного состояния в метастабильное кристаллическое состояния с кубической структурой (*fcc*). Данная трансформация проходит после 2 мин лазерного облучения и сопровождается появлением двух пиков в спектрах с максимумами при ~ 125 $см^{-1}$ и ~ 147 $см^{-1}$. При этом интенсивность второго пика и его ширина на половине максимума пика (FWHM) значительно больше, чем при ~ 125 $см^{-1}$, что согласуется с литературными данными [153].

Дальнейшее лазерное облучение приводит к следующему этапу трансформации структуры функционального слоя и ее переходу в термодинамически устойчивое гексагональное (*hcp*) состояние. Трансформация происходит после 5 мин лазерного облучения. Спектры комбинационного рассеяния света на данном этапе характеризуются двумя пиками ~125 и ~142 $см^{-1}$, при этом интенсивность первого пика становится существенно выше, чем второго [154].

На рисунке 4.9 представлена кинетика структурной трансформации функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ модифицированных примесью серебра разной концентрации и при разной длительности облучения. Начальные спектры всех слоев, зарегистрированные в течение первых 30 с облучения, также

характеризуются широким бесструктурным пиком с максимумом в диапазоне 152–155 $см^{-1}$, характерным для аморфного состояния материала.

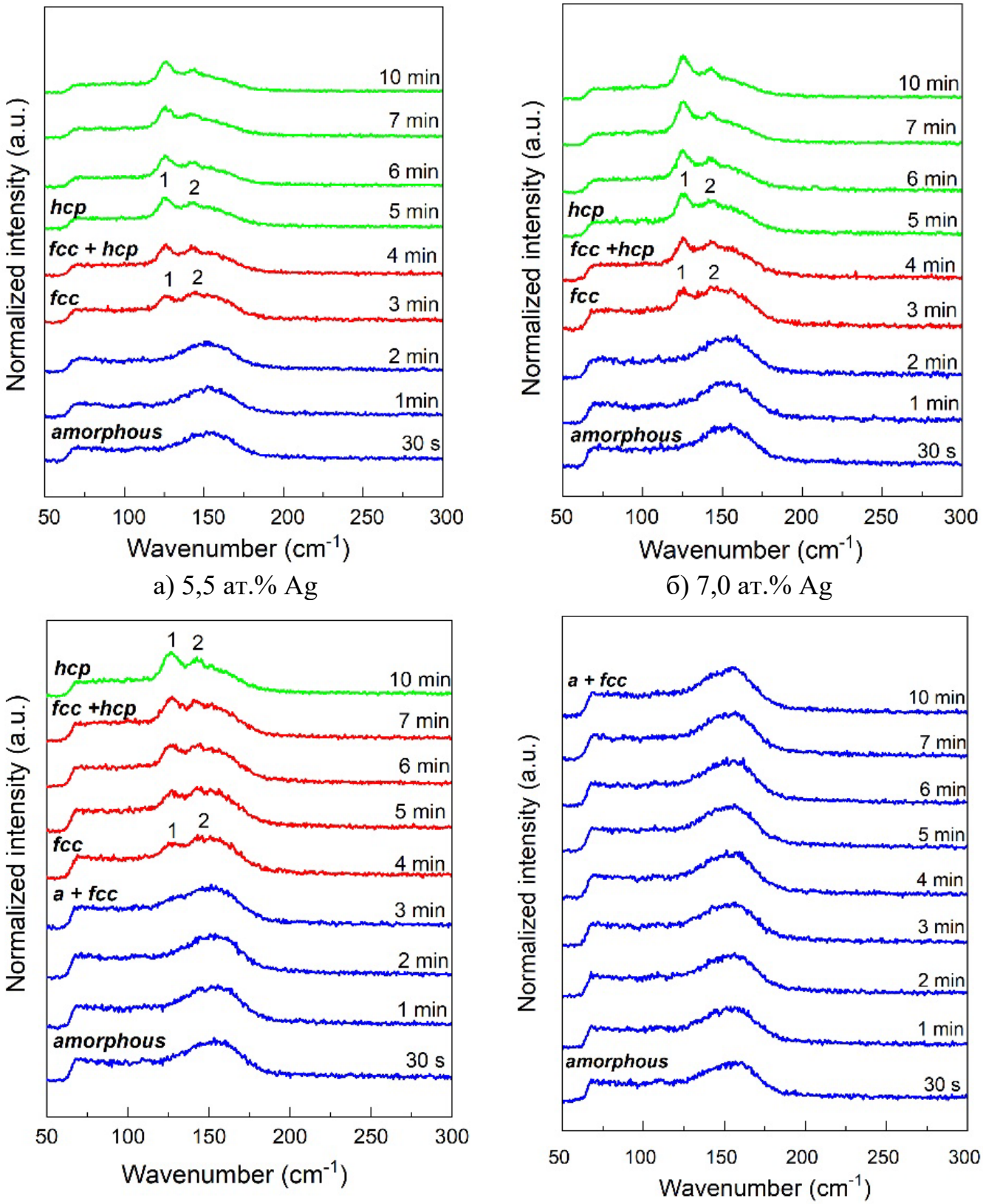
Введение примеси Ag оказывает существенное влияние на кинетику кристаллизации исследуемых функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>. Это проявляется, в основном в увеличении времени, необходимом для инициирования фазовых переходов. При фиксированной мощности лазерного излучения, составляющей 0,81 мВт, кристаллизация слоёв с концентрацией серебра от 5,5 до 7 ат.% начинается за то же время, что и у чистого GST. Однако для состава $Ge_2Sb_2Te_5$<9,2 ат.% Ag> время облучения, необходимое для инициирования первого фазового перехода, увеличивается на 1 минуту по сравнению с чистым составом.

Важно отметить, что при мощности 0,81 мВт даже 10-ти минутное лазерное воздействие не вызывает значительных изменений в аморфной структуре функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$<12,3 ат.% Ag> (рисунок 4.9 г), что свидетельствует о более высокой температуре кристаллизации этого слоя, так как температура плавления примеси серебра существенно выше чем у элементов состава $Ge_2Sb_2Te_5$.

Кроме того, процесс перехода из метастабильного кубического (*fcc*) состояния в термодинамически устойчивое гексагональное (*hcp*) для слоёв от 5,5 до 7,0 ат.% Ag происходит на 1 минуту быстрее, чем для чистого состава. В то же время, для слоя с 9,2 ат.% Ag этот фазовый переход требует большего времени – около 7 минут. Из полученных результатов следует, что увеличение концентрации серебра в модифицированных функциональных слоях замедляет кристаллизацию, однако при определённых концентрациях (от 5,5 до 7,0 ат.%) оно ускоряет переход из *fcc* в *hcp* фазу, что необходимо учитывать при оптимизации материала для фазопеременной памяти.

Наблюдаемые особенности структурных превращений в функциональных слоях $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> можно объяснить следующими факторами. Как было установлено выше (раздел 3.6, рисунок 3.28), легирование $Ge_2Sb_2Te_5$ примесью серебра приводит к значительному повышению температуры кристаллизации. Следовательно, с увеличением концентрации серебра для инициирования фазовых переходов требуется более высокая энергия лазерного облучения.

При мощности лазерного облучения 0,81 мВт и длительности воздействия 10 минут структура функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с содержанием серебра до 9,2 ат.% полностью переходит в термодинамически устойчивое кристаллическое состояние с гексагональной решеткой *hcp*. Однако для функциональных слоев с более высоким содержанием серебра (12,3 ат.%) такая же доза лазерного облучения лишь инициирует начальную стадию кристаллизации, и не приводит к полному фазовому переходу даже в метастабильное кристаллическое состояние с кубической структурой *fcc*.



а) 5,5 ат.% Ag

б) 7,0 ат.% Ag

в) 9,2 ат.% Ag

г) 12,3 ат.% Ag

мощность лазерного излучения 0,81 мВт

Рисунок 4.9 – Кинетика изменения структуры функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с разной концентрацией серебра при разной длительности лазерного облучения

Спектры комбинационного рассеяния функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$, полученные при лазерном облучении мощностью 1,60 мВт и длительностью до 10 мин представлены на рисунке 4.10. Из рисунка следует, что облучение аморфных функциональных слоёв $Ge_2Sb_2Te_5$ в течение 30 секунд уже инициирует процесс зарождения промежуточной кристаллической *fcc* фазы в их структуре. При дальнейшем увеличении времени облучения до 2 минут наблюдается последовательная трансформация структуры слоев. При лазерном воздействии в течение одной минуты происходит формирование промежуточной кубической фазы, при дальнейшем увеличении времени воздействия структура функционального слоя полностью трансформируется в термодинамически стабильное *hcp* кристаллическое состояние.

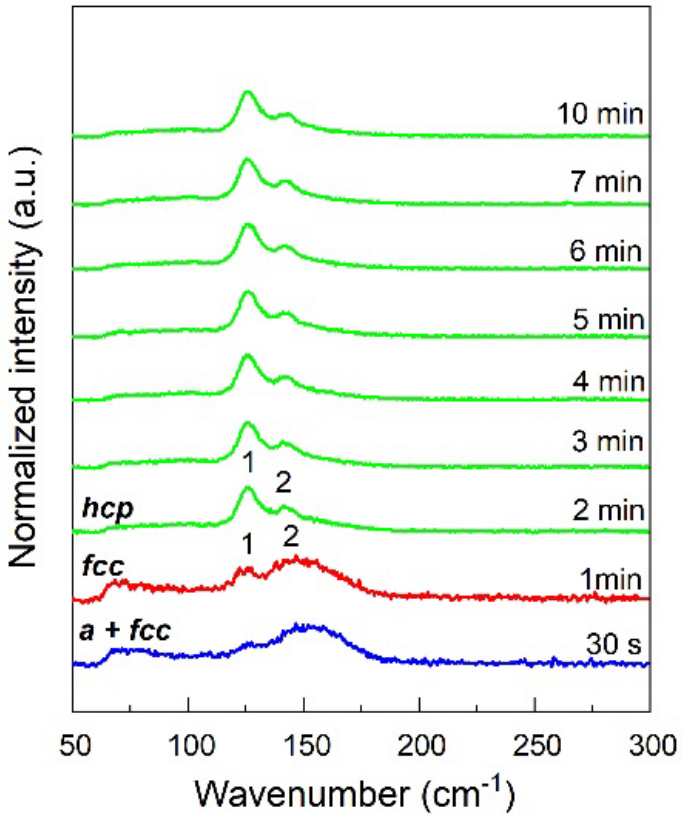


Рисунок 4.10 – Кинетика изменения структуры функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$ при разной длительности лазерного облучения и мощности 1,60 мВт

На рисунке 4.11 приведена кинетика трансформации структуры функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> при лазерном облучении мощностью 1,60 мВт. На начальном этапе (30 с) все исследуемые функциональные слои сохраняют аморфное состояние без признаков формирования промежуточных кристаллических фаз. При дальнейшем увеличении длительности лазерного воздействия наблюдаются некоторые особенности структурной трансформации, обусловленные повышением концентрации серебра. В функциональных слоях $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с концентрацией серебра 7,0 и 9,2 ат.% в процессе кристаллизации наблюдается промежуточная метастабильная кубическая

