

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования  
«Тверской государственный университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего  
профессионального образования  
«Рязанский государственный радиотехнический университет»

*На правах рукописи*

Батуркин Сергей Александрович

ИССЛЕДОВАНИЕ ТОКОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ХАЛЬКОГЕНИДНЫХ  
СТЕКЛООБРАЗНЫХ ПОЛУПРОВОДНИКОВ СОСТАВА GST-225,  
ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ И БОРОМ

01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель,  
кандидат технических  
наук, доцент  
Клочков Анатолий Яковлевич

Тверь – 2015

## Содержание

Обозначения и сокращения .....	4
Введение.....	5
Глава 1. Обзор информационных источников .....	8
1.1. Эффект памяти .....	9
1.2. Тонкие пленки.....	12
1.3. Энергонезависимая память на основе ХСП.....	15
1.4. Надежность устройств фазовой памяти и связь с физико-химическими свойствами материалов .....	19
1.5. Технические характеристики ячеек фазовой памяти.....	21
1.6. Заключение по обзору и постановка задачи исследования .....	22
Глава 2. Исследование принципов функционирования стеклообразных халькогенидных полупроводников, легированных азотом и бором.....	23
2.1. Моделирование.....	24
2.1.1. Численные методы.....	24
2.1.2. Влияние примесей на параметры решетки .....	28
2.1.3. Электронные структуры легированного кристаллического $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	30
2.1.4. Примеси в аморфных $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	32
2.1.5. Электронные структуры легированного аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	37
2.1.6. Кристаллизация аморфных $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .....	38
2.2. Расчет электрофизических характеристик многослойных наноразмерных пленок и покрытий.....	42
2.2.1. Электропроводность плёнок .....	43
2.2.2. Механизмы переноса носителей в плёнках и структурах .....	44
2.2.3. Токи, ограниченные пространственным зарядом.....	45
2.3. Методы создания пленок .....	46
Глава 3. Разработка математической модели физических процессов в неупорядоченных полупроводниках структуры GST-225 и моделей массива ЯЭФП.....	48
3.1. Описание нелинейности ВАХ и эффекта переключения .....	48
3.1.1. Вычисление вероятности термостимулированной туннельной ионизации U-минус центров 48	
3.1.2. Сечение захвата электронов на ионизованный центр .....	53
3.1.3. Проводимость тонкой пленки ХСП.....	54
3.2. Разработка программы анализа массива ячеек энергонезависимой фазовой памяти (ЯЭФП) на основе ХСП состава GST-225 .....	57
3.2.1. Разработка алгоритма анализа массива ЯЭФП.....	57
3.3. Оценка корректности математической модели ЯЭФП.....	59
3.3.1. Проверка корректности работы программы и выбор числа конечных элементов по заданной точности вычислений.....	59
3.4. Параметрическая идентификация R-C-NR ЯЭФП.....	62
3.4.1. Общая концепция процесса идентификации параметров ЯЭФП .....	62
3.4.2. Модернизированный метод градиентного спуска параметрической идентификации R-C-NR ЯЭФП.....	67

3.5. Разработка средств и методов автоматизированного измерения электрофизических параметров образцов R-C-NR ЯЭФП.....	68
3.5.1. Диагностико-измерительная система электрофизических параметров ЯЭФП на основе RC-ЭРП.....	68
3.6. Программа идентификации R-C-NR ЯЭФП и исследование алгоритмов идентификации на основе опытных образцов ЯЭФП.....	71
3.6.1. Исследование алгоритмов идентификации с применением PSpice-моделей R-C-NR ЯЭФП.....	71
3.7. Выводы.....	74
Глава 4. Проведение экспериментальных исследований образцов нелегированных и легированных неупорядоченных полупроводников состава GST-225.....	75
4.1. Разработка макета установки для синтеза неупорядоченных полупроводников.....	75
4.2. Получение экспериментальных образцов нелегированных и легированных неупорядоченных полупроводников.....	80
4.3. Результаты исследовательских испытаний экспериментальных образцов нелегированных и легированных неупорядоченных полупроводников.....	81
4.4. Разработка модели конструкции ячейки энергонезависимой фазовой памяти.....	84
4.5. Экспериментальная проверка адекватности результатов моделирования ЯЭФП.....	86
4.5.1. Апробация и количественная оценка методик идентификации на основе опытных образцов R-C-NR ЯЭФП.....	90
Заключение.....	96

## Обозначения и сокращения

- a-GST – аморфный  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ;
- c-GST – кристаллический  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ .
- GST-225 - халькогенидный стеклообразный полупроводник состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ;
- PCM - phase-change memory;
- АСМ – атомно-силовая микроскопия;
- ВАХ – вольтамперная характеристика;
- ИС – интегральная схема;
- ЛПЦВ - линейные присоединенные цилиндрические волны (метод ЛПЦВ);
- ОЭС - Оже электронная спектроскопия (Auger electron spectroscopy (AES));
- ПЭМ – просвечивающая электронная микроскопия;
- РСА – рентгеноструктурный анализ (XRD; X-ray diffractometer);
- РФА – рентгенофазовый анализ (XRD; X-ray diffractometer);
- РЭМ – растровая электронная микроскопия;
- СЗМ - сканирующая зондовая микроскопия;
- ТОПЗ - токи, ограниченные пространственным зарядом.
- ХСП – халькогенидный стеклообразный полупроводник;
- ЯЭФП - ячейках энергонезависимой фазовой памяти;

## Введение

**Актуальность темы.** Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), интенсивное изучение которых началось в середине 50х годов 20 века после открытия Б.Т.Коломойцем и Н.А.Горюновой у них полупроводниковых свойств [1], выдвинули перед исследователями ряд фундаментальных вопросов, решение которых в той или иной степени за прошедшие 50 лет привело к практическому использованию ХСП в разнообразных приборах [2]. Известно, что возможность легирования кристаллических полупроводников явилась одним из важнейших факторов, способствовавших развитию полупроводниковой электроники [3]. Практически начиная с первых экспериментальных исследований [4], было обнаружено, что ХСП не легируются в том смысле как это принято в кристаллических полупроводниках. Н.Ф.Мотт [5] объяснил такую характерную нелегируемость ХСП способностью атомов насыщать свои ковалентные связи уже в расплаве, которая затем сохраняется и в твердом состоянии [6].

Экспериментально было показано, что некоторые примеси [7] способны сильно изменять электрические свойства, и в большинстве случаев это трактуется как изменения состояний в щели подвижности, связанные с дефектными состояниями, что позволяет сделать предположения о природе как примесных, так и собственных дефектов [8].

Одно из основных свойств ХСП, используемых в современной микроэлектронной промышленности, является изменение фазового состояния и как следствие проводимости под воздействием внешних воздействий. Данное свойство находит все более широкое применение в промышленности, что обуславливает актуальность исследований в данном направлении.

**Цель работы.** Целью настоящего диссертационного исследования является исследование особенностей фазового перехода ХСП на основе GST-225 в целях повышения их термостабильности для дальнейшего использования в ячейках энергонезависимой фазовой памяти (ЯЭФП). Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

1. выявить основные токовые характеристики и установить механизмы функционирования стеклообразных халькогенидных полупроводников, легированных азотом и бором;
2. разработать математическую модель физических процессов фазового перехода в неупорядоченных полупроводниках структуры GST -225;
3. разработать модель массива ЯЭФП с учетом неоднородности свойств ХСП состава GST-225;

4. разработать оптимизированные алгоритмы анализа, синтеза и параметрической идентификации ЯЭФП;
5. выявить оптимальные параметры импульсов напряжения для изменения фазового состояния и получить значения числа циклов перезаписи для образцов ХСП легированных бором и азотом.

**Методы исследований.** Поставленные задачи решались с помощью различных методов, включая численные методы, методы линейных преобразований, функций Грина, метод ЛПЦВ, методы дифференцирования. Для решения задачи определения механизма переноса носителей в пленках ХСП был предложен метод генерации и переноса носителей за счёт токов термоэмиссии. Для расчёта ВАХ структуры ХСП и распределения в ней потенциала было решено уравнение Пуассона, распределение концентрации носителей в котором даётся уравнением Максвелла-Больцмана.

Вычисление вероятности термостимулированной туннельной ионизации  $U$ -минус центров основывалось на модели Хуанга-Риса. Для синтеза ЯЭФП различных конструктивных вариантов использовались генетические алгоритмы, при этом для их оптимизации использовался в частности метод Катхилла-Макки.

**Научная новизна.** В диссертационной работе впервые:

1. детально исследовано влияние легирования ХСП состава GST-225 бором и азотом на изменение проводимости при изменении фазового состояния;
2. разработана математическая модель физических процессов в полупроводниковых структурах состава GST-225 и в частности термостимулированной туннельной ионизации  $U$ -минус центров;
3. проведено моделирование работы основных элементов устройства памяти, образующих, с учетом неоднородности по площади свойств ХСП, неоднородную диссипативную среду;
4. получены оптимальные параметры импульсов напряжения для изменения фазового состояния легированных бором и азотом ХСП состава GST-225, а так же выявлено предельное количество циклов изменения фазового состояния для каждого типа ХСП.

**Научная и практическая значимость** диссертационного исследования состоит в том, что полученные результаты существенно дополняют известные результаты по изучению применения ХСП в устройствах ЯЭФП. Установленные механизмы протекания токов в ХСП материалах. Разработанные в диссертации методы моделирования ЯЭФП позволяют прогнозировать поведение больших массивов с учетом неоднородности структуры отдельных элементов, что может быть использовано при расчете надежности

данных элементов. Полученный в диссертации макет ячейки энергонезависимой фазовой памяти на основе ХСП состава GST-225 легированной азотом может стать основой для изготовления ячеек в промышленных масштабах.

**Основные положения, выносимые на защиту:**

1. В интересующей области электрических полей наиболее вероятна термостимулированная туннельная ионизация электрона. Характерная величина энергии центров в халькогенидах системы GeSbTe составляет порядка 0,3-0,4 эВ.
2. Генетические алгоритмы синтеза и параметрической идентификации ЯЭФП в совокупности с методом оптимизации Катхилла-Макки позволяют получить валидную модель массива ЯЭФП в виде пленочной резистивной-емкостной среды с распределенными параметрами. При этом возможно моделирование поведения ЯЭФП в диапазоне частот до 3 ГГц
3. ХСП состава GST-225 легированные азотом являются более предпочтительными нежели легированные бором для использования в ЯЭФП. Количество циклов изменения фазового состояния (циклов перезаписи) ХСП легированного азотом составляет  $10^{11}$ , а аналогичный показатель для ХСП легированного бором -  $10^7$ .

**Личный вклад автора.** Основные экспериментальные результаты исследования получены в соавторстве, теоретические исследования полученных результатов выполнены соискателем. Формулировка защищаемых положений и основных выводов диссертационной работы принадлежат автору.

Работа по теме диссертации проводилась в рамках реализации проектной части государственного задания № 3.2448.2014/К.

**Апробации работы.** Основные результаты работы докладывались и обсуждались на международной конференции «Фундаментальный и прикладной наноэлектромагнетизм» (FANEM'12) (Минск, БГУ, 2012г.), международной конференции FM&NT 2014 (Рига, Латвийский университет, 2014 г.), международной конференции «Наноинноватика 2013» (Рязань, РГРТУ, 2013), XVIII Всероссийской научно-технической конференции студентов, молодых ученых и специалистов "Новые информационные технологии в научных исследованиях" (НИТ-2013) (Рязань, РГРТУ, 2013).

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 5 работ в журналах, рекомендованных ВАК для публикации основных научных результатов диссертаций, а также получен патент на полезную модель.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитируемой литературы, содержащего 80 наименований. Общий объем диссертации составляет 101 страница, включая 48 рисунков и 12 таблиц.

