

## АННОТАЦИЯ

диссертации на соискание ученой доктора философии PhD  
по специальности 6D071000 – Материаловедение и технология новых  
материалов

### **Толепова Жандоса Каирмаганбетовича** **«Структура и электронные свойства модифицированных пленок** **GeSbTe»**

**Общая характеристика работы.** В диссертационной работе представлены результаты экспериментального исследования структуры и электронных свойств тонких пленок халькогенидного стеклообразного полупроводника системы Ge-Sb-Te состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , модифицированного примесью висмута.

#### **Актуальность темы.**

Физика и техника некристаллических материалов являются одной из динамично развивающихся областей физики конденсированного состояния, материаловедения и нанотехнологий. В большом многообразии материалов с некристаллической структурой особое место занимает класс халькогенидных стеклообразных полупроводников (ХСП), обладающих рядом уникальных свойств и явлений, таких, как эффект переключения и памяти, фотоструктурные превращения, слабое влияние примеси на электронные свойства, не имеющих аналогов в кристаллических материалах. Эти свойства ХСП обусловлены особенностями их атомной структуры, наличием неподеленных пар электронов у атомов и большой плотностью локализованных электронных состояний, основу которой составляют собственные заряженные дефекты структуры, закрепляющие уровень Ферми в середине запрещенной зоны.

Эффект переключения наблюдается в тонких пленках ХСП и связан с обратимым скачкообразным уменьшением сопротивления ХСП в сильных электрических полях. Если после эффекта переключения возникает перестройка локальной структуры, приводящая к ее кристаллизации, и состояние с низким сопротивлением сохраняется даже при отсутствии внешнего электрического поля, то такой эффект называется эффектом памяти.

На основе эффекта фазового перехода «стекло-кристалл» сформировался отдельный класс носителей информации для запоминающих устройств энергонезависимой памяти типа РСМ (Phase Change Memory) с высокими показателями быстродействия и надежности. В устройствах РСМ применяются ХСП сложных, с лабильной структурой, составов системы Ge-Sb-Te. Из них наиболее перспективным для использования в устройствах РСМ на сегодняшний день является состав  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , лежащий на линии квазибинарного разреза  $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ .

Возможность управления электронными свойствами и структурой материалов на основе Ge-Sb-Te в аморфном и кристаллическом состоянии

позволит существенно расширить область их применения и представляет собой важную научную и практическую задачу.

Для изменения физико-химических свойств ХСП применяют два подхода, основанных на структурной и примесной модификации [1]. Оба этих подхода для получения пленок ХСП позволяет реализовать метод ионно-плазменного высокочастотного распыления. С одной стороны, в работе [2] было показано, что пленки ХСП, полученные ионно-плазменным распылением, отличаются по своей структуре и электронным параметрам от пленок, полученных методом термического испарения в вакууме, что связано с существенно разными условиями парообразования и конденсации атомов. С другой стороны, метод ионно-плазменного со-распыления ХСП и металла позволяет получать аморфные пленки с большой концентрацией примеси, избегая кристаллизации, и значительно изменять их электронные свойства [3]. Такой метод управления электронными свойствами ХСП получил в литературе название метода «холодного» легирования или модифицирования (химической модификации) [4]. Кроме того, важно отметить, что метод ионно-плазменного распыления для получения пленок сложных и многокомпонентных составов, каким является состав  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , имеет ряд преимуществ перед широко используемым методом термического испарения, так как позволяет получать однородные по составу пленки с заданным соотношением компонентов.

В качестве модифицирующей примеси для пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  в наших исследованиях был использован висмут. Это связано с тем, что  $\text{Bi}$  может являться изовалентной и изоморфной примесью для одного из основных компонентов состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и позволит осуществить легирование по механизму замещения [5,6]. Помимо этого, атомы висмута могут заполнять имеющиеся вакансии в структуре  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , концентрация которых по данным [7-9] может достигать до 20 %. Существенно, что модифицирование составов  $\text{Ge-Sb-Te}$  висмутом, приводит к уменьшению времени их кристаллизации на 30% [10,11] и к смене типа проводимости с  $p$ -типа на  $n$ -тип [12, 13]. Однако в этих немногочисленных работах не было проведено комплексное исследование влияния примеси  $\text{Bi}$  на структуру, оптические и электрические свойства пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , а эффект переключения и памяти практически не исследовался.