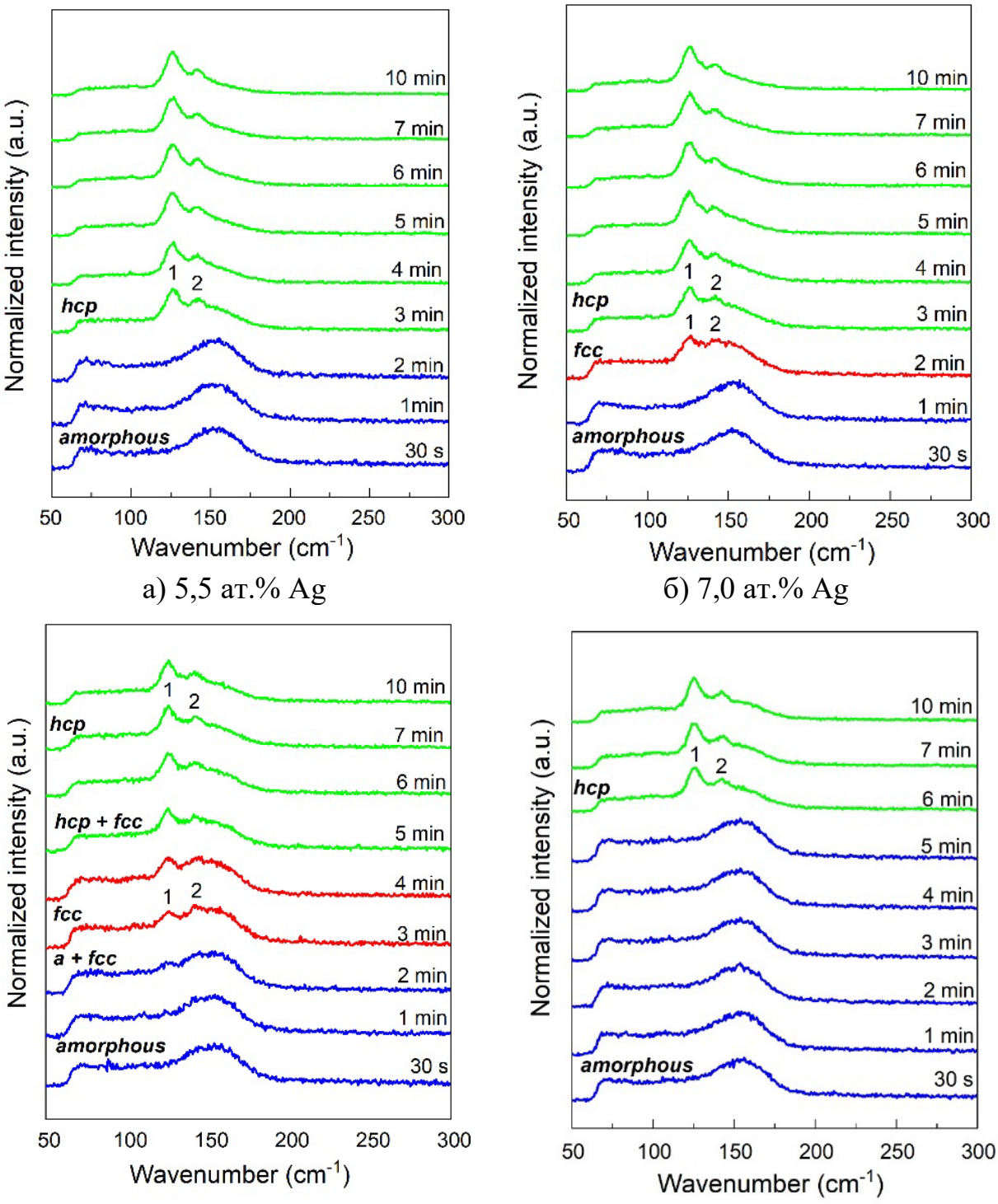
структура *fcc*, аналогично чистому GST. Напротив, в функциональных слоях $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с содержанием серебра 5,5 и 12,3 ат.% имеет место принципиально иной характер структурной трансформации, который не наблюдается при мощности облучения 0,81 мВт. При мощности лазерного облучения 1,60 мВт и длительности облучения 3 и 6 мин в данных функциональных слоях происходит прямой переход из аморфного состояния в термодинамически стабильное гексагональное кристаллическое состояние, минуя промежуточное метастабильное *fcc* состояние.

Из анализа спектров (рисунок 4.11) следует, что при мощности 1,60 мВт и длительности облучения 6 мин во всех исследуемых функциональных слоях, не зависимо от концентрации примеси, аморфная структура полностью трансформируется в устойчивое кристаллическое состояние с гексагональной структурой. Для понимания установленных особенностей трансформации структуры слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> при лазерном облучении обратимся к работам [156, 157]. В [156, 157] установлено, что введение серебра в $Ge_2Sb_2Te_5$ приводит к нелинейным изменениям термодинамических и электронных параметров слоев, включая температуру кристаллизации [157]. Такие изменения обусловлены степенью структурного беспорядка в матрице фазопеременного функционального слоя, а также наличием катионных вакансий в аморфном состоянии [156 - 159].

При низких концентрациях (до 5 ат.%), серебро, по-видимому, способствует уменьшению количества структурных дефектов, и, тем самым, снижению уровня беспорядка в аморфной фазе и увеличению теплопроводности материала. В результате под воздействием лазерного облучения наблюдается прямой переход из аморфного состояния в устойчивое кристаллическое с гексагональной структурой, минуя метастабильную кубическую структуру. Дальнейшее увеличение примеси серебра, по-видимому, приводит к усилению структурного беспорядка и возрастанию коэффициента оптического поглощения (раздел 4.2.1, рисунок 4.6). Это способствует локализации энергии излучения в меньшем объеме приповерхностного слоя фазопеременного материала. В результате сокращается время фазового перехода, при котором промежуточная метастабильная структура не наблюдается.

В функциональных слоях с содержанием 5,5 и 12,3 ат.% Ag при лазерном облучении мощностью 1,6 мВт наблюдается фазовый переход напрямую из аморфного состояния в стабильное кристаллическое *hcp* состояние, минуя промежуточную метастабильную кубическую *fcc* фазу.

Анализ показывает, что спектры комбинационного рассеяния аморфных и кристаллических слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> в диапазоне от 70 до 300 $см^{-1}$ практически совпадают, с незначительными различиями в ширине пиков. Это может свидетельствовать о слабом влиянии примеси Ag на основные колебательные моды матрицы $Ge_2Sb_2Te_5$ [156,157].



а) 5,5 ат.% Ag б) 7,0 ат.% Ag

в) 9,2 ат.% Ag г) 12,3 ат.% Ag

мощность лазерного излучения 1,60 мВт

Рисунок 4.11 – Кинетика изменения структуры функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с разной концентрацией серебра при разной длительности лазерного облучения

Выявленные особенности фазовых переходов в $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> имеют фундаментальное значение не только для понимания механизмов структурной трансформации в модифицированных фазопеременных материалах, но и для

перспективы применения этих материалов в устройствах оптической записи информации. Улучшенные параметры термической стабильности фазовых состояний, оптимизированная и управляемая структурная трансформация, способствуют перспективности данных материалов для разработки высокоэффективных устройств энергонезависимой оптической памяти нового поколения.

4.3 Технология изготовления ячеек памяти на основе функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> и изучение их электрических характеристик

Разработка устройств для электрической записи информации на основе модифицированных фазопеременных функциональных слоев требует комплексного изучения их электрических свойств и особенностей фазовых переходов под действием электрических импульсов. Понимание этих процессов имеет важное значение для оптимизации параметров устройств памяти, включая снижение энергопотребления и повышение надежности функциональных слоев [179].

В данном разделе диссертационной работы описана технология получения ячеек памяти, сформированных на основе функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>, представлены результаты исследования вольт-амперных характеристик (ВАХ) этих ячеек памяти и приведены основные параметры эффекта переключения.

Изготовление ячеек памяти (ЯП) осуществлялось с применением электронной литографии на базе сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 3D 200i. При разработке использовались стандартные сэндвич-конструкции, обеспечивающие оптимальные условия для анализа электрических характеристик функциональных слоев.

Схематическая структура ЯП продемонстрирована рисунке 4.12. Она включает верхний и нижний электроды, выполненные из нитрида титана (TiN), а также промежуточный функциональный слоя на основе $Ge_2Sb_2Te_5$ или $Ge_2Sb_2Te_5$ <Ag> с толщиной 100 нм.

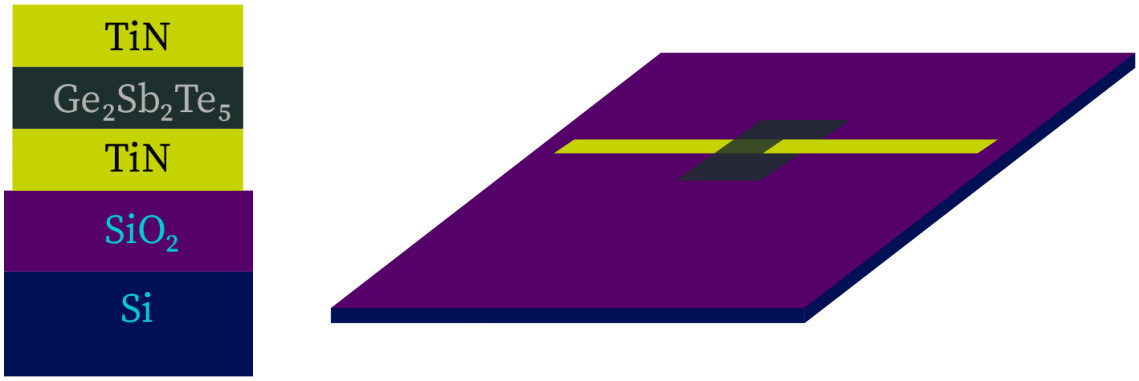


Рисунок 4.12 – Схематическое изображение ячейки памяти

Использование пленок нитрида титана в качестве материала для электродов в ячейках памяти обосновано их низким удельным сопротивлением ρ (от 0,15 до

1,24 10^{-3} Ом·см) и теплопроводностью (29 Вт/(м·К), а также высокой температурой плавления ($T_{пл}$ = 3220 *K*), что позволяет удовлетворять строгим требованиям к эксплуатационным характеристикам электродов.

Процесс изготовления ячеек памяти с сэндвич-структурой включал ряд технологических этапов, представленных на рисунке 4.13, контроль за выполнением которых осуществлялся посредством оптической микроскопии.

Методом термического испарения в вакууме при рабочем давлении ~10^{-4} Па на предварительно очищенную поверхность кремния (Si) наносилась тонкая пленка оксида кремния (SiO_2) толщиной 300 нм (рисунок 4.13 а). Далее структура ячеек памяти формировалась методом электронной литографии на базе сканирующего электронного микроскопа, работающего под управлением аппаратно-программного комплекса Nano maker, с использованием стандартного процесса Lift-off. В рамках данного процесса на поверхность подготовленной подложки SiO_2 методом спиннинга при скорости 3000 об/мин наносился электронный резист (полимер 495 PMMA) толщиной 300 нм (см. рисунок 4.13, б). Затем осуществлялся отжиг подложки при температуре 150°C в течение 5 минут, после чего с применением шаблона, созданного в программе Nano maker, в электронном микроскопе была сформирована геометрия нижнего контакта. Экспонирование резиста осуществлялось электронным лучом, доза излучения которого составляла 100 мкКл/см². Для проявления резиста в местах экспонирования подложка помещалась в раствор изопропилового спирта и дистиллированной воды с соотношением 1:4.