## Глава 1. Обзор информационных источников

Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП) были открыты Борисом Тимофеевичем Коломийцем и Ниной Александровной Горюновой в середине 1950-х годов в Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе. Коломиец исследовал сложные многокомпонентные соединения, содержащие атомы халькогены, и в одном из таких соединений, синтезированном совместно с Горюновой, были обнаружены полупроводниковые свойства, которые сочетались со всеми признаками стеклообразного состояния [1].

В 1962 г. Пирсон с соавторами наблюдали на вольтамперной характеристике (ВАХ) стекол системы As-Te-J участок с отрицательным дифференциальным сопротивлением [2]. В 1963 г. Коломиец и Лебедев при приложении к пленкам Tl-As-Se(Te) пилообразных импульсов напряжения также наблюдали S-образную ВАХ [13]. При подаче на образец прямоугольных импульсов напряжения они наблюдали достаточно быстрый переход пленки в состояние с низким сопротивлением после некоторого времени задержки. Приблизительно в то же время аналогичные результаты были получены Овшинским на пленках ХСП состава SiTeAsGe [14].

Рассмотрим пленку ХСП толщиной  $L$ , на которую подано напряжение  $V$ . Если приложенное электрическое поле меньше  $10^4$  В/см, то сопротивление пленки остается постоянным [15]. При увеличении приложенного напряжения сопротивление пленки монотонно уменьшается. Наконец, когда приложенное напряжение достигает порогового значения  $V_{th}$ , которое также называют напряжением прямого перехода, после некоторого времени задержки  $t_d$  происходит переход в проводящее состояние, который происходит за время собственного переключения  $t_{sw}$  и сопровождается быстрым ростом тока от  $I_l$  до  $I_{on}$  (Рис. 1.1).

Время задержки  $t_d$  зависит от толщины пленки и может изменяться от наносекунд для пленок нанометровой толщины до сотен микросекунд для пленок толщиной в несколько десятков микрон. Кроме того, время задержки быстро уменьшается при увеличении приложенного напряжения. Время собственного переключения  $t_{sw}$  (switching time) очень мало, согласно оценкам Овшинского  $t_{sw} < 10^{-10}$  сек [16].

В проводящем состоянии напряжение на образце остается приблизительно постоянным, в то время как ток может изменяться в широких пределах. Это свидетельствует о том, что в проводящем состоянии образуется область с высокой плотностью тока, которую также называют шнуром тока.

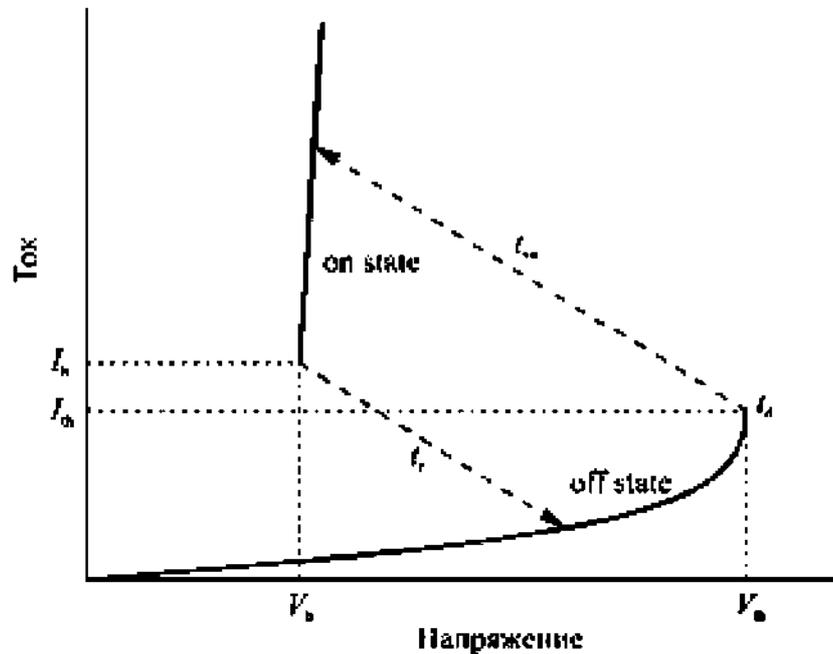


Рис. 1.1 Схематическое изображение нелинейной ВАХ халькогенидов в сильных электрических полях с эффектом переключения.

Важно отметить, что эффект переключения является обратимым. Если уменьшить напряжение ниже некоторого минимального значения  $V_h$  (holding voltage – напряжение поддержки или напряжение обратного перехода), устройство возвращается вдоль линии нагрузки в исходное состояние с высоким сопротивлением за время восстановления  $t_r$  (recovery time). Благодаря обратимости эффект переключения часто называют обратимым пробоем материала. В работе Коломиец и Лебедев наблюдали, что пленка ХСП сохраняет проводящее состояние в течение нескольких микросекунд после снятия приложенного напряжения [17].

### 1.1. Эффект памяти

На некоторых составах проводящее состояние может сохраняться в течение длительного времени даже при отсутствии напряжения [18]. Данный эффект получил название эффекта памяти, он связан с переходом материала из аморфного стеклообразного состояния в кристаллическое состояние с низким сопротивлением [19]. Стеклообразное состояние является термодинамически неустойчивым, но при комнатной температуре время перехода материала в кристаллическое состояние огромно. Однако если импульсом тока нагреть активную область выше температуры размягчения, то кристаллизация происходит за очень малое время, например в материалах системы

GeSbTe время кристаллизации составляет порядка 100 нс. Чтобы снова перевести материал в аморфное состояние необходимо разогреть его выше температуры плавления и быстро охладить. При этом материал не успевает закристаллизоваться и остается аморфным. Фазовый переход из аморфного в кристаллическое состояние также может быть произведен путем нагрева активной области импульсом света, что было продемонстрировано в [19].

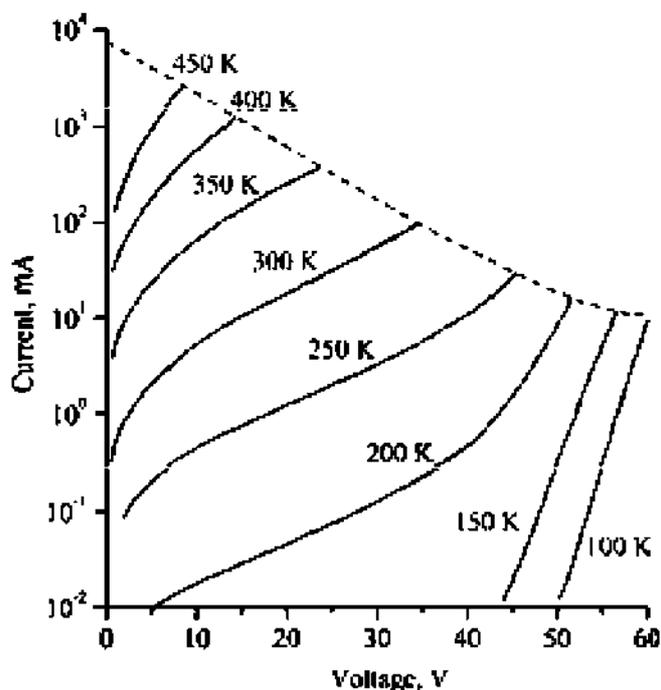


Рис. 1.2 ВАХ пленки ХСП состава SiTeAsGe толщиной 1.2 мкм при различных значениях внешней температуры [12].

Физика эффекта переключения обсуждалась во многих работах, однако до настоящего времени вопрос о природе этого явления остается открытым. Тем не менее, известно, что проводящее состояние, которое возникает при переключении, отличается, в том числе и по величине проводимости, от кристаллического состояния. Обзор и анализ основных моделей эффекта переключения можно найти в [20-21].

В работах [22, 23] измерены высокоомные ветви ВАХ тонкой пленки состава SiTeAsGe при различных значениях внешней температуры  $T_0$  (Рис. 1.2) и показано, что на ВАХ наблюдается участок экспоненциальной зависимости тока от напряжения. На рис. 1.3 показана зависимость проводимости пленки  $\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$  толщиной 0,9 мкм от величины приложенного напряжения, измеренная при различных значениях внешней температуры [22].

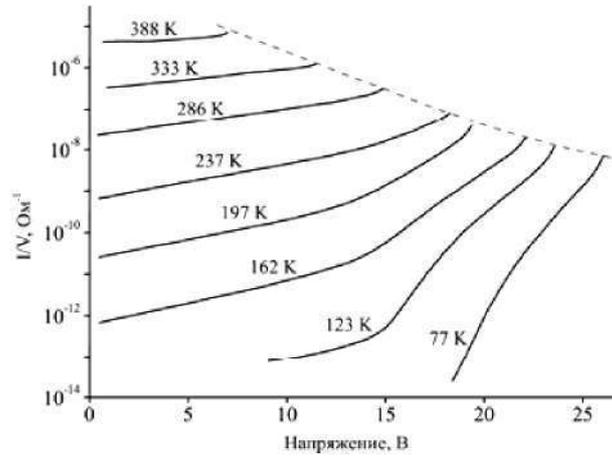


Рис. 1.3 Зависимость проводимости пленки  $\text{Ge}_{16}\text{As}_{35}\text{Te}_{28}\text{S}_{21}$  толщиной 0.9 мкм в предпробойной области от величины приложенного напряжения при различных значениях внешней температуры [13].

Характеристики эффекта переключения одними из первых исследовали Коломиец, Лебедев и Таксами [24]. Они измерили зависимость порогового электрического поля  $F_{th}$  от толщины пленки  $L$  и температуры окружающей среды  $T_0$  [25], а также исследовали временные характеристики эффекта переключения [26]. Зависимость величины порогового электрического поля  $F_{th}$  от толщины пленки  $L$  показана на рис. 1.4. В области толстых пленок ( $L > 10$  мкм) данные хорошо описываются теорией теплового пробоя. В области  $BC$  пороговое электрическое поле  $F_{th} \propto L^{-0.5}$ , в тепловой теории такая зависимость свидетельствует о том, что температуру можно считать одинаковой во всех точках пленки. В области  $CD$  пороговое поле обратно пропорционально толщине  $F_{th} \propto L^{-1}$ , в рамках тепловой теории такая зависимость означает, что температура пленки зависит от координаты  $z$ , перпендикулярной плоскости пленки [27].

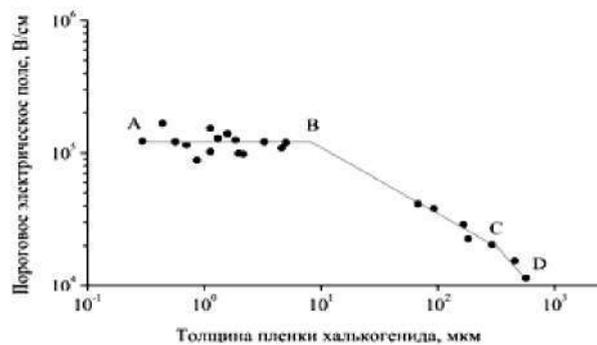


Рис. 1.4. Зависимость порогового электрического поля от толщины пленки состава  $\text{SiTeAsGe}$  [27].

На рис. 1.4 приведена зависимость порогового электрического поля  $F_{th}$  от температуры  $T_0$  для пленки толщиной  $L=300$  мкм. Сильная зависимость от температуры подтверждает то, что для толстых пленок справедлива тепловая теория эффекта переключения.