Таким образом, для выяснения эффективности управления электронными свойствами некристаллического полупроводникового материала  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  путем примесной модификации висмутом необходимо проведение комплексного исследования структуры и электронных свойств материала  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$ .

**Целью диссертационной работы** является изучение структуры и электронных свойств аморфных и кристаллических тонких пленок ХСП состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , модифицированного примесью  $\text{Bi}$ , полученных методом ионно-плазменного высокочастотного со-распыления.

Для реализации указанной цели были поставлены следующие задачи:

- отработать технологию получения тонких аморфных пленок состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  методом ионно-плазменного высокочастотного распыления в атмосфере аргона с соотношением компонентов, соответствующих составу исходного ХСП;

- отработать технологию получения модифицированных аморфных пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$  методом ионно-плазменного высокочастотного распыления комбинированной мишени халькогенидный полупроводник - металл;

- изучить состав и структуру плёнок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$  в аморфном и кристаллическом состояниях;

- исследовать влияние примеси Bi на оптические и электрические свойства аморфных и кристаллических тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$ , определить оптический контраст пленок и их основные полупроводниковые параметры;

- провести исследования влияния примеси Bi на параметры эффекта переключения и памяти в тонких пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$ .

**Объект исследования.** Аморфные и кристаллические тонкие пленки состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  и  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$ , полученные методом ионно-плазменного распыления.

**Предмет исследования.** Структура и электронные свойства аморфных и кристаллических тонких пленок ХСП состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , модифицированных примесью висмута, и параметры эффекта переключения.

**Экспериментальные и теоретические методы.** Состав и структура пленок исследовались методом энергодисперсионного анализа и методами сканирующей электронной микроскопии, спектроскопии комбинационного рассеяния света; рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии; использовались методы исследования электрических, оптических и фотоэлектрических свойств, а также методика исследования процесса эффекта переключения и памяти.

**Достоверность и обоснованность.** Эксперименты проводились на современном оборудовании с применением апробированных методов исследования и инновационных подходов. Обсуждение полученных результатов проводилось на каждом этапе выполнения на научных семинарах кафедры, на международных и республиканских конференциях, симпозиумах с участием ведущих специалистов в данной области. Полученные результаты проходили проверку на достоверность и обоснованность при рецензировании публикаций в периодических международных научных журналах и докладах международных конференций, входящих в базы данных Thompson Reuters и Scopus. Также результаты исследования прошли проверку в патентном бюро Республики Казахстан, на основании чего автором был получен патент.

#### **Научная новизна работы**

- Результаты комплексного исследования структуры и электронных свойств тонких аморфных и кристаллических пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$  с концентрацией Bi до 15,9 ат.%, полученных методом ионно-плазменного высокочастотного со-распыления. Установлено, что в структуре пленок не

присутствуют кластеры висмута, и основные полупроводниковые параметры аморфных и кристаллических пленок существенно зависят от концентрации примеси.

- Впервые с использованием метода РФЭС показано, что в аморфных и кристаллических пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$  атомы висмута образуют разнообразные химические соединения с компонентами матрицы, и при концентрации, равной ~6,3 ат.%, висмут взаимодействует только с атомами Te, образуя соединения  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ .

- Изучено спектральное распределение оптического контраста (ОС) в пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$ . Установлено, что в диапазоне видимого света величина ОС у пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$  существенно больше, чем у пленок без примеси. Впервые показано, что пленки  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi } 6,3 \text{ ат.}\%\rangle$  характеризуются наибольшим ОС в спектральном диапазоне от 630 до 800 нм, а пленки  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi } 15,9 \text{ ат.}\%\rangle$  - в диапазоне от 360 до 600 нм.

- Изучено влияние примеси висмута на параметры эффекта переключения и памяти в тонких пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$ . Впервые показано, что оптимальными параметрами эффекта характеризуются пленки с концентрацией Bi, равной ~6,3 ат.%.