Далее процесс формирования структуры ячеек памяти включал осаждение нижних электродов из нитрида титана (TiN) методом магнетронного распыления мишени из титана (Ti) в газовой атмосфере, состоящей из смеси азота (N_2) и аргона (Ar) в соотношении 1:5. Осаждение проводилось при давлении рабочего газа ~1 Па и ускоряющем напряжении 500 В, что обеспечивало скорость осаждения порядка 0,3 нм/с (см. рисунок 4.14). Полученные TiN-пленки имели удельное сопротивление 0,17×10^{-3} Ом·см, что обеспечивало их высокую проводимость и стабильность в составе ячеек памяти.

После осаждения нижнего электрода подложка подвергалась обработке в ацетоне, что позволяло удалить остатки полимерной пленки, а также удалить TiN с участков, покрытых полимером. Далее осуществлялись технологические процессы, аналогичные этапам, представленным на рисунках 4.13 (а) и (б).

На сформированные нижние электроды методом ионно-плазменного распыления наносился функциональный слой $Ge_2Sb_2Te_5$ или $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> (рисунок 4.13, г). Затем, повторяя последовательность технологических операций, представленных на рисунках 4.13 (а) и (б), методом магнетронного распыления на поверхность функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> наносились верхние электроды в виде полос из нитрида титана (TiN), обеспечивая формирование финальной сэндвич-структуры ячеек памяти.



а)

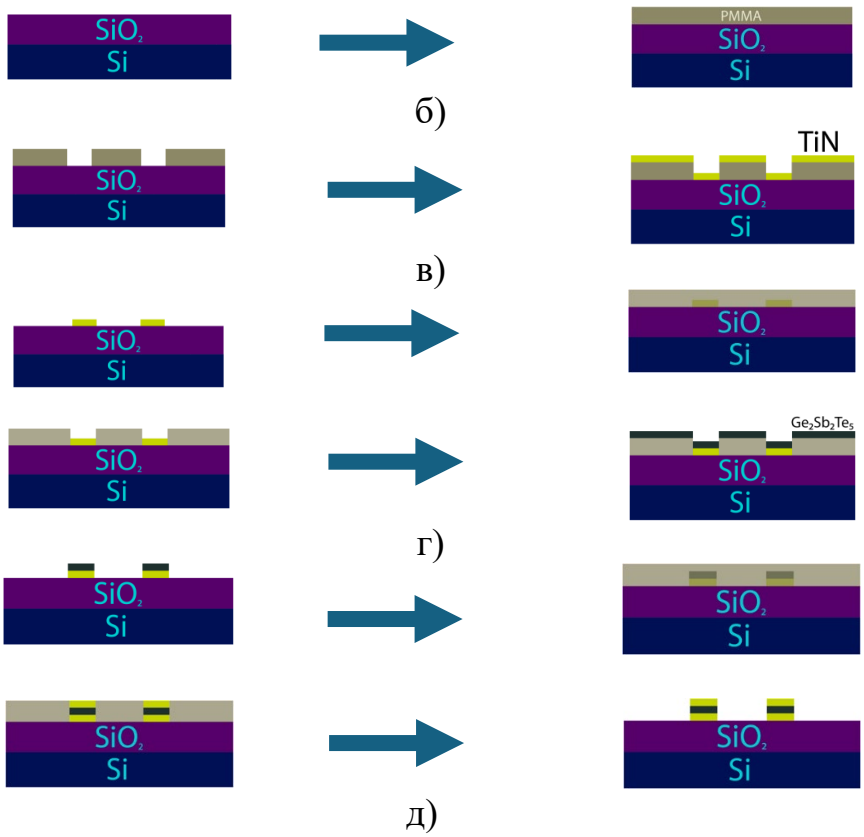


Рисунок 4.13 – Технологические этапы процесса изготовления ячеек памяти

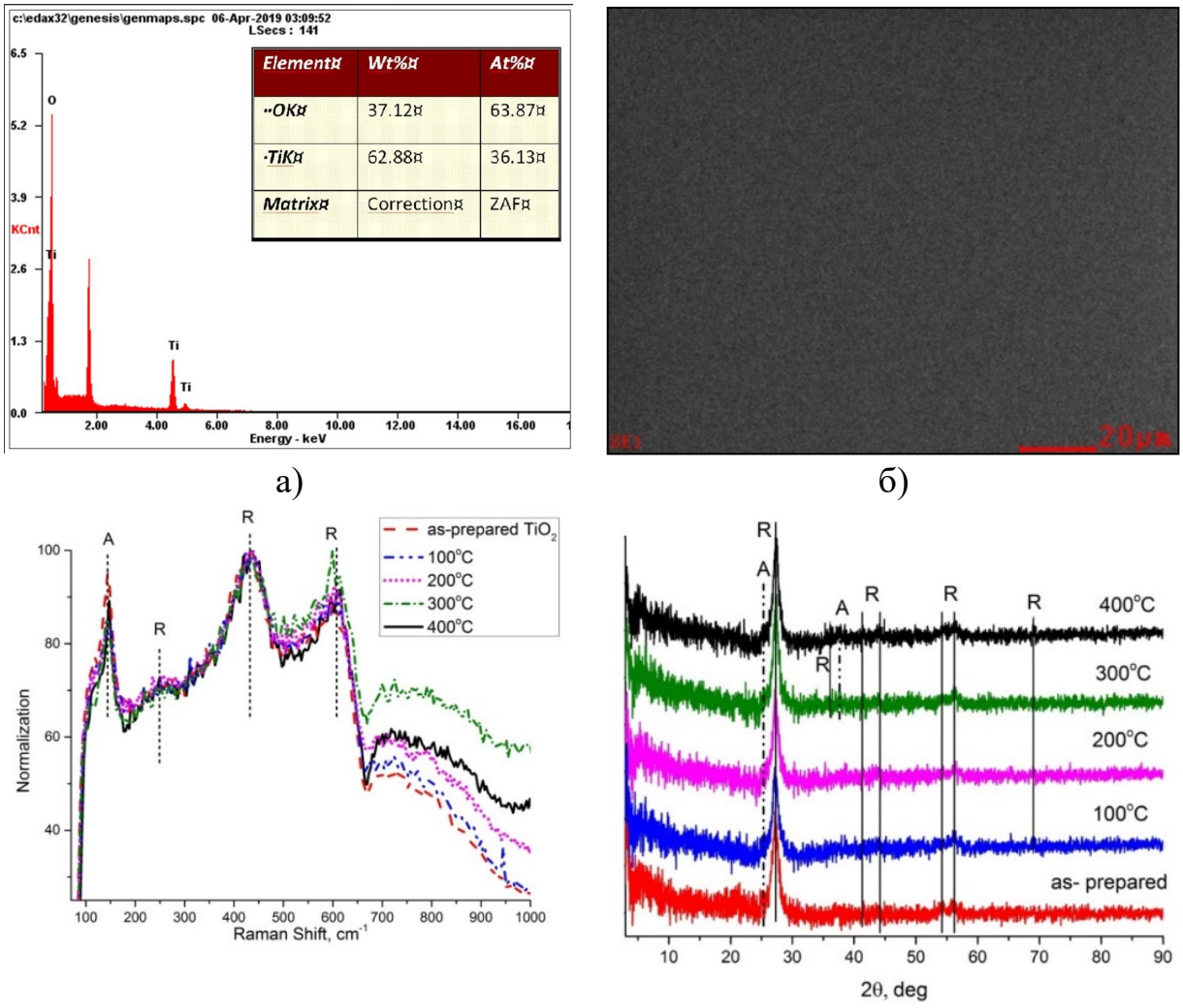
Одним из возможных решений проблемы деградации структуры $Ge_2Sb_2Te_5$ при термической обработке является формирование защитного слоя на поверхности получаемых ячеек памяти. Для этого необходимо подобрать состав и структуру защитного слоя, который при увеличении температуры не оказывал бы влияния на электрофизические характеристики функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$ и модифицированного слоя $Ge_2Sb_2Te_5$ <Ag>.

В качестве защитных покрытий для ячеек памяти были использовались тонкие пленки диоксида титана (TiO_2), обладающие высокой термической стабильностью [181]. Данные пленки были получены методом ионно-плазменного высокочастотного (13,56 МГц) магнетронного распыления поликристаллической мишени рутиловой фазы TiO_2 в атмосфере аргона при давлении 1 Па. Технология получения пленок была отработана на сэндвич-структурах cSi/TiO_2.

Процесс осаждения осуществлялся с контролируемой скоростью ~3,3 нм/мин на кварцевые и кремниевые подложки (c-Si), поддерживаемые при температуре 50°C. Контроль структуры, морфологии и толщины пленок проводился с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) Quanta 3D 200i, оснащенного системой энергодисперсионного рентгеновского (ЭДС) анализа. Толщина полученных пленок составляла 260–270 нм, и определялась сканированием скола сэндвич-структуры $c\text{-}Si/TiO_2$.

Анализ состава пленок TiO_2 проводился методами рамановской спектроскопии и рентгенофазового (XRD) анализа. Спектры комбинационного

рассеяния света регистрировались с использованием лазера с длиной волны 473 нм и выходной мощностью 15 мВт на установке Ntegra Spectra. Рентгенофазовый анализ выполнялся на дифрактометре Rigaku MiniFlex 600 в режиме 2θ с шагом 0,02° и диапазоне углов дифракции 2θ от 3 до 90°. При обработке спектров XRD вычиталось рассеяние от стеклянной подложки.



а) б)

в) г)

Рисунок 4.14 – Энерго-дисперсионный спектр (а), морфология (б), рамановские спектры (в) и спектры XRD аморфных пленок TiO_2

Результаты исследований показали (рисунок 4.14), что осажденные пленки TiO_2 обладают аморфно-кристаллической структурой с преобладанием рутиловой фазы и незначительным содержанием анатаза. Нанокристаллиты рутила имели средний размер ~8 нм и межплоскостное расстояние ~3,3 Å. Термическая обработка при температурах до 400°C не приводила к значительным изменениям фазового состава пленок, что свидетельствует о высокой термической стабильности материала.

На рисунке 4.15 приведены СЭМ изображения ячейки памяти, имеющей рабочую область размером 1x1 мкм^2 и толщину функционального слоя ~100 нм. Важной конструктивной особенностью ячеек является различие в толщине

верхних и нижних контактов: верхние контакты имели меньшую толщину по сравнению с нижними.

Этот фактор оказывал существенное влияние на электротермические характеристики ячеек памяти. В частности, разница в сопротивлениях между верхними и нижними контактами приводила к локализованному нагреву в области записи, что снижало потери тепла и повышало эффективность фазового перехода в материалах $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>.