## 1.2. Тонкие пленки

Наибольший интерес представляет случай тонких пленок. Зависимость порогового напряжения от толщины для пленок состава  $Ge_2Sb_2Te_5$  была измерена в работах [28, 29]. Получено, что пороговое электрическое поле практически не зависит от толщины пленки. Аналогичные результаты для тонких пленок состава  $SiTeAsGe$  были получены в работе [30].

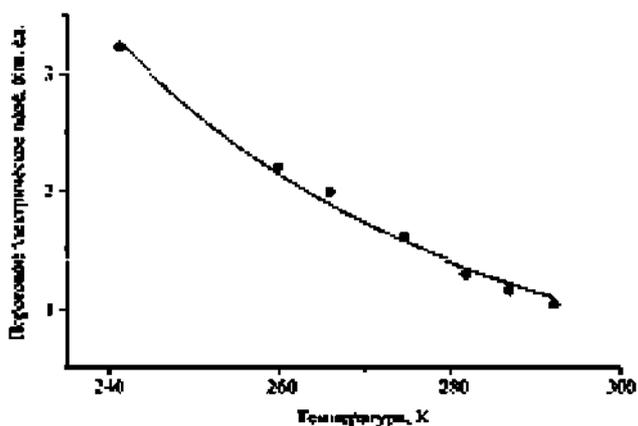


Рис. 1.5. Зависимость порогового электрического поля от температуры для пленки состава  $SiTeAsGe$  толщиной 300 мкм [30].

Зависимость порогового напряжения от толщины для пленок состава  $Ge_2Sb_2Te_5$  показана на рис. 1.6. Точки, отмеченные треугольными маркерами, получены на свеженапыленных образцах, а точки отмеченные кружками получены на образцах, аморфизированных из кристаллической фазы при помощи электрического импульса. Соответствующая зависимость порогового напряжения от температуры приведена на рис.1.5. Видно, что в случае тонких пленок зависимость значительно менее выраженная, чем в случае толстых пленок.

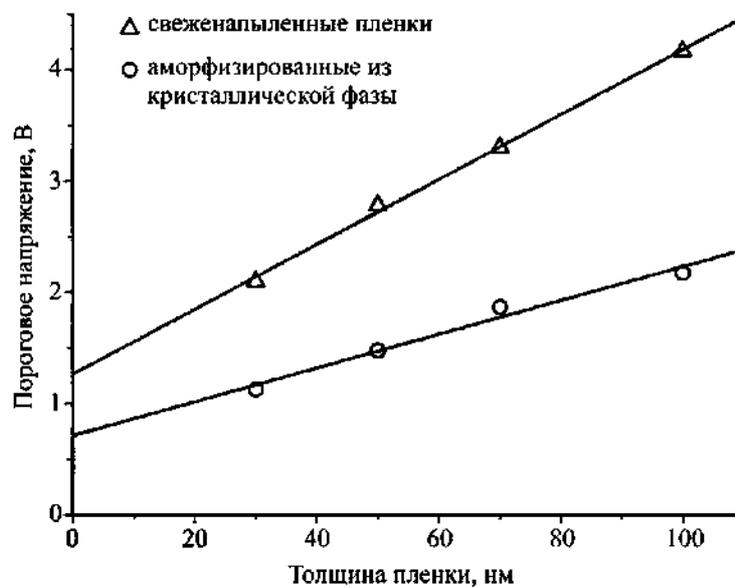


Рис. 1.6. Зависимость порогового напряжения от толщины пленки состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  при комнатной температуре. Точки, отмеченные треугольными маркерами, получены на свеженанпыленных пленках, точки отмеченные круглыми маркерами, получены на пленках, аморфизированных с помощью электрического импульса [31].

Очевидно, что зависимость порогового напряжения от температуры для тонких пленок существенно отличается от случая толстых пленок. Также следует отметить, что в тонких пленках величина порогового электрического поля значительно больше, чем в случае толстых пленок и слабо зависит от толщины. Это указывает на то, что в тонких пленках эффект переключения связан с электронными процессами

Экспериментальные данные усреднены по нескольким образцам. Существует более десяти моделей, описывающих нелинейность ВАХ неупорядоченных полупроводников в сильном электрическом поле и эффект переключения. Для того чтобы судить о справедливости каждой из моделей необходимо провести детальное сравнение выводов модели с экспериментальными зависимостями. Большинство моделей эффекта переключения были разработаны только на качественном уровне, сравнить с экспериментальными данными можно только пять моделей, разработанных количественно.

Тепловая модель согласуется с экспериментальными данными по зависимости порогового электрического поля от толщины пленки и температуры для пленок толщиной более 10 мкм. Однако в случае тонких пленок наблюдается качественное различие между результатами расчета и экспериментальными данными [32]. Кроме того, согласно тепловой модели величина проводимости в пороговой точке приблизительно в 3 раза

отличается от проводимости в слабом поле. Однако на эксперименте наблюдается увеличение проводимости на порядок и более.

Феноменологическая электронно-тепловая модель хорошо описывает нелинейность ВАХ, однако данная модель не объясняет какие процессы могут приводить к экспоненциальной зависимости проводимости электрического поля [33, 34].

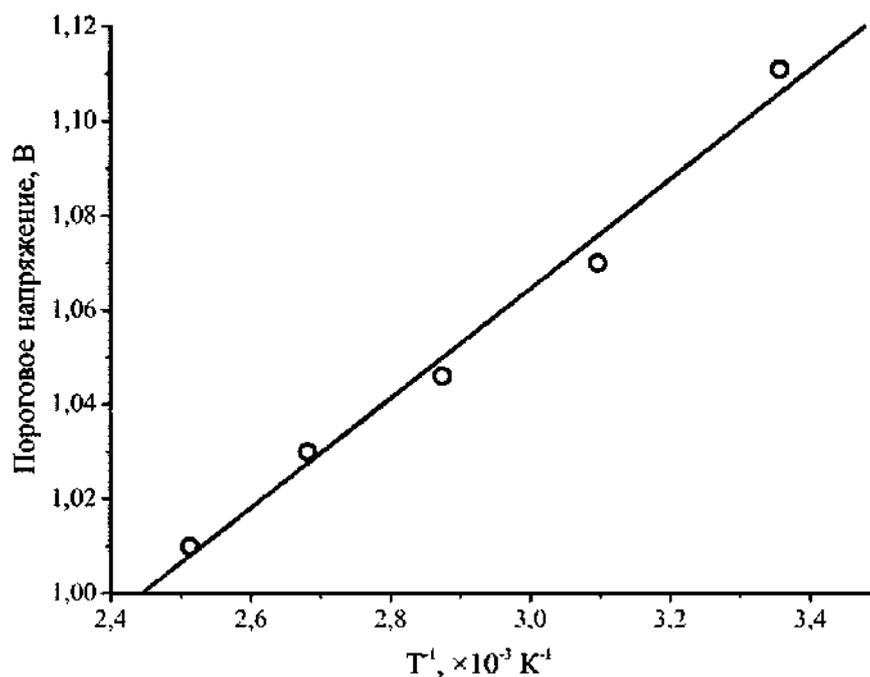


Рис. 1.7. Зависимость порогового напряжения от температуры для пленки состава  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  толщиной 30 нм [31].

Для модели, основанной на ударной ионизации в материале с  $U$ -минус центрами, детальное сравнение с экспериментальными данными не проводилось. Также очевидно, что данная модель имеет несколько очевидных недостатков. Во-первых, халькогенидные стеклообразные полупроводники имеют неупорядоченную структуру, поэтому характерное значение длины свободного пробега в этих материалах порядка постоянной решетки. Во-вторых, в тонких пленках пороговое напряжение сравнимо с шириной запрещенной зоны. Наконец, следует обратить внимание на то, что инжектированный в материал электроны и дырки рекомбинируют в объеме материала. В тонких пленках увеличивается величина пороговой плотности тока и уменьшается объем, в котором происходит рекомбинация. По этим причинам механизм, основанный на ударной ионизации, представляется маловероятным.

Модель, основанная на прыжковой проводимости по локализованным состояниям, хорошо описывает высокоомную ветвь ВАХ и ее зависимость от температуры [35].

Однако модель неправильно описывает зависимость величины порогового напряжения и пороговой плотности тока от толщины пленки [36]. Для того чтобы объяснить эти зависимости была предложена модель, в которой заряженные ловушки случайно распределены по материалу. В работе [37] модель была использована для описания времени задержки переключения от величины напряжения, однако рассчитанная зависимость не смогла описать экспериментальные данные. Также следует обратить внимание на то, что предположение о существовании в ХСП значительной концентрации локализованных состояний противоречит многим экспериментальным данным. Это стало основой для создания модели  $U$ -минус центров.

В [24] исследована модель нуклеации и показано, что данная модель качественно описывает зависимость величины порогового напряжения от толщины пленки и температуры, а также зависимость времени задержки от температуры и величины приложенного напряжения. Также следует обратить внимание на то, что модель нуклеации объясняет только эффект переключения, но не может описать нелинейность вольтамперной характеристики.

Подводя итог следует отметить, что все существующие модели, описывающие нелинейность вольтамперных характеристик и эффект переключения в ХСП, имеют существенные недостатки. Для того чтобы сделать вывод о справедливости каждой из моделей необходимо провести подробное сравнение предсказаний модели с экспериментальными данными. Однако к настоящему моменту такое сравнение проведено не достаточно полно.

### **1.3. Энергонезависимая память на основе ХСП**

Наиболее исследуемым в настоящее время является энергонезависимая память на основе ХСП. И здесь исследователи выделяют ХСП состава GST 225 и GST 124

Исследование возможностей создания энергонезависимой памяти на ХСП проводится с 1987 года. Первое производство датируется 1990 годом (рис. 1.8).

В результате многочисленных исследований [23, 38, 39] было доказано, что наиболее быстрое переключение РСМ показывают простая кубическая решетка (рис. 1.9) или структура типа искаженная «каменная соль» (рис. 1.10), в которой часто наличествует случайное расположение узлов решетки атомов, составляющих сплава.

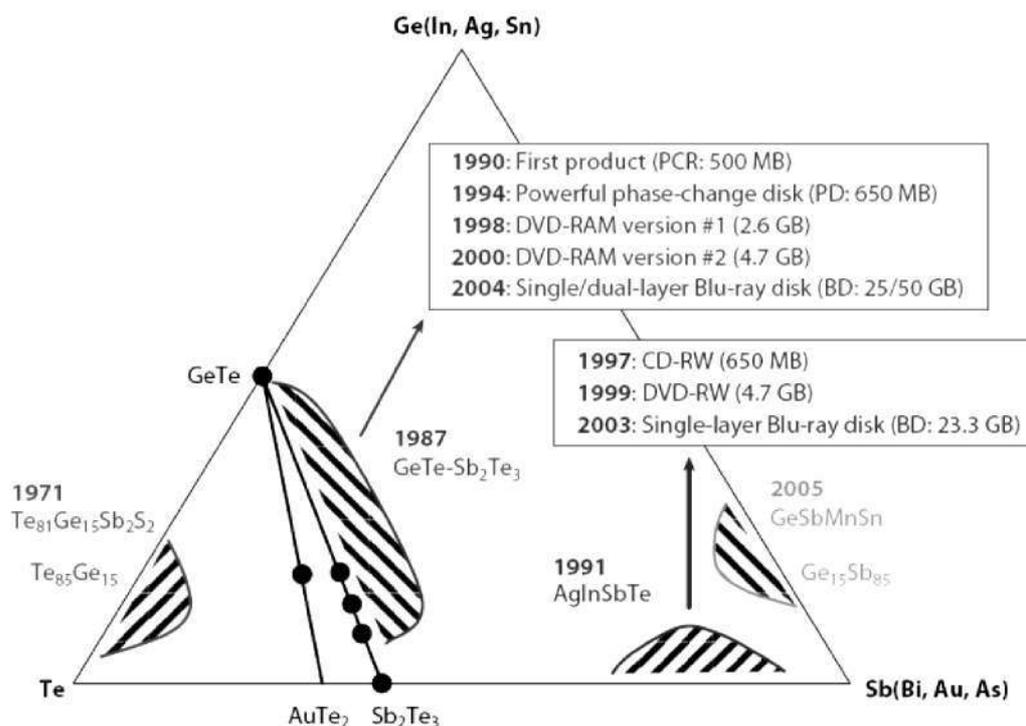


Рис. 1.8. Стадии исследования ХСП для создания элементов ЭП

Кристалл GST-225 образуется при  $-140^{\circ}\text{C}$ , в зависимости от скорости нагрева. Атомы Te занимают одну вакансию в подрешетке, а Ge, Sb, и занимают относительно большое количество оставшихся вакансий ( $-20\%$ ) подрешетки.