### **Практическая значимость исследования**

- Показано, что методом ионно-плазменного высокочастотного со-распыления, возможно получение пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$  с концентрацией Bi до 15,9 ат.% с аморфной структурой, не содержащей металлических кластеров висмута.

- Показана возможность эффективного управления электронными свойствами аморфных и кристаллических тонких пленок состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , в широких пределах путем примесной модификации висмутом.

- Пленки  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$  с концентрацией Bi равной, 6,3 и 15,9 ат.% являются перспективным материалом для оптических дисков CD-RW, DVD, Blu-Ray.

- Пленки  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi } 6,3 \text{ ат.}\%\rangle$  перспективны для применения в энергонезависимых ячейках записи и хранения информации нового поколения.

### **Положения, выносимые на защиту**

- Структура тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , модифицированных Bi методом ионно-плазменного высокочастотного со-распыления, при концентрации примеси Bi до 15,9 ат.% представляет собой аморфную матрицу, химический состав которой определяется в основном и соединениями  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , GeTe и  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{GeO}_2$  и элементами Ge, Sb, Te.

- Кристаллизация аморфных пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$  сопровождается образованием дополнительных химических соединений  $\text{TeO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BiSbO}_4$ ,  $\text{Bi}_2\text{Sb}_2\text{O}_4$  и  $\text{Bi}_2\text{Ge}_3\text{O}_9$ , не наблюдаемых в аморфной фазе.

- Величиной и спектральным распределением оптического контраста в пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$  можно эффективно управлять, изменяя концентрацию примеси висмута.

- Оптимальные параметры эффекта переключения и памяти в тонких пленках  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5\langle\text{Bi}\rangle$ , наблюдаемые при концентрации висмута, равной 6,3 ат.%, определяются особенностью их структуры, которая заключается в том, что в аморфном и кристаллическом состоянии пленок атомы висмута образуют химическое соединение только с атомами теллура.

**Апробация работы.** Основные результаты работы докладывались на:

- 13th Inter. Conf. "NON-CRYSTALLINE MATERIALS" (NCM-13). 24-29 jul., Canada, Halifax. -2016.
- IEEE 36th International Conference on Electronics and Nanotechnology (ELNANO-2016) - 19-21 April, Kiev, Ukraine. - 2016
- Международная конференция «Аморфные и микрокристаллические полупроводники» (AMS), 4-7 июля Санкт-Петербург, Россия. -2016.
- XIII международная научная конференция «Физика твердого тела» (ФТТ), 26-28 апреля Астана, Казахстан. -2016.
- IV International Scientific Conference "Modern problems condensed matter physics, nanotechnologies and nanomaterials". 10-12 october, Almaty, Kazakhstan. -2016.
- 10th Intern. Conf. "Chaos and structures in nonlinear systems. Theory and experiment". Almaty, Kazakstan, 2017.
- V Международная научная конференция «СОВРЕМЕННЫЕ ПРОБЛЕМЫ ФИЗИКИ КОНДЕНСИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ, НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОМАТЕРИАЛОВ» (Сарсембиновскме чтения), 17-18 мая, Алматы, Казахстан. -2018.

**Связь диссертационной работы с научно-исследовательскими программами.** Диссертационная работа выполнялась в рамках НИР по программе грантового финансирования фундаментальных исследований КН МОН РК по приоритету «Фундаментальные исследования в естественно-научной сфере» по темам №ГР 0215РК01347 (2015-2017 г.) и №ГР 0118РК01188 (2018-2019 гг.)

**Публикации и личный вклад диссертанта.** По материалам диссертации опубликовано 10 печатных работах, в том числе 1 статья в журнале, входящем в базу данных Thomson Reuters и Scopus (IF=2,48; SJR=0,72), 4 публикации (включая 1 патент) в изданиях, рекомендуемых ККСОН, 6 в материалах международных конференций, из них 4, входящих в базу данных Thompson Reuters.

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, трех разделов, заключения и списка использованных источников. Работа изложена на 102 страницах печатного текста, содержит 83 рисунка, 12 таблиц и список использованных источников из 99 наименований.