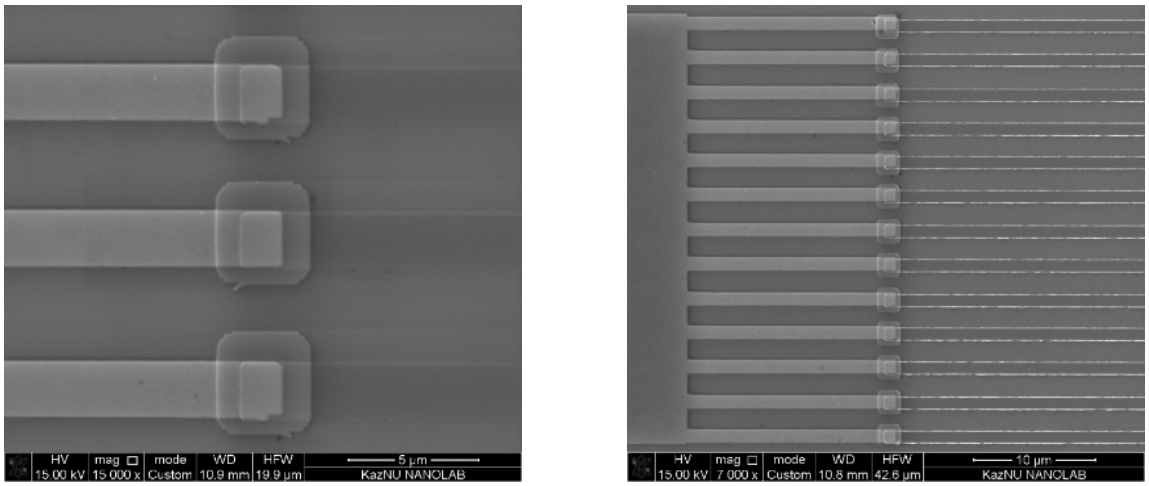


Рисунок 4.15 – СЭМ-изображение ячеек памяти

Для регистрации ВАХ ячеек памяти использовалась измерительная установка, общий вид которой представлен на рисунке 4.16 [180].



Рисунок 4.16 – Общий вид измерительной установки для исследования ВАХ ячеек памяти на основе функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>

Блок-схема измерительной установки и микрофотография верхнего золотого точечного контакта, обеспечивающего электрический контакт с функциональным слоем, представлены на рисунках 4.17 и 4.18 соответственно.

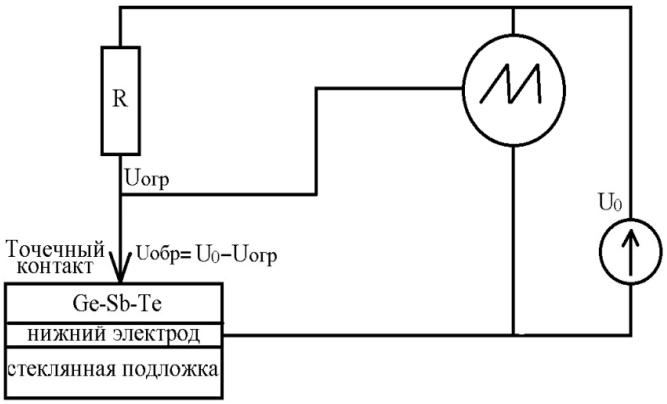


Рисунок 4.17 – Блок-схема измерительной установки для исследования ВАХ ячеек памяти на основе функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>

Регистрации (ВАХ) осуществлялась с помощью осциллографа Gwinstek GDS-71062A, обеспечивающего высокую точность измерений и позволяющего детальный анализ динамики коммутационных процессов. К исследуемым ячейкам прикладывалось пилообразное напряжение с амплитудой 10 В, генерируемое источником АКТАКОМ АНР-1011, позволило изучать электрический отклик ячеек памяти на основе функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> при разных режимах воздействия.

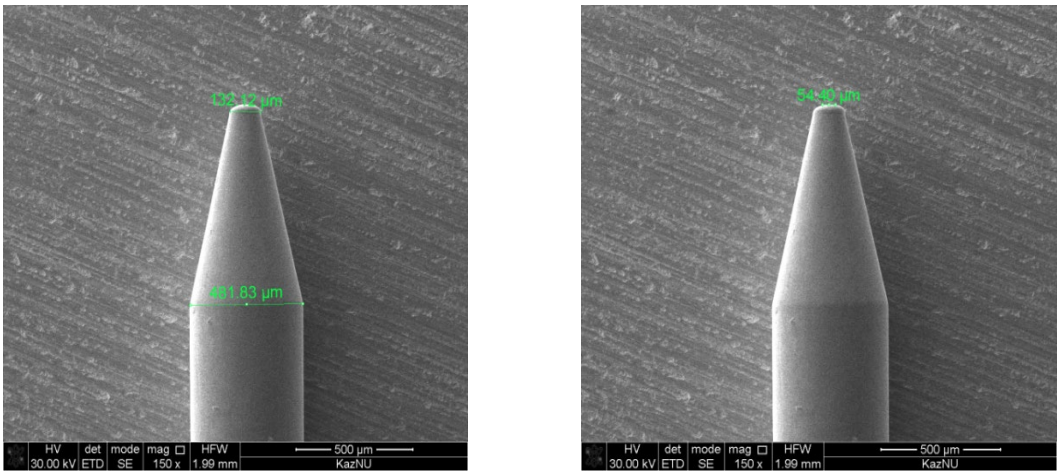
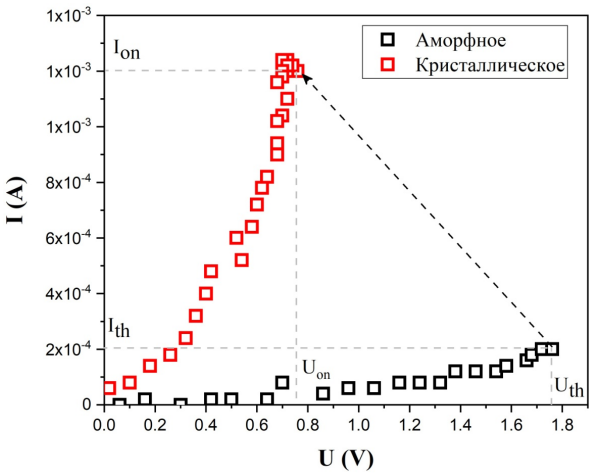
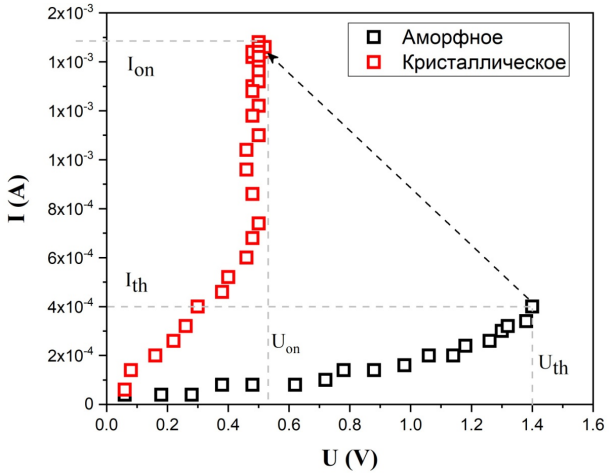


Рисунок 4.18 – Микрофотографии золотого точечного контакта

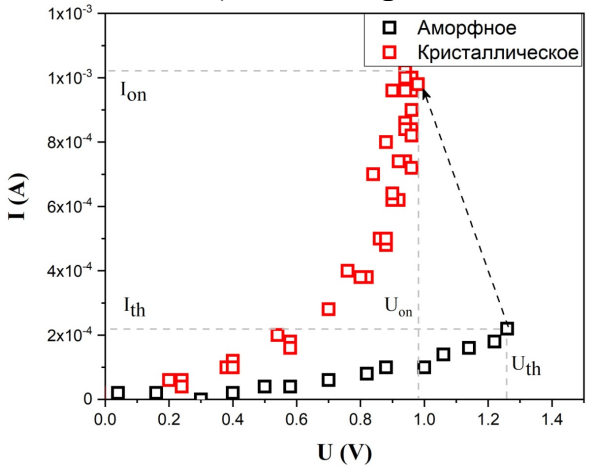
На рисунке 4.19 представлены статические ВАХ ячеек памяти, изготовленных на основе фазопеременных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с разной концентрацией серебра.



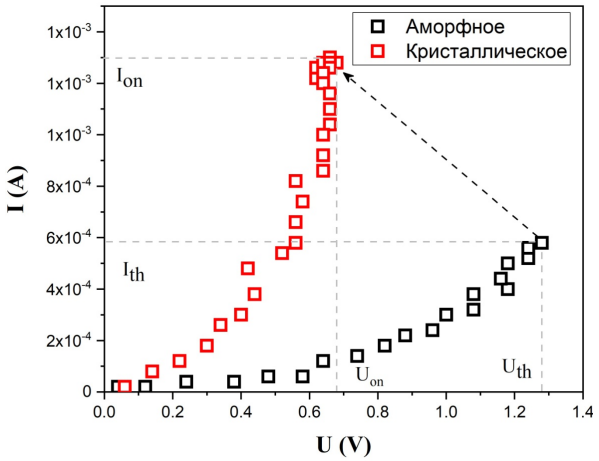
б) 0 ат.% Ag



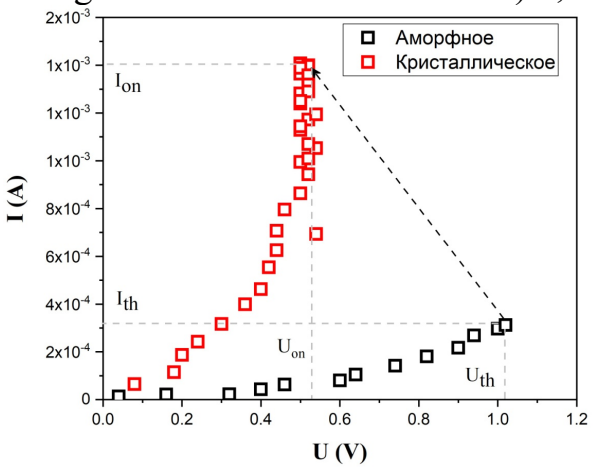
б) 5,5 ат.% Ag



в) 7,0 ат.% Ag



г) 9,2 ат.% Ag



д) 12,3 ат.% Ag

Рисунок 4.19 – ВАХ ячеек памяти на основе модифицированных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ с разной концентрацией примеси серебра

Анализ полученных данных показывает, что при приложении внешнего напряжения до достижения порогового напряжения переключения функциональные слои находятся в высокоомном состоянии, что является типичной характеристикой аморфного GST.

С увеличением напряжения и достижении порогового напряжения U_{th} у все исследуемых ячеек наблюдается резкий рост тока, обусловленный переходом

фазопеременного материала в низкоомное состояние. При этом отношение тока в низкоомном состоянии (на начальном этапе перехода) к пороговому току I_{on}/I_{th} достигает нескольких порядков. Такие ВАХ, характеризующиеся резким возрастание тока, являются отличительной особенностью эффекта переключения в фазопеременных материалах

При последующем уменьшении напряжения U_{on} все фазопеременные слои сохраняют низкоомное состояние, что свидетельствует о наличии эффекта памяти. Этот эффект заключается в переходе фазопеременного материала из высокоомного состояния в низкоомное с последующем сохранением последнего. Это обусловлено частичной или полной кристаллизацией участка функционального слоя, находящегося под воздействием внешнего напряжения.