При температуре  $310^{\circ}\text{C}$ , формируется более стабильная гексагональная решетка.

Функциональная область в ячейках энергонезависимой памяти с ХСП средой может находиться в различных фазовых состояниях. В процессе перезаписи информации она может быть как в твердом, так и в размягченном состояниях, в процессе хранения информации она может быть в кристаллическом (поликристаллическом) или стеклообразном (аморфном) состоянии. Переход из одного состояния в другое осуществляется импульсами тока, обеспечивающими определенный режим разогрева или охлаждения рабочей области.

В связи с этим в данной работе особое внимание уделено рассмотрению обратимых фазовых переходов расплав - стекло - кристалл и методов их моделирования. Подробно рассмотрены особенности фазовых переходов в халькогенидных стеклообразных материалах, приведены примеры фазовых диаграмм соединений наиболее перспективных для применения устройствах памяти.

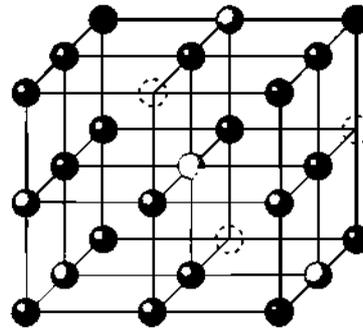


Рис. 1.9. Кубическая решетка GST -225

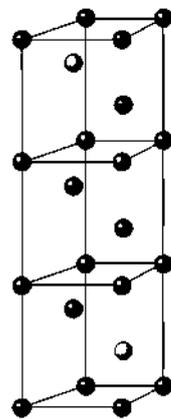


Рис. 1.10. Решетка GST-225 типа «каменная соль»

Для применения в устройствах энергонезависимой памяти с обратимыми фазовыми переходами жидкость - стекло - кристалл требуются материалы со сравнительно невысокими энергиями фазовых переходов и соответственно низкими температурами стеклования [40]. В поисках оптимальных составов были исследованы как двухкомпонентные, так трехкомпонентные (рис. 11) и четырехкомпонентные системы на основе халькогенидов Ge, Te, Sb, Se и пр. При выборе системы, пригодной в качестве запоминающей среды, одно из основных условий заключалось в том, чтобы кристаллическая фаза обладала низким сопротивлением.

С этой точки зрения наиболее интересными оказались составы на основе GST. Для этих материалов при переходе из стеклообразного в кристаллическое (поликристаллическое; состояние электропроводность изменяется более чем на четыре порядка, что следует считать вполне приемлемым для энергонезависимых ячеек памяти.

Однако помимо наличия проводящей поликристаллической фазы для устройств памяти чрезвычайно важным параметром является скорость перехода из стеклообразного в поликристаллическое состояние, поскольку именно этот параметр, в конечном счете, определяет быстродействие ячейки, и, соответственно, всего устройства. Причем, если скоростью плавления поликристаллического шнура можно управлять, изменяя мощность импульса стирания, то скорость кристаллизации определяется, в основном, физико-химическими свойствами материала. Было обнаружено, что для многокомпонентных систем эта скорость выше, чем для систем с простым составом. Кроме того, эта скорость тем выше, чем ниже температура размягчения стекла; кроме того, скорость перехода из разупорядоченного в упорядоченное состояние наиболее высокая в материалах, отвечающих псевдобинарным составам.

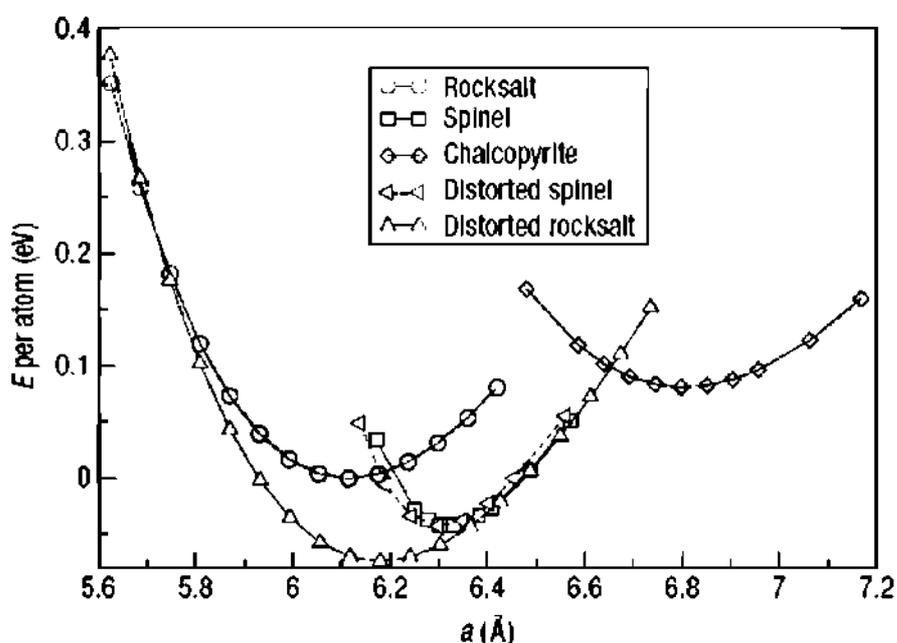


Рис. 1.11. Энергия атомов (эВ) в различных типах решеток: «каменная соль» (Rocksalt), шпинель (Spinel), халкопирит (chalcopyrite), искаженный шпинель (distorted spinel), искаженная «каменная соль» (distoreed rocksalt).

На стабильность параметров запоминающих элементов значительное влияние может оказывать структурная релаксация. Величина и скорость структурной релаксации в значительной степени зависят от предыстории образца [41]. Отмечено, что структурную релаксацию можно связать с необратимым уменьшением дефектных конфигураций и соответственным уменьшением избыточного свободного объема. Уменьшение дефектных конфигураций в процессе релаксации должно проявляться в изменении электрофизических свойств материала, и при температуре концентрации замороженных

дефектов должна достигать равновесного значения. При этом соответственно должны стабилизироваться и свойства материала.

Неоднократно учеными был рассмотрен вопрос о влиянии сильных электрических полей на электронные свойства ХСП. Отмечены недостатки модели пробоя ХСП, основанной на механизме умножения носителей путем ударной ионизации [42]. Потому в настоящее время ведутся разработки механизма пробоя (например, основанного на рекомбинации с участием возбужденных близнецовых пар, не требующий разгона свободных электронов до высоких энергий) позволяющего объяснить наблюдающиеся в действительности аномальные температурные зависимости [43, 44].

На основании результатов анализа представленных данных, можно сделать вывод о том, что физико-математические модели, достаточно полно описывающие основные стадии функционирования запоминающих ячеек на основе ХСП и пригодные для численного моделирования их характеристик, отсутствуют [45, 46]. Имеющихся в публикациях данных недостаточно для понимания электронных процессов, происходящих в ХСП в сильных электрических полях, и приводящих к электрическому пробоя халькогенидных стеклообразных полупроводников.

Кроме того, отсутствует сколько либо значима информация по вопросу реакции центров возбуждения и формирования фазовых переходов на температурные изменения. Для этого необходимо разработать валидные модели.

Нелинейность вольт-амперной характеристики (ВАХ) неупорядоченных полупроводников в сильном поле обуславливается наличием  $U$ -минус центров [33, 47]. Однако гипотеза о связи с многофононной туннельной ионизацией центров требует проверки.

#### **1.4. Надежность устройств фазовой памяти и связь с физико-химическими свойствами материалов**

В данной работе в основном рассматривается фазовая память на основе легированных пленок ХСП. В ряде работ проведены исследования легированием  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $Si$ ,  $C$  [24-27]. Наилучшие показатели достигнуты при легировании азотом. В нашей работе будет проведено более качественное численное моделирование легированной структуры GST в аморфном и кристаллическом состоянии. Результаты моделирования согласуются с результатами экспериментов. По-видимому, именно нитридная пленка ответственна за увеличение удельного сопротивления материала. Поскольку температура плавления нитридов больше температуры плавления GST, во время записи и стирания

информации нитриды на границах зерен остаются в кристаллическом состоянии. Поэтому пленка нитридов значительно замедляет диффузию атомов и увеличивает долговечность материала.

Надежность устройств фазовой памяти определяется, прежде всего, стабильностью свойств используемого халькогенидного полупроводника. По оценкам РСМ будет обладать значительно большей надежностью и по времени хранения записанной информации, и по числу циклов записи и стирания по сравнению с флэш-памятью. Однако этот вопрос до конца не изучен, о чем говорит и большой разброс в оценке возможного числа циклов записи и стирания в устройствах фазовой памяти (по разным данным от  $10^6$  до  $10^{13}$  циклов). Это может быть связано с тем, что на надежность работы РСМ может повлиять большое число факторов. Проведенный анализ позволяет выделить возможное разделение фаз в ХСП при процессах считывания, записи и перезаписи, сопровождающихся многократным нагревом и охлаждением, как один из важнейших среди них. Соединения, лежащие на линии квазибинарного разреза  $\text{GeTe} - \text{Sb}_2\text{Te}_3$  (GST225, GST124, GST147), формируют однофазные системы. Однако ряд факторов и процессов могут стимулировать разделение фаз:

- отклонение состава от стехиометрического [22];
- сегрегация атомов Te на границах зерен при термоциклировании тонких пленок  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  [23];
- химическая активность халькогенидов может привести к взаимодействию с диэлектрическими и проводящими (например, Ti в качестве электрода) материалами при повышенных температурах [24];
- заметное изменение объема материала ( $\approx 7\%$ ) при фазовом переходе может привести к заметным напряжениям в пленке [23, 25, 26];
- низкая температура плавления, высокое давление паров Te и высокая подвижность его атомов может привести к заметным его потерям при термоциклировании [23];
- понижение координационного числа сверхкоординированных атомов Te в аморфной фазе ХСП при термоциклировании [27];
- наличие большого числа метастабильных состояний, которые могут возникнуть в системе Ge-Sb-Te при нагреве [17].

Таким образом, требуется тщательное изучение стабильности тонких пленок ХСП при многократном термоциклировании, которое сопровождается процессами записи и стирания информации. Не менее важным аспектом в работе устройств фазовой памяти является понимание природы фазовых переходов в данных материалах. Одним из

основных механизмов в данном явлении являются фазовые переходы I рода «аморфное состояние – кристаллическое состояние».

Из различных GST соединений, мы выбрали  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , которому уделяется особое внимание в последнее время и который удовлетворяет в качестве материала различным техническим требованиям к PRAM, такие как быстрое изменение фазы и хорошая стабильность [28]. Мы используем Vienna ab initio simulation package (VASP) [29] для моделирования и расчета электронной структуры. Для описания электронно-ионной взаимодействия используется метод PAW (Projector Augmented Waves) [30]. Для описания обменно-корреляционной энергии между электронами в приближении обобщенного градиента используется функция Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) [31]. При расчете диэлектрической константы и эффективных носителей зарядов, мы используем вычислительный пакет Quantum - ESPRESSO [32]. Для статистической выборки для каждой структуры рассматривались пять вариантов с различными начальными конфигурациями.

### **1.5. Технические характеристики ячеек фазовой памяти**

Для многих практических применений важен такой параметр как скорость работы устройства. В этом PCM на несколько порядков превосходит флэш-память и приближается к оперативной памяти типа DRAM (Dynamic Random Access Memory). Скорость работы PCM определяется в первую очередь длительностью импульса записи. В ряде работ удалось уменьшить длительность записывающего импульса до 10 нс и менее [16,21], а в работе [22] при особых условиях аморфизации удалось уменьшить длительность импульса записи до 1 нс. Однако экстремальные значения достигаются благодаря высокой плотности тока, поэтому в реальных элементах памяти длительность записывающего импульса составляет от 50 до нескольких сотен наносекунд [16].

Важным параметром памяти является количество циклов перезаписи. В работе [23] показано, что долговечность ячейки обратно пропорциональна длительности импульса стирания, поскольку выделяющаяся энергия разрушает интерфейс между пленкой ХСП и электродом. Сегодня долговечность коммерческих элементов памяти достигает  $10^8$  циклов перезаписи. Более высоких результатов удастся добиться на отдельных ячейках памяти, в работе [10] показано, что ячейка может стабильно работать более  $10^{10}$  циклов при длительности импульса стирания, равной 10 нс, а в [23] удалось достичь  $10^{11}$  циклов перезаписи. Полученная в ходе данной работы ячейка памяти будет выдерживать  $10^{12}$  циклов перезаписи.

На данный момент значительные усилия направлены на улучшение характеристик ячеек памяти, в первую очередь за счет выбора оптимальной геометрии ячейки и состава ХСП. Наиболее простая ячейка памяти состоит из слоя ХСП и узкого нижнего электрода, который в английской литературе называется нагревателем. На верхнюю часть пленки наносят металлический электрод, который эффективно отводит тепло, выделяющееся при протекании тока через ячейку. Снизу пленки ХСП находится диэлектрик с низкой теплопроводностью, поэтому в процессе записи максимальный нагрев и кристаллизация происходят вблизи границы пленки с нижним электродом. Однако при такой геометрии ячейки значительная часть выделяющегося джоулева тепла уходит на разогрев электрода, поэтому в работе [25] была предложена ячейка с тонким столбиком ХСП (pole-like cell). В такой ячейке максимальный нагрев достигается внутри столбика, что позволяет уменьшить мощность стирающего импульса вдвое. Интересные результаты получены на ячейках с кольцевым нижним электродом [24,26].

Поскольку толщина электрода может достигать нескольких нанометров, площадь контакта может быть сделана значительно меньше, чем в обычной ячейке. Это позволяет существенно уменьшить ток записывающего импульса [24].

#### **1.6. Заключение по обзору и постановка задачи исследования**

Целью настоящего диссертационного исследования является исследование особенностей ХСП на основе GST-225 в целях повышения их термостабильности для дальнейшего использования в ячейках энергонезависимой фазовой памяти (ЯЭФП).

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. выявить основные характеристики и установить механизмы функционирования стеклообразных халькогенидных полупроводников, легированных азотом и бором;
2. разработать математическую модель физических процессов в неупорядоченных полупроводниках структуры GST -225;
3. разработать модель массива ЯЭФП с учетом неоднородности свойств ХСП состава GST-225;
4. разработать оптимизированные алгоритмы анализа, синтеза и параметрической идентификации ЯЭФП;
5. выявить оптимальные параметры импульсов напряжения для изменения фазового состояния и получить значения числа циклов перезаписи для образцов ХСП легированных бором и азотом.

## Глава 2. Исследование принципов функционирования стеклообразных халькогенидных полупроводников, легированных азотом и бором

В ряде работ [48-51] исследованы свойства легированного  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ . Наиболее интересные результаты получены при легировании азотом. В работе [52] показано, что легирование азотом заметно повышает стабильность работы оптических дисков, в легированных пленках уменьшается размер кристаллических зерен, а кристаллизация происходит при более высокой температуре. Добавление 2.7 ат% азота уменьшает на 20% минимальную мощность записывающего импульса и увеличивает максимальное количество циклов перезаписи более чем на порядок.

В работе [53] исследованы образцы  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  с добавлением 7 ат% азота. Измерено удельное сопротивление после отжига при различных значениях температуры и показано, что удельное сопротивление легированных образцов на порядок выше. Судя по величине удельного сопротивления и температурам отжига, речь идет о гексагональной фазе. Показано, что более высокое сопротивление кристаллической фазы позволяет уменьшить ток стирающего (reset) импульса вдвое. Кристаллические образцы исследованы с помощью просвечивающей электронной микроскопии и показано, что в легированных образцах размер кристаллических зерен существенно меньше. По мнению авторов, это является причиной увеличения стабильности устройств и позволяет увеличить количество циклов работы с  $10^5$  до  $10^7$ .

В работе [54] исследованы электрические свойства GST с добавлением 1.5 и 10 ат% азота. Показано, что при легировании увеличивается энергия активации проводимости  $1E$ . Так, в нелегированных пленках  $1E = 0.42$  эВ, а в образцах, содержащих 1.5 ат% азота,  $1E = 0.46$  эВ. При дальнейшем увеличении концентрации азота энергия активации меняется слабо. Кроме того, исследована зависимость сопротивления образцов от времени отжига при различных температурах и показано, что легирование увеличивает температуру кристаллизации. Качественное объяснение влияния азота на свойства материала дано в работе [55]. По предположению авторов, в легированных материалах происходит сегрегация, в результате атомы азота скапливаются на границах кристаллических зерен в виде соединений (нитридов). По-видимому, именно нитридная пленка ответственна за увеличение удельного сопротивления материала. Поскольку температура плавления нитридов больше температуры плавления GST, во время записи и стирания информации нитриды на границах зерен остаются в кристаллическом состоянии. Поэтому пленка нитридов значительно замедляет диффузию атомов и увеличивает долговечность материала.

Но при легировании атомами бора возникает совершенно противоположная ситуация, так как материал становится неустойчивым и теряет свойства неупорядоченного халькогенидного проводника. Поэтому в данной работе выбран другой материал для легирования. Перспективными материалами в этой области являются кремний Si и кислород O<sub>2</sub>.

Максимальное количество циклов перезаписи значительно увеличивается при легировании GST азотом. В результате легирования уменьшается размер кристаллических зерен, а на границах зерен формируется пленка нитридов, которая препятствует диффузии материала и увеличивает долговечность ячейки памяти.

## 2.1. Моделирование

Теоретически неэмпирические расчеты молекулярной динамики (МД) предоставили богатую информацию об аморфных структурах нелегированного GST [54-56]. Было показано, что локальный порядок между кристаллическим и аморфным состоянием GST отличается. Имеются большие различия в физических свойствах между двумя фазами. [50,55,57]. Имеется все лишь несколько исследований легированного GST [47, 57, 58]. В работах [47] и [58] было обнаружено, что атомы азота (N) в GST преимущественно связаны с атомом Ge. Примеси азота в гексагональной фазе были изучены в работе [59] и было обнаружено, что N<sub>2</sub> молекула была более устойчивой, чем отдельные междоузельные атомы N. Тем не менее, чтобы получить более полное представление о влиянии примесей на кристаллические и аморфные GST, необходимо провести более систематический анализ с учетом обеих фаз. Кроме этого необходимо сравнить различные типы примесей и наметить связь между химической природой примесей и изменением атомной и электронной структуры, тем самым разработать руководство, чтобы выбрать оптимальные примеси. Для решения поставленной задачи мы проводим *ab initio* расчеты, чтобы выявить атомную и электронную структуру GST, легированного Si, N, O.

В настоящей работе, мы ориентируемся на атомарное расположение примесей в решетке кристаллической и аморфной фазы GST, но следует отметить, что внешние эффекты, такие как сегрегации легирующих примесей вблизи границ зерен могут оказать значительное влияние в реальных образцах.

### 2.1.1. Численные методы

Мы выполняем неэмпирические расчеты, основанные на теории функции плотности. Для молекулярной динамики и расчета электронной структуры используется свободно-распространяемое ПО - пакет моделирования *Vienna Ab-Initio* [60]. Для описания электрон-ионных взаимодействий используется плагин *Projector-augmented-wave*

*pseudopotentials* [61]. Энергии отсечки для базиса плоских волн выбрано равным 131, 184, 210 и 220 эВ для молекулярной динамики нелегированного и *Si*-, *N*-, *O*- легированных GST, соответственно. Чем выше энергия отсечки 250 эВ используется при структурной релаксации, тем точнее выполняются условия расчета. Атомные позиции находятся в свободном состоянии, пока силы Гельмана-Фейнмана на каждом атоме не будут сокращены до 0,03 эВ / Å.

*K* точек в первой зоне Бриллюэна отбирают по-разному, в зависимости от размера элементарной ячейки и вычислительного режима. При изучении примесей в кристаллическом GST используется элементарная ячейка из 72 атомов. Для нее выбирается стандартно сетка 2x2x2. При расчете элементарных ячеек больших размеров число атомов берется 216.

Для начала мы рассмотрим стабильные узлы легирующих примесей в кристаллическом состоянии (кубическая форма) GST (с-GST). На рисунке 2.1а показано пять вариантов размещения легирующей примеси -  $X_{Ge}$ ,  $X_{Sb}$ ,  $X_{Te}$ ,  $X_{vac}$  и  $X_i$ , где  $X$  указывает на место одного из атомов легирующих примесей *Si*, *N*, *O*.  $X_{Ge}$ ,  $X_{Sb}$  и  $X_{Te}$  означают замещения атомов Ge, Sb и Te атомами примеси.

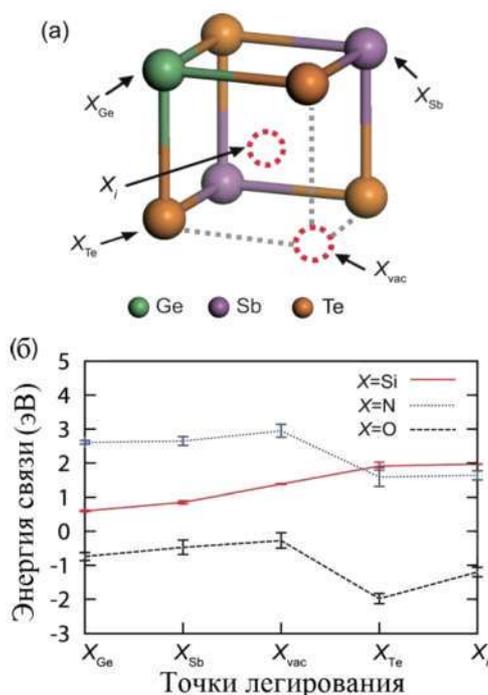


Рис. 2.1. Схема легирования: а – размещение пяти точек легирования в решетке GST; б – зависимость энергии связи от типа точки легирования для легирующих материалов.

Точка  $X_{vac}$  примеси располагается на пустом узле решетки c-GST. Примеси, находящиеся внутри решетки куба обозначается  $X_i$ . Изначально примесь  $X_i$  размещается в решетке центра куба, но в процессе расчета они значительно смещаются от этой позиции. Для учета конфигурационных изменений, мы случайным образом выбирает пять участков для каждого типа легирования и результаты усредняются.