Модификация состава $Ge_2Sb_2Te_5$ посредством введения примеси Ag приводит к заметным изменениям параметров эффекта переключения и памяти. В функциональных слоях на основе чистого $Ge_2Sb_2Te_5$ пороговое напряжение составляет 1,74 В при пороговом токе I_{th} = 0,22 мА. При увеличении концентрации Ag до 5,5 ат.% пороговое напряжение снижается до 1,42 В, а пороговый ток возрастает до 0,4 мА. При увеличении концентрации Ag в функциональных слоях наблюдается тенденция к снижению порогового напряжения и изменению порогового тока. Так при 7,0 ат.% Ag U_{th} составляет 1,3 В и I_{th} – 0,24 мА, что соответствует мощности переключения 312 мкВт – наименьшему значению мощности у исследуемых ячеек. При 9,2 ат.% Ag U_{th} составляет 1,26 В, I_{th} – 6 мА. При максимальной исследуемой концентрации Ag, равной 12,3 ат.%, пороговое напряжение уменьшается до 1,06 В при пороговом токе 0,58 мА.

Параметры эффекта переключения для ячеек памяти с разным содержанием Ag представленны в таблице 4.2.

Таблица 4.2 - Параметры эффекта переключения ячеек памяти на основе функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>

Содержание Ag ат.%	U_{th}, В	I_{th}, мА	P_{th}, мкВт	t_{sw}, нс
0	1,74	0,22	383	70
5,5	1,42	0,40	568	<50
7, 0	**1,30**	**0,24**	**312**	**<50**
9,2	1,26	0,60	756	<50
12,3	1,06	0,58	615	<50

Анализ полученных данных показывает, что увеличение концентрации серебра приводит к снижению порогового напряжения и сокращению времени переключения, что свидетельствует о повышении скорости фазового перехода в модифицированных слоях. При этом мощность переключения изменяется в зависимости от содержания Ag. Минимальная мощность достигается при

содержании серебра 7,0 ат.%, что является оптимальным для достижения высокой энергоэффективности.

Таким образом, модификация функциональных фазопеременных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ серебром позволяет целенаправленно управлять параметрами эффекта переключения. Варьируя концентрацию примеси Ag в матрице функциональных слоёв. При этом можно существенно оптимизировать пороговые характеристики, повысить надёжность устройств и сократить время переключения, что свидетельствует о перспективности использования исследуемых функциональных материалов для создания эффективных устройств энергонезависимой фазопеременной памяти нового поколения.

Выводы по разделу

1. Введение серебра в фазопеременные функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$ приводит к увеличению коэффициента отражения слоев в аморфном и кристаллическом состояниях в диапазоне длин волн от 240 до 850 нм. Существенно, что модифицирование функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ серебром приводит к значительному росту их оптического контраста в широком спектральном диапазоне. При этом максимальные значения *ОС* достигаются при концентрации серебра 12,3 ат.%. Слои этого состава имеют наивысший оптический контраст при длинах волн 405, 650 и 780 нм, используемых на практике для записи информации, из чего следует высокая эффективность применения этого состава в устройствах оптической фазопеременной памяти нового поколения.

2. Модифицирование функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ серебром приводит к уменьшению эффективной глубины проникновения света за счёт увеличения коэффициента оптического поглощения слоев, что способствует локализации энергии лазерного излучения в меньшем объеме слоя и предотвращает его влияние на подложку. В частности, при 633 нм эффективная глубина проникновения света сокращается с 62 нм (чистый GST) до < 50 нм при 12,3 ат.% Ag, и, следовательно, влияние подложки на процесс кристаллизации слоев можно не учитывать.

3. Изучены особенности фазовой трансформации в функциональных слоях $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> под воздействием лазерного облучения. Установлено, что особенности фазового перехода при кристаллизации определяются как концентрацией серебра, так и энергетическими параметрами лазерного воздействия. Выявлено, что при концентрациях 5,5 и 12,3 ат.% Ag фазовый переход происходит непосредственно из аморфного состояния в гексагональное кристаллическую состояние *hcp*, минуя промежуточную кубическую фазу *fcc*.

4. С использованием электронной литографии отработана технология получения ячеек памяти на основе модифицированных серебром фазопеременных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ с размером активной области 1 х 1 мкм^2. Изучены вольт-амперные характеристики ячеек памяти. Установлено, что примесная модификация слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ серебром позволяет эффективно снижать пороговое напряжение и время переключения, оптимизируя тем самым параметры эффекта памяти. Минимальная мощность переключения и время переключения достигаются при использовании в ячейках памяти функционального слоя $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> с содержанием Ag 7,0 ат.%.

Заключение

На основании проведенных исследований получены следующие основные результаты:

1. Отработана и оптимизирована технология получения модифицированных серебром аморфных фазопеременных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> толщиной ~100 нм. Функциональные слои получались методом ионно-плазменного ВЧ магнетронного распыления комбинированной мишени поликристаллический GST-серебро в атмосфере аргона при давлении ~1 Па. Мощность ВЧ генератора составляла 30 Вт, расстояние от подложки до мишени – 80 мм, концентрация примеси Ag достигала 12,3 ат.%.

2. Методами ЭДС и СЭМ установлено, что функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$ и $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> характеризуются высокой однородностью состава и толщины, отсутствием посторонних примесей и дефектов микронного размера. Выявлено, что введение примеси серебра приводит к изменению стехиометрического соотношения элементов состава GST, и с увеличением концентрации Ag наблюдается уменьшение содержания теллура в слоях $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>.

3. Методом рамановской спектроскопии показано, что серебро не образует химических связей с элементами матрицы как аморфных, так и кристаллических функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>.

4. Исследовано влияние примеси серебра на температуру кристаллизации аморфных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> в температурном интервале от 50 до 400 °C. Установлено, что введение серебра приводит к существенному повышению температуры кристаллизации T_c функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$. В чистых функциональных слоях $Ge_2Sb_2Te_5$ она составляет ~150 °C, а при концентрации серебра 12,3 ат.%, T_c достигает 280 °C.

5. Показано, что введение серебра приводит к существенному увеличению оптического контраста функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$ в широком спектральном диапазоне. Впервые показано, что у функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<12,3 ат.% Ag> оптический контраст составляет 58% при длине волны лазерного излучения 405 нм, 59 % при 650 нм и 51 % при 780 нм. Эти значения оптического контраста заметно превышают значения *OC* как для чистого $Ge_2Sb_2Te_5$, так и для модифицированного другими примесями (Sn, Bi).

6. Впервые изучена кинетика трансформации структуры аморфных фазопеременных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> при лазерном облучении (λ = 633 нм). Установлено, что особенности фазового перехода (а именно, наличие промежуточной метастабильной фазы с кубической структурой *fcc* и термодинамически устойчивой фазы с гранецентрированной структурой *hcp*) из аморфного состояния в кристаллическое определяются как концентрацией Ag, так и энергией лазерного облучения.

7. Отработана технология получения ячеек памяти на основе фазопеременных функциональных слоев $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag>. Впервые изучено влияние примеси Ag на параметры эффекта переключения в ячейках памяти. Установлено, что модификация $Ge_2Sb_2Te_5$ серебром позволяет эффективно

снижать пороговое напряжение и время переключения. Наилучшие результаты достигаются при содержании Ag около 7,0 ат.%.

Таким образом, в работе показано, что модифицированные серебром фазопеременные функциональные слои $Ge_2Sb_2Te_5$ являются перспективными для применения в энергонезависимых устройствах записи и хранения информации нового поколения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Anzel A., Heider D., Hattab G. The visual story of data storage: From storage properties to user interfaces // Comp. Struct. Biotech. J. – 2021 – Vol. 19. – P. 4904 – 4918.

2. Lu C., Hsieh K., Liu R. Future challenges of flash memory technologies // Microelect. Eng. – 2009. – Vol. 86. – P. 283 – 286.

3. Banerjee W. Challenges and Applications of Emerging Nonvolatile Memory Devices // Electronics. – 2020. – Vol.9. № 6. – 1029.

4. Chen E., Lottis D., Driskill-Smith A. Non-volatile spin-transfer torque RAM (STT-RAM) // 68th Device Research Conference, , USA/. – 2010. – P. 249 – 252.

5. Zahoor F., Azni Zulkifli T.Z., Khanday F.A. Resistive Random Access Memory (RRAM): an Overview of Materials, Switching Mechanism, Performance, Multilevel Cell (mlc) Storage, Modeling, and Applications // Nanoscale Res. Lett. – 2020 – Vol. 15. - 90.

6. Li B., Yan B., Li H. An Overview of In-memory Processing with Emerging Non-volatile Memory for Data-intensive Applications // Proceedings of the 2019 on Great Lakes Symposium on VLS. – 2019. – P. 381 – 386.

7. Lanza M., Sebastian A., Lu W.D., Gallo M.L. Memristive technologies for data storage, computation, encryption, and radio-frequency communication // Science. – 2022. – Vol.376

8. Ehrmann A., Blachowicz T., Ehrmann G., Grethe T. Recent developments in phase-change memory // App. Res. – 2022. – Vol.1.

9. Nalivaiko V.I., Pokrovsky A.N. Photostructural transformations in chalcogenide films // J. Surf. Investig. – 2010. – Vol.4. – P.662-665.

10. Bogoslovskiy N.A., Tsendin K.D. Physics of switching and memory effects in chalcogenide glassy semiconductors // Semiconductors. – 2012. – Vol.46. – P.559-590.

11. Da Silva J.L.F., Walsh A., Lee H. Insights into the structure of the stable and metastable $(GeTe)_m(Sb_2Te_3)_n$ compounds // Phys. Rev. B. – 2008. – Vol. 78.№22 – 224111

12. Lee S.H., Jung Y., Chung H.S., Jennings A.T., Agarwal R. Comparative study of memory-switching phenomena in phase change GeTe and $Ge_2Sb_2Te_5$ nanowire devices // Phys. E. Low-Dim. Syst. Nanostruct. – 2008. – Vol. 40. №7. – P. 2474-2480.

13. Kiselev A.V., Ionin V.V., Burtsev A.A., Eliseev N.N. Dynamics of reversible optical properties switching of $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films at laser-induced phase transitions // Opt. Las. Techn. – 2022. – Vol. 147. – 107701.

14. Schumacher M., Weber H., Jovari P., Tsuchiya Y. Structural, electronic and kinetic properties of the phase-change material $Ge_2Sb_2Te_5$ in the liquid state // Sci. Rep. – 2016. – Vol. 6. – 27434.

15. Privitera S., Rimini E., Zonca R. Amorphous-to-crystal transition of nitrogen- and oxygen-doped $Ge_2Sb_2Te_5$ films studied by in situ resistance measurements // App. Phys. Lett. – 2004. – Vol.85. №15. – P. 3044- 3046.

16. Thomas J.P., Mackowski J.M., Tousset J. Kinetics of drift and thermal diffusion of gold electrodes into amorphous semiconductor thin films // Nucl. Instr. Meth. – 1978. – Vol. 149. №1. – P. 265 – 269.

17. Jung Y., Lee S.H., Ko D.K., Agarwal R. Synthesis and Characterization of $Ge_2Sb_2Te_5$ Nanowires with Memory Switching Effect // J. Am. Chem. Soc. – 2006. – Vol. 128. №43. – P. 14026 – 14027.

18. Liu A., Zhu H., Zou T., Reo Y. Evaporated nanometer chalcogenide films for scalable high-performance complementary electronics // Nature Comm. – 2022. – Vol. 13. – 6372.

19. Singh P., Sharma P., Sharma V., Thakur A. Linear and non-linear optical properties of Ag-doped $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films estimated by single transmission spectra // Semic. Sci. Techn. – 2017. – Vol. 32. – 045015.