Мы используем элементарную ячейку размером  $13,7 \times 13,7 \times 12,2 \text{ \AA}^3$ , содержащую 72 атома и размещаем один атом примеси в ней. Это соответствует концентрации легирующей примеси 1,4 ат. %. Чтобы сравнить относительную стабильность среди точек легирования, вычислим энергию образования (для  $E_{for}$ ) следующим образом:

$$E_{for} = E_{tot} - (X - \text{легированный c - GST}) - E_{tot}(\text{нелегированный c - GST}) - \mu_x + \mu_o, \quad (2.1)$$

где  $E_{tot}$  - полная энергия в элементарной ячейке с легирующей примесью или без нее,  $\mu_x$  - химический потенциал примеси  $X$ . Последний член в уравнении (2.1) указывает на химический потенциал Ge, Sb, Te для  $X_{Ge}$ ,  $X_{Sb}$  и  $X_{Te}$  соответственно, а для  $X_{vac}$  и  $X_i$ , он равен нулю. Химические потенциалы для Si, Ge, Sb, Te атомов размещаются в точках самых полных энергий стабильной кристаллической структуры. Для N и O в качестве химического потенциала используется половина общей энергии двухатомной молекулы.

На рисунке 2.16 изображены вычисленные усредненные значения по пяти конфигурациям для  $E_{for}$ . Погрешности обозначаются двумя черточками снизу и сверху точки. Погрешности у N и O больше, чем у Si. Это объясняется тем, что N и O образуют связи главным образом с атомами Ge, Sb, и, следовательно, более чувствительны к месту расположения. Для Si самой стабильной точкой оказывается  $Si_{Ge}$ . Это происходит потому, что атомы Si химически наиболее близки к атомам Ge. Таким образом  $Si_{Ge}$  приводит к небольшой деформации решетки вокруг атома примеси.

На рисунке 2.16  $E_{for}$  для N и O примесей отличаются на 3-4 эВ, хотя эти два элемента находятся рядом друг с другом в периодической таблице Менделеева. Энергии связи  $N_2$  и  $O_2$  молекул рассчитано 9,53 и 5,61 эВ соответственно. (Экспериментальные значения 9,79 эВ ( $N_2$ ) и 5,15 эВ ( $O_2$ )) [63]. Таким образом, большие положительные значения для примесей N основном объясняются высокой энергией связи молекулы  $N_2$ . Это также исключает возможность легирования спонтанно разделенными молекулами  $N_2$ . Этот результат согласуется с другими расчетами легированного гексагонального GST азотом N

[35,59], а также с экспериментальными наблюдениями  $N_2$  молекул в азот-легированном GST[64]. Тем не менее, столкновения ионов во время напыления в процессе роста легированного GST могут генерировать атомарный азот из  $N_2$  молекул, которые затем осаждаются в напыляемую пленку.

На рисунке 2.1б показано, что  $N$  и  $O$  атомы располагаются предпочтительно в точках  $X_{Te}$  или  $X_i$ . Атомы азота двигаются по диагонали в места атомов  $Te$  и образуют три связи с атомами  $Ge$  или  $Sb$ . Подобная геометрия представлена на рисунке 2.2а, который показывает, что атом азота  $N$  связан с тремя атомами  $Ge$ .

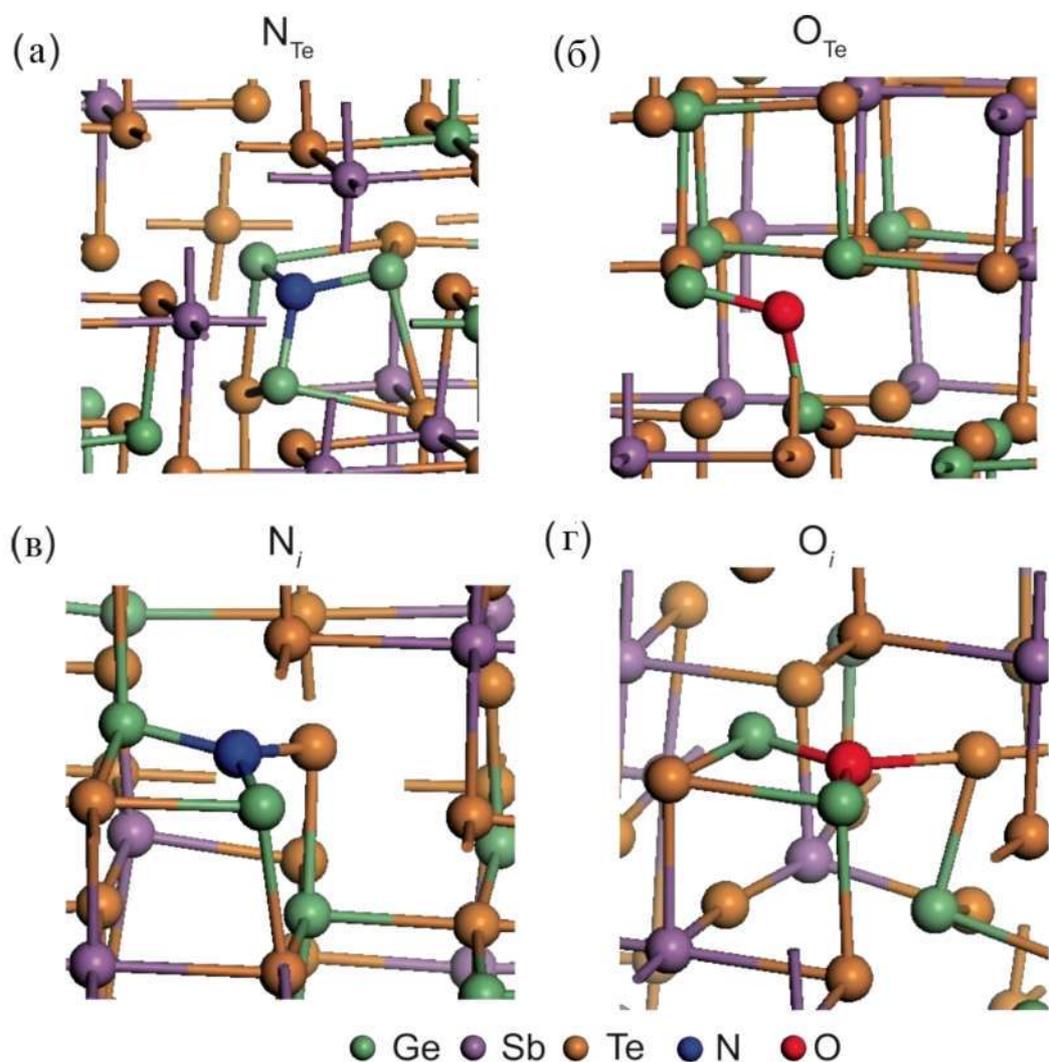


Рис. 2.2. Модель структуры GST с примесями  $N_{Te}$ ,  $O_{Te}$ ,  $N_i$ ,  $O_i$ .

Установлено, что уменьшается с увеличением числа  $Ge-N$  связей. Это предполагает, что  $Ge-N$  связи являются более стабильными, чем связи  $Sb-N$ . Аналогичное наблюдается для  $O_{Te}$ ,  $O$ -примеси смещаются от первоначального положения и изменяются формы связи с соседними атомами  $Ge$ . (рис 2.2б). В отличие от преобладающей тройной координации

$N_{Te}$ , большинство  $O_{Te}$  являются двухвалентными. С другой стороны,  $N_i$  и  $O_i$  примеси обычно релаксируют к угловым точкам решетки (первоначально они были размещены в центре кубической решетки) и выталкивают соседние атомы Te, устанавливая тем самым связь с Ge или атомами Sb (рис. 2.2в и 2.2г). В результате локальные конфигурации аналогичны  $X_{Te}$  кроме дополнительной  $N_{Te}$  - или  $O_{Te}$ - связи. Большим перемещениям атомов Te способствует вакантное соседнее место.

Селективность связей Ge-N и Ge-O можно понять на основе электроотрицательности Полинга, которые равны 3,04 (N), 3,44 (O), 2,01 (Ge), 2,05 (Sb) и 2,1 (Te). Таким образом, наибольшая разница в электроотрицательности у N и O примесей позволяет устанавливать химическую связь с атомами Ge. Благодаря прочным связям Ge-N и Ge-O также можно предположить существование кристаллических фаз  $Ge_3N_4$  и  $GeO_2$ ; для нитридов германия наиболее стабильной фазой может быть  $\beta$ - $Ge_3N_4$  с атомами Ge в тетраэдрической конфигурации и N атомов в плоских, тройных координациях. Средняя длина Ge-N связи в  $\beta$ - $Ge_3N_4$  составляет 1,85Å в нашем расчете. С другой стороны, существуют две фазы германия с аналогичными энергиями:  $\beta$ -кварц и структура рутила. Две фазы отличаются по энергии всего 0,01 эВ формульной единицы в рамках настоящего расчета. Тем не менее, локальные конфигурации разные, как (Ge, O) показывают координации (4,2) и (6,3) в  $\beta$ -кварце и структуре рутила соответственно. Это также приводит к различным Ge-O длинам связей 1,78 ( $\beta$ -кварц) и 1,89 (Рутил)Å.

Местные структуры на рисунке 2.2 напоминают кристаллические структуры  $Ge_3N_4$  и  $GeO_2$ , в которых стабильны  $X_{Te}$  и  $X_i$ . Средние длины связей Ge- $X_{Te}$  и Ge- $X_i$  равны 2,05 ( $N_{Te}$ ), 1,98 ( $O_{Te}$ ), 1,93 ( $N_i$ ), 1,94 ( $O_i$ ) Å и близки к теоретическим значениям в кристаллических фазах, хотя и немного больше. Так как эти длины связей намного короче, чем средние ближайшие соседние расстояния в C-GST (3Å), Ge-N и Ge-O связи приводят к значительным деформациям решетки (рисунок 2.2). Отметим также, что локальная структура является более благоприятной для  $O_{Te}$ , чем  $N_{Te}$ ; в  $\beta$ -кварцевых  $GeO_2$ , атом O имеет две связи с Ge-O-Ge, угол которой 130°. Эта конфигурация отображена в  $O_{Te}$  на рисунок 2.2г. В отличие от атома азота в  $\beta$ - $Ge_3N_4$  кислород образует плоские связи с тремя атомами Ge.

### 2.1.2. Влияние примесей на параметры решетки

Искажения решетки, вызванные примесями влияют на параметры решетки. Для того, чтобы проанализировать это количественно, мы рассмотрим кристаллические структуры при высокой концентрации легирования. На рисунке 2.3, изменение параметров решетки вычисляются, когда четыре или восемь атомов легирующий примеси вводятся в каждую

элементарную ячейку из 72 атомов с определенным типом легирования, что соответствует концентрации от 5 до 10 ат. %. Обе кубические формы и объемы оптимизированы в дополнение к атомной релаксации. Для облегчения сравнения с экспериментом, равновесный параметр решетки установлен в положение  $(V_{\text{relaxed}}/10)^{1/3}$ .  $V_{\text{relaxed}}$  является окончательным объемом после оптимизации ячейки. Параметр решетки для нелегированного с-GST составляет  $6,1\text{\AA}$ , что хорошо согласуется с экспериментальным значением равным  $5,99\text{\AA}$ .

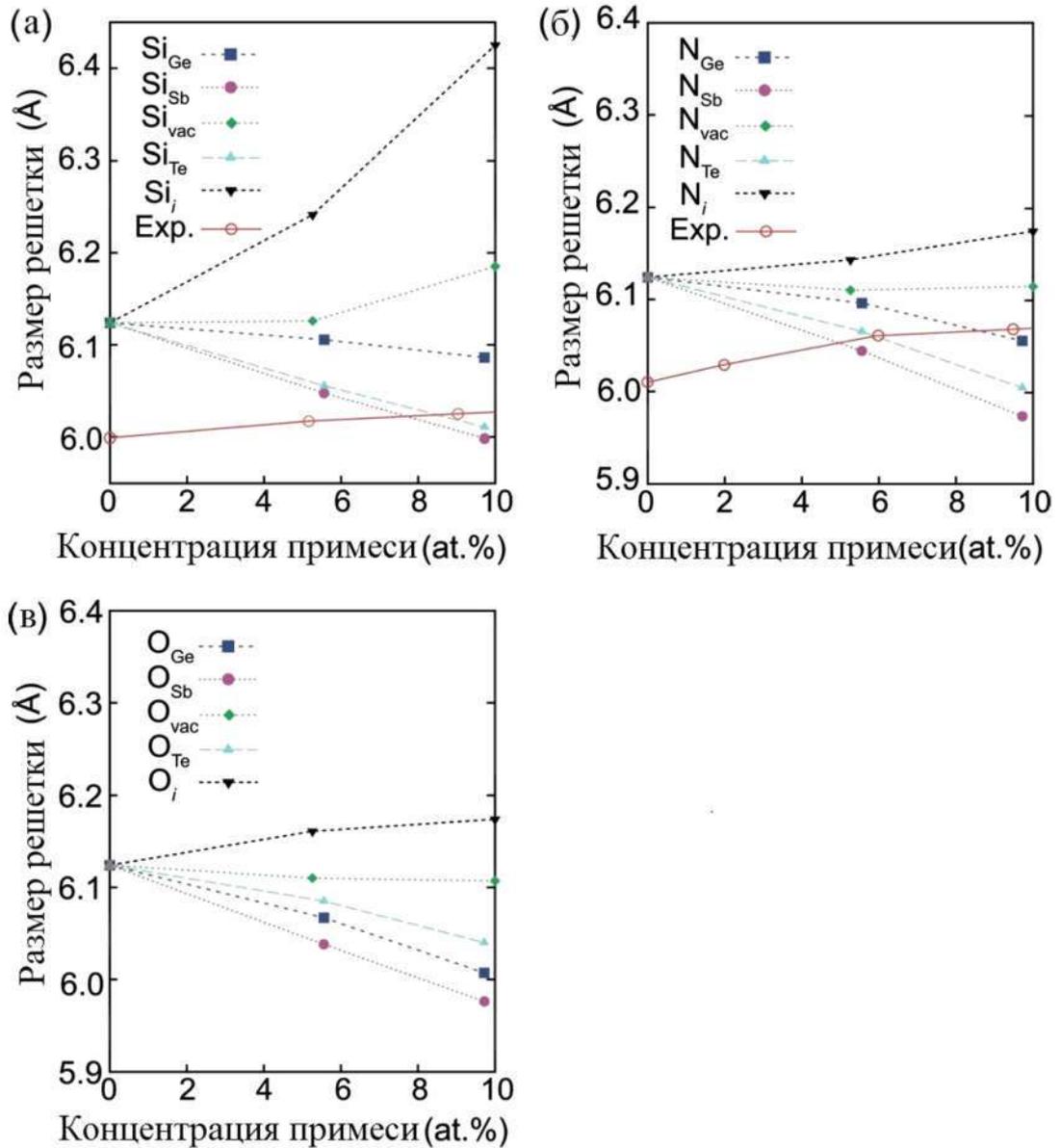


Рис. 2.3. Зависимость параметра решетки (а) Si-, (б) N- и O- (в) легированного кристаллического  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  относительно концентрации легирующей примеси. В (а) и (б) представлены экспериментальные данные.

Несмотря на химическое разнообразие между изучаемыми примесями, параметры кристаллической решетки на рисунке 2.3 показывают систематическое поведение, общее для всех примесей. Все примеси приводят к увеличению размеров решетки. Увеличение особенно заметно  $Si_i$  из-за большого размера атома. В противоположность этому, наиболее стабильная примесь  $Si_{Ge}$  уменьшает размеры решетки, так как размер атома кремния меньше, чем у Ge. В работе [46] параметры решетки Si-легированного c-GST были измерены по отношению к концентрации легирующей примеси, и они обозначены пустыми кружками на рисунке 3а. Это увеличение не объясняется  $Si_{Ge}$  примесями и может указывать на наличие некоторого количества  $Si_{vac}$  или  $Si_i$ . (с энергетической точки зрения,  $Si_{vac}$  будет более благоприятным, как показано на рисунке 2.1б). Экспериментальные параметры решетки для N-легированного C-GST отмечены на рисунке 2.3б как пустые круги.

Эти экспериментальные изменения хорошо объясняются  $N_i$ -примесями, подтверждая, что значительное количество примесей N существует в атомных состояниях. (Тем не менее, мы также отмечаем, что в эксперименте не наблюдалось заметное изменение параметра решетки). Наличие примесей в междоузлиях показывает, что примеси не нарушают значительно оригинальную стехиометрию GST решетки.

### 2.1.3. Электронные структуры легированного кристаллического $Ge_2Sb_2Te_5$

Чтобы исследовать, как влияют примеси электронных структур на кристаллический C-GST, мы рассчитываем плотности состояний (DOS) (рисунок 2.4) в супер-ячейке из 72 атомов с примесью по 4 стабильным точкам легирования (5 ат.% концентрации легирования). Для сравнения показана на рисунке 2.4 плотность состояний для нелегированного c-GST. Для анализа локализации электронов, отложим на правой шкале значения коэффициента (IPR), который определяется следующим образом:

$$IPR = \frac{\sum |a_i|^4}{(\sum |a_i|^2)^2}, \quad (2.2)$$

где  $|a_i|^2$  указывает на вес  $i$ -го атома. Коэффициент IPR предоставляет удобный способ для изучения пространственной локализации квантового состояния. Например, если волновая функция равномерно распределена по атомам N, то IPR равна  $1/N$ .

На рисунке 2.4  $Si_{Ge}$  и  $N_i$  примеси уменьшили энергетическую щель, а примеси  $O_{Te}$  увеличили разрыв. Чтобы связать электронные структуры со свойствами материала, мы рассчитываем оптическую диэлектрическую проницаемость ( $\epsilon^\infty$ ). Среднее значение  $\epsilon^\infty$  указано на каждом графике. Увеличение  $\epsilon^\infty$  для  $Si_{Ge}$  и и уменьшение для  $O_{Te}$  в

соответствии с изменением энергетической щели, происходит потому что уменьшение энергетической щели облегчает электронную поляризацию. Однако эксперимент в работе [45] показал, что показатель  $\epsilon^\infty$  с-GST был увеличен с увеличением примесей. Это означает, что изменение макроскопической морфологии, например размер зерна, будет также влиять на значение диэлектрической постоянной. В случае N легирования,  $\epsilon^\infty$  снижается, несмотря на уменьшение зазора щели.

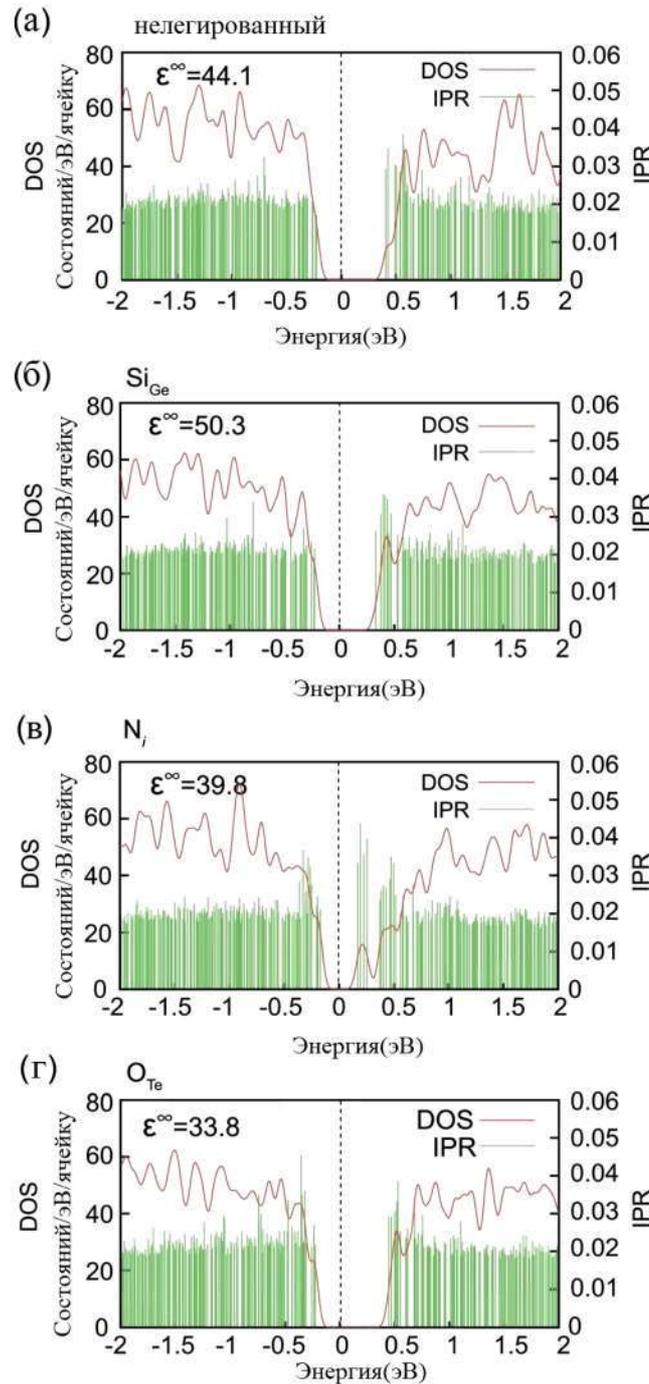


Рис. 2.4. Плотность состояний C-GST: (а) без примеси, (б) SiGe, (в) Ni, и (г) OTe.

Коэффициент IPR отмечен на правой шкале.

Это связано с усилением электронной локализации (см. ниже) вблизи валентной зоны и зоны проводимости по сравнению с нелегированный GST.

Увеличение IPR у края валентной зоны  $N_i$  и  $O_{Te}$  означает, что электроны в этой области энергий более локализованы, чем соответствующие состояния в нелегированных C-GST. Из анализа пространственного распределения волновых функций, эти состояния оказываются распределены по  $2p$  и  $5p$  орбиталям примеси Te. Это хорошо известно, что C-GST ведет себя как полупроводник  $p$ -типа [64, 65], что связано с образованием вакансий у Ge [66]. Таким образом, локализованные состояния вблизи границы валентной зоны  $N_i$  и  $O_{Te}$  примеси будут играть как сильные центры рассеяния для  $p$ -типа проводимости в C-GST. Это согласуется с экспериментом и показывает, что удельное сопротивление  $c$ -GST возрастает при легировании [66, 67-69]. В отличие от этого влияние  $Si_{Ge}$  примесей на проводимость  $c$ -GST будет относительно слабым, поскольку IPR очень похожа на нелегированный C-GST. Это было обнаружено в работе [34] и видно, что N-легированный C-GST обладает большим сопротивлением, чем Si-легированные образцы с похожими концентрации легирования.