20. Singh P., Kaur R., Sharma P., Sharma V. Optical band gap tuning of Ag doped $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films // J. Mater. Sci.: Mater. Electron. – 2017. – Vol. 28. – P. 11300 – 11305.

21. Hwang S., Park H., Kim D., Lim H. Ultra-low Energy Phase Change Memory with Improved Thermal Stability by Tailoring the Local Structure through Ag Doping. – 2020. – Vol. 12. №33. – P. 37285 – 37294.

22. Jayagopal V., Basser K.K. Data Management and Big Data Analytics: Data Management in Digital Economy // IGI Global. – 2019. – P. 1 – 23.

23. Comstock R.L. Review modern magnetic materials in data storage // J. Mater. Sci.: Mater. Electr. – 2002. – Vol.13. – P. 509 – 523.

24. Kahng D., Sze S.M. A floating gate and its application to memory devices // The Bell Sys. Tech. J. – 1967. – Vol. 46. №6. – P. 1288- 1295.

25. Cappelleti P., Golla C., Olivo P., Zanoni E. Flash Memories // Kluwer Academic Publ. – 1999.

26. Ayling J.K., Moore R.D., Tu G.K. A high-performance monolithic store // Dig. Tech. Papers IEEE Int. Solid-State Circuits Conf. – 1969. – P. 36 – 37.

27. Bez R., Camerlenghi E., Modeli A., Visconti A. Introduction to flash memory // Pros. IEEE. – 2003. – Vol. 91. №4. – P. 489 – 502.

28. Aritome S. Advanced flash memory technology and trends for files storage application // IEEE IEDM Tech. Dig. – 2000. – P. 763 – 766.

29. Yan Y., Chen W., Fan R. Analysis of the TID induced failure modes in NOR and NAND flash memories // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2013. – Vol. 60. №1. – P. 224 – 229.

30. Meena J.S., Sze S.M., Chand U., Tseng T. Overview of emerging nonvolatile memory technologies // Nanoscale Res. Lett. – 2014. – Vol. 9. №1. – 526.

31. Lai S.K. Brief history of ETOX NOR flash memory // J. Nanosci. Nanotech. -2012. – Vol.12. №10. – P. 7597 – 7603.

32. Toshiba NAND vs. NOR flash memory technology overview // Toshiba America Electronic Components Inc. – P. 1 -4. - http://umcs.maine.edu/~cmeadow/courses/cos335/Toshiba%20NAND_vs_NOR_Flash_Memory_Technology_Overviewt.pdf

33. An Introduction to NAND Flash and How to Design It in to Your Next Product // Boise: Micron Technology Inc. – 2006. – P. 1 – 27.

34. Zheng M., Tucek J., Qin F., Lillibridge M. Understanding the robustness of SSDs under power fault // 11th USENIX Conference on File and Storage Technologies (FAST'13). – 2013. – P. 271 – 284.

35. Crippa L., Micheloni R., Motta I., Sangalli M. Nonvolatile memories: NOR vs. NAND Architectures: Memories in Wireless Systems // Signal Communication Technology. – 2008. – P. 29.

36. Tal A. Two Flash Technologies Compared: NOR vs NAND // M-Systems Flash Disk Pioneers. – 2002.

37. Hu C.W., Chang T.C., Tu C.H. NiSiGe nanocrystals for nonvolatile memory devices // Appl. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 94. №6. – 062102.

38. Zhao W., Dong G., Sun H. Reducing latency overhead caused by using LDPC codes in NAND flash memory // EURASIP J. Adv. Signal Proc. – 2012. – P. 1 – 9.

39. Lanza M., Sebastian A., Lu W.D., Gallo M.L. Memristive technology for data storage, computation, encryption, and radio-frequency communication // Science – 2022. – Vol. 376. Issue 6597.

40. Hu H., Zhou X., Zhu T., Qian W., Zhou A. In-memory transaction processing: efficiency and scalability considerations // Knowl. Inf. Syst. – 2019. – Vol. 61. – P. 1209 – 1240.

41. Lee H. Technology scaling challenges and opportunities of memory devices // 2016 IEEE International Electron Devices Meeting (IEDM). – 2016. – P. 1.1.1 – 1.1.8.

42. Park K. Technology Scaling Challenge and Future Prospects of DRAM and NAND Flash Memory // 2015 IEEE International Memory Workshop (IMW). – 2015. – P. 1 – 4.

43. Patel M., Kim J.S., Mutlu O. The Reach Profiler (REAPER): Enabling the Mitigation of DRAM Retention Failures via Profiling at Aggressive Conditions // ACM SIGARCH Comp. Arch. News. – 2017. – Vol. 45. № 2. – P. 255 – 268.

44. Kryder M.H., Kim C.S. After hard drives—what comes next? // IEEE Trans. Magn. – 2009. – Vol. 45. №10. – P. 3406 – 3413.

45. Yu S., Chen P.Y. Emerging Memory Technologies: Recent Trends and Prospects // IEEE Solid-State Circuits Magazine. – 2016. – Vol. 8. №2. – P. 43 – 56.

46. Khvalkovskiy A.V., Apalkov D., Watts S. Basic principles of STT-MRAM cell operation in memory arrays // J. Phys. D Appl. Phys. – 2013. – Vol. 46. № 7. – 074001.

47. Chen E., Apalkov D., Diao Z. Advances and future prospects of spin-transfer torque random access memory // IEEE Trans Magn. – 2010. – Vol. 46. № 6. – P. 1873–1878.

48. Kawahara T., Ito K., Takemura R. Spin-transfer torque RAM technology: review and prospect // Microelectron Reliab. – 2012. – Vol. 52. № 4. P. 613–627.

49. Pan F., Gao S., Chen C., Song C., Zeng F. Recent progress in resistive random access memories: materials, switching mechanisms, and performance // Mat. Sci. Eng. R Rep. – 2014. – Vol. 83. – P. 1 – 59.

50. Zhu L., Zhou J., Guo Z. An overview of materials issues in resistive random access memory // J. Materiomics. – 2015. – Vol. 1. № 4. – P. 285 – 295.

51. Ye C., Wu J., He G. Physical Mechanism and Performance Factors of Metal Oxide Based Resistive Switching Memory: A Review // J. Mat. Sci. Tech. – 2016. – Vol. 32. № 1. – P. 1 – 11.

52. Auciello O., Scott J. F., Ramesh R. The physics of ferroelectric memories // Phys.Today. – 1998. – Vol. 51. – P. 22–27.

53. Mikolajick T., Dehm C., Hartner W. FeRAM technology for high density applications // Microelectr. Rel. – 2001. – Vol. 41. № 7. – P. 947 – 950.

54. Zeissler K. Better FeRAM with antiferroelectric capacitors // Nat. Electron. – 2021. – Vol. 4. – 860.

55. Cassinerio M., Ciocchini N., Ielmini D. Logic computation in phase change materials by threshold and memory switching // Adv. Mater. – 2013. – Vol. 25. № 41. P. 5975–5980.

56. Wright C.D., Hosseini P. Beyond vonneumann computing with nanoscale phase-change memory devices // Adv. Func. Mater. – 2013. – Vol. 23. № 18. P. 2248–2254.

57. Hudgens S., Johnson B. Overview of phase-change chalcogenide nonvolatile memory technology // MRS Bull. – 2004. – Vol. 29. № 11. P. 829–832.

58. Ryu S.W., Oh J.H., Choi B.J. SiO incorporation effect in $Ge_2Sb_2Te_5$ films prepared by magnetron sputtering for phase change random access memory devices // Electrochem. Solid-State Lett. – 2006. – Vol. 9. № 8. – P. 259–261.

59. Nirschl T., Philipp J.B., Happ T.D. Write strategies for 2 and 4-bit multilevel phase-change memory // IEDM 2007. – 2007. – P. 461–464.

60. Wong H.P., Lee H.Y., Yu S. Metal–oxide rram // Proc. IEEE. – 2012. – Vol.100№ 6. – P. 1951–1970.

61. Burr G., Breitwisch M., Franceschini M., Garetto D., Gopalakrishnan K., Jackson B. Phase change memory technology // J. Vac. Sci. Technol. B. – 2010. – Vol. 28. 223.

62. Lee B.C., Ipek E., Mutlu O., and Burger D. Architecting phase change memory as a scalable dram alternative // ISCA. – 2009. – P. 2–13.

63. Qureshi M.K., Srinivasan V., Rivers J.A. Scalable high performance main memory system using phase-change memory technology // SIGARCH Computer Architecture. – 2009. – Vol. 37.№ 3. – P. 24–33.

64. Ferreira A.P., Zhou M., Bock S., Childers B., Melhem R., Mosse D. Increasing PCM main memory lifetime, Proceedings of the Conference on Design, Automation and Test in Europe (DATE) // European Design and Automation Association. – 2010. – P. 914–919.

65. Lee S., Bahn H., Noh S.H. CLOCK-DWF: A write-history-aware page replacement algorithm for hybrid PCM and DRAM memory architectures // IEEE Trans. Computers. – 2014. – Vol. 63. № 9. – P. 2187–2200.

66. Raoux S., Burr G.W., Breitwisch M.J., Rettner C.T., Chen Y.C., Shelby R.M. Phase-change random access memory: a scalable technology // IBM J. Res. Dev. – 2008. – Vol. 52. – P. 465–479.

69. Samsung now mass producing industry's first 2nd-generation, 10-nanometer class DRAM." https://news.samsung.com/global/samsung-now-mass-producingindustrys-first2nd-generation-10-nanometer-class-dram. - 2017.

70. Ovshinsky S.R. Reversible electrical switching phenomena in disordered structures // Phys. Rev. Lett. – 1968.- Vol. 21. № 20. – P. 1450–1453.

71. Yamada N. High Speed Overwritable Phase Change Optical Disk Material // Jpn. J. Appl. Phys. Suppl. – 1987. – V. 26. №4. – P. 61–66.

72. Neale R., Aseltine J.A. The application of amorphous materials to computer memories // IEEE Trans. Electron. Devices. – 1973. – Vol. 20. № 2. – P. 195–205.

73. Козюхин С.А. Материалы фазовой памяти на основе сложных халькогенидов и их применение в устройствах оперативной памяти // Российские нанотехнологии. – 2011. – Т. 6. № 3. – С. 50-58.

74. Tominaga J., Simpson R., Fons P., Kolobov A. The first principle computer simulation and real device characteristics of superlattice phase-change memory // Int. Electron. Dev. Meet. IEEE. – 2010. – P. 22–23.

75. Yamada N., Ohno E., Nishiuchi K., Akahira N., Takao M. Rapid-phase transitions of GeTe-Sb2Te3 pseudobinary amorphous thin films for an optical disk memory // J. App. Phys. – 1991. – Vol. 69. – P. 2849–2856.

76. Wuttig M., Yamada N. Phase-change materials for rewriteable data storage // Nat. Mater. – 2007. – Vol. 6. №11. – P. 824–832.

77. Choi Y., Song I., Park M.-H., Chung H., Chang S., Cho B. A 20nm 1.8 V 8Gb PRAM with 40MB/s program bandwidth // Int. Sol. St. Circ. Conf. ISSCC IEEE. – 2012. – P. 46–48.

78. Intel. Intel, STMicroelectronics deliver industry's first phase change memory prototypes. https://phys.org/news/2008-02-intel-stmicroelectronics-industryphase-memory. - 2008.

79. Clarke P. Exclusive: Micron drops phase-change memory - for now. http://electronics360.globalspec.com/article/3931/exclusive-micron-dropsphase-change-memory-fornow. - 2014.

80. Clarke P. Samsung moves phase-change memory to production // EETimes. – 2009. – http://www.eetimes.com/document.asp?doc_id=1171738.

81. Clarke P. Patent search supports view 3D XPoint based on phase-change. http://www.eetimes.com/author.asp?section_id 5 36&doc_id 5 1327313. - 2015.

82. Tallis B. Intel announces optane memory M15: 3D XPoint On M.2 PCIe 3.0 x4. https://www.anandtech.com/show/14437/intel-announces-optanememory-m15-3d-xpointon-m2-pcie-30-x4. - 2019.

83. Kozyukhin S.A., Lazarenko P.I., Popov A.I., Eremenko I.L. Phase change memory materials and their applications // Russ.Chem.Rev. – 2022. – Vol.91(9)

84. Orava J., Greer A.L., Gholipour B., Hewak D.W., Smith C.E. Characterization of supercooled liquid ge2sb2te5 and its crystallization by ultrafast-heating calorimetry // Nat. Mater. – 2012. – Vol. 11. № 4. – P. 279–283.

85. Burr G.W., Tchoulfian P., Topuria T., Nyffeler C., Virwani K., Padilla A. Observation and modeling of polycrystalline grain formation in $Ge_2Sb_2Te_5$ // J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. № 10. – P. 104308–104308.

86. Salinga M., Carria E., Kaldenbach A., Bornhofft M., Benke J., Mayer J. Measurement of crystal growth velocity in a melt quenched phase-change material // Nat. Commun. – 2013. – Vol. 4. – 2371.

87. Sebastian A., Le Gallo M., Krebs D. Crystal growth within a phase change memory cell // Nat. Commun. – 2014. – Vol. 5. – 4314.

88. Orava J., Hewak D.W., Greer A.L. Fragile-to-strong crossover in supercooled liquid ag-in-sbte studied by ultrafast calorimetry // Adv. Funct. Mater. – 2015. – Vol. 25. № 30. – P. 4851–4858.

89. Salinga M., Wuttig M. Phase-change memories on a diet // Science. 2011. – Vol. 332. № 6029. – P. 543–544.

90. Lee B.S., Shelby R.M., Raoux S., Retter C.T., Burr G.W., Bogle S.N. Nanoscale nuclei in phase change materials: origin of different crystallization mechanisms of ge_2sb_2te5 and aginsbte // J. Appl. Phys. – 2014. – Vol. 115. № 6. – 063506

91. Menzel S., Bottger U., Wimmer M., Salinga M. Physics of the switching kinetics in resistive memories // Adv. Funct. Mater. – 2015. – Vol. 25. № 40. – P. 6306–6325.

92. Meinders E.R., Mijritskii A. V., Pieterson L., Wuttig M. Optical Data Storage: Phase Change Media and Recording // Springer, Berlin. – 2006.

93. Matsunaga T., Yamada N. Crystallographic studies on high-speed phase-change materials used for rewritable optical recording disks // Jpn. J. Appl. Phys. - 2004. – Vol. 43. – P. 4704–4712.

94. Nonaka T., Ohbayashi G., Toriumi Y., Mori Y., Hashimoto H. Crystal structure of GeTe and $Ge_2Sb_2Te_5$ meta-stable phase // Thin Solid Films. – 2000. – Vol. 370. – P. 258–261.

95. Chen M., Rubin K.A., Barton R.W. Compound materials for reversible, phase-change opticaldata storage // Appl. Phys. Lett. – 1986. – Vol. 49. – P. 502–504.

96. Yamada N., Takenaga M., Takao M. Te–Ge–Sn–Au phase-change recording film for optical disk // Proc. SPIE. – 1986. – Vol. 695. – P. 79–85.

97. Ohno E., Yamada N., Kurumizawa T., Kimura K., Takao M. Tegesnau alloys for phase-change type optical disk memories // Jpn. J. Appl. Phys. – 1989. – Vol. 28. – P. 1235–1240.

98. Kojima R. Nitrogen doping effect on phase change optical disks // Jpn. J. Appl. Phys. -1998. – Vol. 37. – P. 2098–2103.

99. Kojima R., N. Yamada. Acceleration of crystallization speed by Sn addition to Ge–Sb–Te phase-change recording material // Jpn. J. Appl. Phys. – 2001. – Vol.40. – P. 5930–5937.

100. Yusu K., Nakai T., Ashida S., Ohmachi N., Morishita N., Nakamura N. Highspeed crystallization characteristics of Ge–Sb Te–Bi materials used for next generation rewritable DVD with blue laser and NA = 0.65 // Proc. E\PCOS05. – 2005.

101. Kusada H., Hosaka T., Kojima R., Yamada N. Effect of excess Sb on GeTe–Sb_2Te_3–Bi_2Te_3 recording films // Proc. 18th Symp. PCOS2005. – 2006. – P. 32–35.

102. Iwasaki H., Ide Y., Harigaya M., Kageyama Y., Fujimura I. Completely erasable phase-change optical disk // Jpn. J. Appl. Phys. – 1992. – Vol. 31. – P. 461–465.

103. Horie M., Nobukuni N., Kiyono K., Ohno T. High-speed rewritable DVD up to 20 m/s with nucleation-free eutectic phase-change material of Ge($Sb_{70}Te_{30}$)+Sb // Proc. SPIE 4090. – 2000. – P. 135–143.

104. Kato T. The phase change optical disc with the data recording rate of 140 Mbps // Jpn. J. Appl. Phys. – 2002. – Vol. 41. – P. 1664–1667.

105. Iwasaki H. Completely erasable phase-change optical disc. II. Application of Ag–In–Sb–Te mixed-phase system for rewritable compact disc compatible with CD-velocity and double CD-velocity // Jpn. J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 32. – P. 5241–5247.

106. Afonso C. N., Solis J., Catalina F., Kalpouzos C. Ultrafast reversible phase-change in GeSb films for erasable optical storage // Appl. Phys. Lett. – 1992. – Vol. 60. – P. 3123–3125.

107. Yuzurihara H., Iwasa H., Kaneko Y. GeSbSnMn for high speed BD-RE media // Proc. 17th Symp. PCOS2005. – 2005. – P. 19–22.

108. Welnic W., Botti S., Reining L., Wuttig M. Origin of the optical contrast in phase change materials // Phys. Rev. Lett. – 2007. – Vol. 98. – 236403.

109. Baker D.A., Paesler M. A., Lucovsky G., Agarwal S.C., Taylor P.C. Application of bond constraint theory to the switchable optical memory material $Ge_2Sb_2Te_5$ // Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96. – 255501.

110. Kohara S. Structural basis for the fast phase change of $Ge_2Sb_2Te_5$: ring statistics analogy between the crystal and amorphous states // Appl. Phys. Lett. – 2006. – Vol. 89. – 201910.

111. Kalb J.A., Wuttig M., Spaepen F. Calorimetric measurements of structural relaxation and glass transition temperatures in sputtered films of amorphous Te alloys used for phase change recording // J. Mater. Res. – 2007. – Vol. 22. – P. 748–754.

112. Kalb J.A., Spaepen F., Wuttig M. Kinetics of crystal nucleation in undercooled droplets of Sb- and Te-based alloys used for phase change recording // J. Appl. Phys. – 2005. – Vol. 98. – 054910.

113. Skelton J.M., Elliott S. R. In silico optimization of phase-change materials for digital memories: a survey of first-row transition-metal dopants for $Ge_2Sb_2Te_5$ // J. Condens. Matter Phys. – 2013. – Vol. 25. – 205801.

114. Ebina A., Hirasaka M., Nakatani K. Oxygen doping effect on Ge–Sb–Te phase change optical disks// J. Vac. Sci. Technol. A. – 1999. – Vol. 17. – P. 3463–3466.

115. Chen Y., Rettner C., Raoux S., Burr G., Chen S., Shelby R. Ultra-thin phase change bridge memory device using ge sb // 200 International Electron Devices Meeting, IEEE. – 2006. – P. 1– 4.

116. Singh P., Singh A., Sharma J., Kumar A., Mishra M., Gupta G., Thakur A. Reduction of Rocksalt Phase in Ag-Doped $Ge_2Sb_2Te_5$: A Potential Material for Reversible Near-Infrared Window // Phys. Rev. Appl. – 2018. – Vol. 10. – 054070.

117. Friedrich I., Weidenhof V., Njoroge W., Franz P., Wuttig M. Structural transformations of $Ge_2Sb_2Te_5$ films studied by electrical resistance measurements // J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87. – P. 4130–4134.

118. Cho W.Y. A 0.18-μm 3.0-V 64-Mb nonvolatile phase-transition random access memory (PRAM) // IEEE J. Solid-State Circuits. – 2005. – Vol. 40. P. 293–300.

119. Bez R., Pirovano. A. Non-volatile memory technologies: emerging concepts and new materials // Mater. Sci. Semicond. Proc. – 2004. – Vol. 7. – P. 349–355.

120. Lankhorst M.H.R., Wolters R.A.M. Low-cost and nanoscale non-volatile memory concept for future silicon chips // Nature Mater. – 2005. – Vol. 4. – P. 347–352.

121. Hanzawa S. A 512 kB embedded phase change memory with 416 kb/s write throughput 100 μA cell write current // ISSCC Digest Tech. – 2007. – P. 474–475.

122. M. Wuttig. Phase-change materials—towards a universal memory // Nature Mater. – 2005. – Vol. 4. – P. 265–266.

123. Pirovano A., Lacaita A.L., Benvenuti A., Pellizzer F., Bez R. Electronic switching in phase-change memories // IEEE Trans. Electron Devices. – 2004. – Vol. 51. – P. 452–459.

124. Merget F., Kim D.H., Bolivar P.H., Kurz H. Lateral phase change random access memory cell design for low power operation // Microsyst. Technol. – 2007. – Vol. 13. – P. 169–172.

125. Kim D.H., Merget F., Forst M., Kurz H. Threedimensional simulation model of switching dynamics in phase change random access memory cells // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 101. – 064512.

126. Kastner M., Adler D., Fritsche H. Valence-alternation model for localized gap states in lone-pair semiconductors // Phys. Rev. Lett. – 1976. – Vol. 37. P. 1504–1507.

127. Lu W., Lieber C.M. Nanoelectronics from the bottom up // Nature Mater. – 2007. – Vol. 6. – P. 841–850.

128. Raoux S., Rettner C.T., Jordan-Sweet J.L., Kellock A.J., Topuria T., Rice P.M., Miller D. C. Direct observation of amorphous to crystalline phase transitions in nanoparticle arrays of phase change materials // J. Appl. Phys. – 2007. – Vol. 102. № 9. – P 094305–094308.

129. Cheng H.Y., Raoux S., Chen Y.C. The crystallization behavior of stoichiometric and off-stoichiometric Ga–Sb–Te materials for phase-change memory // J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 107. – 074308.

130. Behera J.K., Zhou X., Ranjan A., Simpson R.E. Superlattices based on van der Waals 2D materials // ACS Appl. Mater. Interfaces. – 2018. – Vol. 10. – P. 15040–15050.

131. Tanaka K. Notes on Reproducibility of $Ge_2Sb_2Te_5$ Properties // Phys. Status Solidi B. – 2020. – Vol. 257. – 1900756.

132. Bala N., Khan B., Singh K. Recent advances in doped $Ge_2Sb_2Te_5$ thin film based phase change memories // Mater. Adv. – 2023. – Vol. 4. – 747.

133. Ji-Lin X., Bo L., Zhi-Tang S., Song-Lin F., Bomy C. Electrical Properties of Ag-Doped $Ge_2Sb_2Te_5$ Films Used for Phase Change Random Access Memory // Chin. Phys. Lett. – 2005. –Vol. 22. – 934.

134. Kanda N., Thakur A., Singh A. Modification of structural and optical properties of Ag doped $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films using swift heavy ion irradiation //AIP Conf. Proc. – 2019. – Vol. 2352. – 030260.

135. Lencer, D., Salinga, M., Wuttig, M. (2011). Design Rules for Phase-Change Materials in Data Storage Applications. Advanced Materials, 23(18), 2030–2058.

136. Raoux S., Wełnic W., Ielmini D. Phase Change Materials and Their Application to Nonvolatile Memories // Chem. Rev. – 2010. – V. 110. – P. 240–267.

137. Redaelli A., Pirovano A., Benvenuti A., Lacaita A.L. Threshold switching and phase transition numerical models for phase change memory simulations // J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103. – P. 111101

138. Qureshi M.K., Franceschini M.M. Improving Read Performance of Phase Change Memories via Write Cancellation and Write Pausing // 18th International Symposium on High-Performance Computer Architecture HPCA'2010. – 2010. – P. 1-11.

139. Wong H.S.P. Phase Change Memory // Proceedings of the IEEE. – 2010. – Vol. 98. №12. P. 2201 – 2227.

140. Kikuchi S., Oh D.Y., Kimura I. Preparation of $Ge_2Sb_2Te_5$ Thin Film for Phase Change Random Access Memory by RF Magnetron Sputtering and DC Magnetron Sputtering // MRS Online Proceedings Library. – 2006. – 918. – 7100810.

141. Турманова К.Н., Толепов Ж.К., Жакыпов А.С. Технология получения и оптические свойства наноразмерных пленок GST, модифицированных примесью металла в аморфном и кристаллическом состояниях // Вестник Казахстанско-Британского технического университета. – 2018. – 16(2)

142. Yin Q., Chen L. Microstructure and crystallization kinetics of $Ge_2Sb_2Te_5$–Sn phase change materials // J Mater Sci: Mater Electron. – 2018. – 29. – P. 16523–16533

143. Singh P., Singh A.P., Thakur A. Thermal stability improvement and crystallization behavior of Ag doped $Ge_2Sb_2Te_5$ phase change materials // J Mater Sci: Mater Electron. – 2019. – 30. – P. 3604–3610

144. Mio A.M., Privitera S.M.S., Bragaglia V. Role of interfaces on the stability and electrical properties of $Ge_2Sb_2Te_5$ crystalline structures // Sci. Rep. – 2017. – 7(2616)

145. Madhavan V.E., Carignano M., Kachmar A. Crystallization properties of arsenic doped GST alloys // Sci. Rep.– 2019. – Vol.9. – 12985.

146. Shalini A., Liu Y., Katmis F. Coherent phonon modes of crystalline and amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films: a fingerprint of structure and bonding // J. Appl. Phys. – 2015. – Vol.117. – 025306.

147. Sun X., Ehrhardt M., Lotnyk A., Lorenz P. Crystallization of $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films by nano- and femtosecond single laser pulse irradiation // Sci Rep. – 2016. – Vol.6. 28246.

148. Havel J., Houska J. Thin films of $Ge_2Sb_2Te_5$ prepared by pulsed laser deposition, properties and plume particles analysis // E PCOS. – 2007.

149. Du J., Zhou J., Zhan L., Yang N. Investigation of the Crystallization Characteristics of Intermediate States in $Ge_2Sb_2Te_5$ Thin Films Induced by Nanosecond Multi-Pulsed Laser Irradiation // Nanomaterials – 2022. – Vol.12.536

150. Kozyukhin S., Vorobyov Yu., Sherchenkov A. Isothermal crystallization of $Ge_2Sb_2Te_5$ amorphous thin films and estimation of information reliability of PCM cells // Physica status solidi (a) – 2016. – Vol.213.7. – P.1831-1838

151. Bashir A., Awan T.I., Tehseen A. Thermal evaporation. Chapter 3 – Interfaces and surfaces // Chemistry of nanomaterials. – 2020. – P.51-87.

152. Zhang Q., Sando D., Nagarajan V. Chemical route derived bismuth ferrite thin films and nanomaterials // Journal of materials chemistry C – 2016. – Vol.4.4092

153. Choi B.J., Choi S., Shin Y.C., Kim K.M. Combined atomic layer and chemical vapor deposition, and selective growth of $Ge_2Sb_2Te_5$ films on TiN/W contact Plug // Chemistry of materials – 2007. – Vol.19.18. – P.4387-4389

154. Machida H., Hamada S., Horiike T. Chemical vapor deposition of GeSbTe thin films for next-generation phase change memory // Japanese journal of Applied Physics. – 2010. – Vol.49(5)

155. Simandan I.D., Sava F., Buruiana A.T., Galca A.C. Influence of deposition method on the structural and optical properties of $Ge_2Sb_2Te_5$ // Materials. – 2021. – Vol.14.3663.

156. Zhang Q., Lian C., Xu Q., Yu Y., Skowronski M. Density of amorphous sputtered $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films // AIP Advances. – 2023. – Vol.13.015014

157. Ghasempour-Mouziraji M., Lagarinhos J., Afonso D. A review study on metal powder materials and processing parameters in laser metal deposition // Optics & Laser Technology. – 2024. – Vol.170.110226

158. Vinila V.S., Isac J. Chapter 14 – Synthesis and structural studies of superconducting perovskite $GdBa_2Ca_3Cu_4O_{10.5+\delta}$ nanosystems // Design, Fabrication, and Characterization of Multifunctional Nanomaterials – 2022. – P. 319-341.

159. Inkson B.J. 2 – Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization // Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods. – 2016. – P.17-43.

160. Palani N., Elangovan R.D. Chapter 21 – Microbial-mediated copper nanoparticles synthesis, characterization, and application // Agri-Waste and Microbes for Production of Sustainable Nanomaterials. – 2022. – P. 507-533.

161. Butler H., Ashton L., Bird B. Raman spectroscopy to characterize biological materials // Nature Protocol. – 2016. – Vol.11. – P. 664-687.

162. Сарсембинов Ш.Ш., Приходько О.Ю., Мальтекбасов М.Ж., Рягузов А.П., Максимова С.Я. Структурная и примесная модификация электронных свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников: монография // Алматы: Қазақ университеті. – 2015. – с. 156

163. Hanak J.J., Lehmann H.W., Weher R.K. Calculation of deposition profiles and compositional analysis of cosputtered films // J. Appl. Phys. – 1972. – Vol. 43.4. – P. 1666-1673.

164. Kumar S., Singh D., Thangaraj R. Optical properties and phase transition in photodoped amorphous Ge-Sb-Te:Ag thin films // Thin Solid Films. – 2013. – Vol.540. – P. 271-276.

165. Wang K., Wamwangi D., Ziegler S., Steimer C., and Wuttig M. Influence of Bi doping upon the phase change characteristics of $Ge_2Sb_2Te_5$ // J Appl Phys. – 2004. – Vol. 96. – P. 5557–5562.

166. Park T.-J., Choi S.-Y., Kang M.-J. Phase transition characteristics of Bi/Sn doped $Ge_2Sb_2Te_5$ thin films for PRAM application // Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. P. 5049–5055.

167. Bai N., Liu F.R., Han X.X. A study on the crystallization behavior of Sn-doped amorphous $Ge_2Sb_2Te_5$ by ultraviolet laser radiation // Applied Surface Science. – 2014. – Vol. 316. – P. 202-206.

168. Kumar J., Kumar P., Ahmad M. Phase transformation in Pb: GeSbTe chalcogenide films // The European Physical Journal Applied Physics. – 2008. – Vol. 44. – P. 117-123.

169. Singh G., Kaura A., Mukul M. Electrical, optical, and thermal properties of Sn-doped phase change materials $Ge_2Sb_2Te_5$ // Journal of Materials Science – 2013. – Vol. 48. – P. 299-303.

170. Yoo W.S., Kim B.G., Jin S.W. Room temperature photoluminescence and Raman characterization of interface characteristics of SiN/SiO2/Si prepared under various deposition techniques and conditions // ECS Journal of Solid State Science and Technology. – 2015. – Vol. 4. – P. 76-82.

171. Турманова К.Н., Толепов Ж.К., Жакыпов А.С. Технология получения наноразмерных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$, модифицированных примесью серебра // Сборник трудов V международной научной конференции «Современные проблемы физики конденсированного состояния, нанотехнологии и наноматериалов (Сарсембиновские чтения)». – 2018. – С. 175–177.

172. Kongilkosheva A., Zhakypov A.S., Prikhodko O.Yu. Production technology and structure of $Ge_2Sb_2Te_5$ nanosized films modified by silver // International scientific conference od students and young scientists «Farabi Alemi». – 2020. – P. 206.

173. Turmanova K., Zhakypov A. Structure of nanosized $Ge_2Sb_2Te_5$ films with silver impurity // 9th International Conference on Amorphous and Nanostructured Chalcogenides. – 2019. – P.61-62.

174. Жакыпов А.С., Толепов Ж.К., Исмаилова Г.А. Изменение структуры наноразмерных аморфных пленок $Ge_2Sb_2Te_5$<Bi> при лазерном облучении // Вестник ВКТУ. – 2022. – №3. – С. 104-111.

175. Zhakypov A., Maksimova S., Prikhodko O. Effective penetration depth of optical radiation in nanoscaled modified $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> films // The 8th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2020). – 2020. – P. 64.

176. Prikhodko O.Yu., Ismailova G.A., Zhakypov A.S. Structural transformation of thin $Ge_2Sb_2Te_5$<Ag> films produced by ion-plasma co-sputtering under laser irradiation // Journal of Electronic Materials. – 2023. – Vol. 52. – P. 2492-2498.

177. Zhakypov A., Maksimova S., Prikhodko O. Nanoscaled $Ge_2Sb_2Te_5$ films structure transformation influenced by laser irradiation // The 7th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2019). – 2019. – P. 64.

178. Zhakypov A.S., Prikhodko O.Yu., Ismailova G.A. The features of nanoscaled $Ge_2Sb_2Te_5$ films structure transformation influenced by laser irradiation // Аморфные и Микрокристаллические полупроводники. – 2021. – С. 99.

179. Tolepov Zh., Prikhodko O., Zhakypov A. Structure and electronic properties of layered Ge-Sb-Te based alloys // The 10th International Conference on Nanomaterials and Advanced Energy Storage Systems (INESS-2022). – 2022. – P. 92.

180. Фефелов С.А., Казаков Л.П., Богословский Н.А., Жакыпов А.С. Аморфные и Микрокристаллические полупроводники. – 2023. – С. 93-94.

181. Mikhailova S.L., Prikhodko O.Yu., and Zhakypov A.S. Thermal stability of the structure and optical properties of nanostructured TiO_2 films // Russian Physics Journal. – 2021. – Vol. 64. – P. 2045-2051.