#### 2.1.4. Примеси в аморфных $Ge_2Sb_2Te_5$

Для получения аморфной структуры легированных GST ( $a$ -GST), мы имитируем закалку расплава при моделировании молекулярной динамики. Исходная кристаллическая структура содержит 216 атомов GST и 12 атомов легирующей примеси, которые располагаются в одной супер-ячейке. Первоначально примесью Si заменяем атомы Ge, а атомы N и O помещены в междоузлиях. В результате получаем концентрации легирования 5.6 и 5.3 ат. % для Si и N (или O) примесей соответственно. Поскольку точный состав легированного GST не возможно определить экспериментально, настоящий выбор начального типа легирования должен рассматриваться как один из вариантов. Для того чтобы отразить уменьшение плотности после аморфизации, объем супер-ячейки во время моделирования закали расплава установим на  $7360 \text{ \AA}^3$ , который немного больше, чем  $6935 \text{ \AA}^3$  у нелегированного  $c$ -GST. Как будет показано ниже, окончательная плотность аморфного материала варьируется в зависимости от легирующей примеси. Для моделирования закали расплава, температуру повышаем до 2000 K и система расплавляется в течение 12 пс - стирание кристаллической фазы. Затем охлаждаем до 1000 K и расплавляем в течение 30 пс еще раз. Расплавленный состав затем охлаждаем с 1000 до 300 K со скоростью охлаждения 15 K/пс. Окончательная структура полностью аморфная при 0 K за счет оптимизации параметров решетки и атомных позиций.

Моделирование аморфных структур показаны на рисунке 2.5а-2.5г. Основные характеристики могут быть описаны следующим образом:

### 5. Предпочтительные связи

Во всех случаях связь примесей с определенными видами атомов более преимущественна. В частности, по большей части примеси Si образуют связи с атомами Te в то время как Ge-N и Ge-O связи преобладают в N- и O-легированном GST. Это количественно подтверждено в таблице, которая показывает координационные числа легирующих атомов относительно разрешенных атомов.

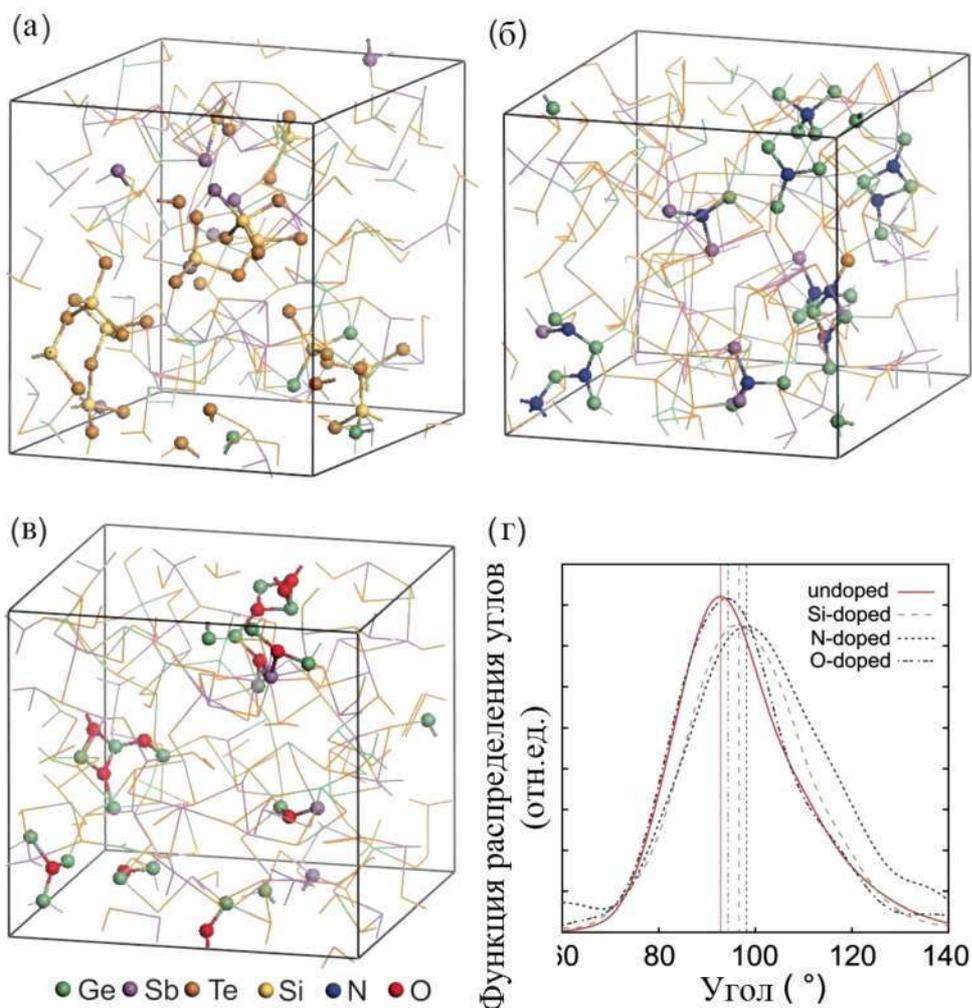


Рисунок 2.5 -Моделирование аморфных структур: (а) Si-, (б) N-, и (в) O-легированные GST. Для наглядности отображены только атомы примеси и соседние атомы. (г) функция распределения углов (ADF) вокруг атомов Ge. Положения пиков отмечены в виде вертикальных линий.

### 2. Характеристика геометрии связей

Как видно из рисунка 2.5а связи атомов Si и Te имеют тетраэдрическую форму. В отличие от атомов Ge, которые проявляются в октаэдрических и тетраэдрических

конфигурациях [51]. Это потому, что меньший радиус атома Si способствует соединению  $sp^3$  с более резонансным видом  $p$  связей. На рисунке 2.5б, N примеси в основном имеют три плоские связи. Это напоминает локальные структуры в  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

Координационные числа легирующей примеси N можно объяснить смешанным характером конфигураций Ge в  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, где все атомы Ge тетракоординированные. Однако в охлажденном расплаве GST, существуют как октаэдрические и тетраэдрические конфигурации [70]. Такая обстановка весьма близка к шпинель-типу  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, который наблюдается при высоких давлениях [67] и является менее стабильной, чем  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на 0,4 эВ в рамках вычислительной схемы. В  $\gamma$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> две трети из атомов Ge будут гексагональную геометрию, а остальные атомы Ge тетраэдрическую. Таким образом, атомы N с четырьмя связями в a-GST можно рассматривать как результат октаэдрических атомов Ge. Локальная конфигурация вокруг примесей O на рисунке 2.5 (в) может быть описана подобными способами, в  $\beta$ -кварцевых GeO<sub>2</sub> все атомы Ge находятся в тетраэдрических конфигурациях и все атомы O двухвалентны. В отличие от этого атомы Ge в рутил GeO<sub>2</sub> близки к октаэдрической координации и атомы O трехвалентны. Мы находим, что 7 из 12 примесей O являются трехвалентными, что также согласуется с сосуществованием двух различных типов атомов Ge.

Таблица 2.1. Координационные числа легирующих добавок, разрешенных относительно соседних видов. Радиус среза был определен в первом приближении функции радиального распределения вокруг каждой примеси.

	$R_c$ (°)	X-Ge	X-Sb	X-Te	Общий
Si	2,9	0,42	0,67	2,92	4,00
N	2,4	2,75	0,50	0,08	3,33
O	2,3	2,25	0,33	0,00	2,58

#### - *Дополнительная кластеризация*

На рисунке 2.5а – 2.5г видно, что примеси имеют тенденцию группироваться в малых областях у атомов Te или Ge. Состояние исходной структуры было стерто при 2000 К, примеси в кластерах устанавливаются в процессе плавки-охлаждения. При внимательном наблюдении за атомными траекториями в молекулярной динамике, мы замечаем, что примеси начинают группироваться при температуре около 700 К в процессе охлаждения. Легирующей кластеризации предполагает, что при повторных циклах перезаписи в конечном итоге происходит разделение фаз легирующих примесей в Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> или GeO<sub>2</sub>, таким образом ухудшая производительность устройства. Интересно, что

ни молекулы N<sub>2</sub>, ни связи N-N не обнаружены в N-легированном GST, хотя формирование N<sub>2</sub> молекулы энергетически выгоднее на 0,34 эВ для атомов азота. (Это вычисляется путем:

$$E_{\downarrow tot}(N - \text{легированный } \alpha - GST) - E_{\downarrow tot}(\text{нелегированный } \alpha - GST) + [E_{\downarrow tot}(N_{\downarrow 2})]/12 \quad (2.3)$$

Это означает, что чтобы сформировать N<sub>2</sub> молекулы из атомарно растворенных N атомов энергетический барьер будет значительным, поэтому N<sub>2</sub> молекулы не легко генерируются во время работы устройства, что обеспечивает устойчивость легированного ХСП

- *Координационные числа*

Координационные числа для Ge, Sb и Te атомы приведены в таблице 2.2. При подсчете Ge, Sb, Te и соседних атомов используется радиус обрезания 3,2Å. В Si- легированном GST координационные числа аналогичны тем, которые в нелегированных GST, в то время как количество гомеоплярных связей такое же как в Ge-Sb и Ge-Sb (в скобках) и значительно сокращается. В противоположность этому координационные числа увеличились в N-и O-легированном GST по сравнению с нелегированным GST. В частности, количество Te-Te пар заметно возросло, что связано с сокращением Ge-Te связей. Это может быть следствием обильных Ge-N и Ge-O связей, потому что эти они разрушают связи Ge вокруг атомов Te. Снижение Ge-Te связей ослабит ковалентный характер связей Te и увеличит его металлическую природу, а это приводит к увеличению Te-Te связи.

Таблица 2.2. Структурные свойства GST. Результаты для с-GST и а-GST.

	Ge (Ge-Ge)	Sb (Sb-Sb)	Te (Te-Te)	Четырехкратные кольца	Ge-Te	Sb-Te
с-GST	6,00 (0,00)	6,00 (0,00)	4,80 (0,00)	106	2,90	3,05
а-GST	3,73 (0,29)	3,27 (0,50)	2,59 (0,23)	36	2,78	2,91
Легированный кремнием-GST	3,67 (0,11)	3,33 (0,29)	2,43 (0,22)	35 (3)	2,78	2,88
Легированный азотом - GST	4,00 (0,46)	3,46 (0,33)	2,64 (0,53)	40 (9)	2,78	2,92
Легированный кислородом-GST	3,83 (0,17)	3,50 (0,25)	2,73 (0,45)	43 (3)	2,81	2,91

- *Функция распределения углов.*

Известно, что атомы Ge меньше всего претерпевают изменения при аморфизации [55] и поэтому они полезны при проверке природы связей в a-GST. На рисунке 2.5г показана функция среднего распределение угла (ADF) вокруг атомов Ge. Положение пика для каждого a-GST отмечено вертикальной линией. По сравнению с нелегированного a-GST, положения пиков для Si-и N-легированного a-GST заметен сдвиг в сторону больших углов. В случае N-легированного a-GST, значения находятся вокруг угла  $109^\circ$  что соответствует тетраэдрической геометрии. Это означает, что N или Si примеси увеличивают долю тетраэдрических атомов Ge. Для N-легированного a-GST, это происходит потому, что атомы азота способствуют тетраэдрической геометрии атомов Ge. Как показано, наиболее стабильной является  $\beta$ -Ge<sub>3</sub>N<sub>4</sub> фаза. В легированный кремнием a-GST сильная тенденция атомов Si образовывать  $sp^3$  связи могут подводить атомы Ge к подобной конфигурации связей. В противоположность этому, функция распределения углов O-легированного a-GST похожа на нелегированный случай. Это потому, что атомы O в равной степени способствуют тетраэдрическим и октаэдрическим связям атомов Ge и при этом существует незначительное различие энергии между  $\beta$ -кварцем и рутила-фазой GeO<sub>2</sub>.

- *Кольцевые структуры и углы связи*

Аморфную структуру можно охарактеризовать кольцевые незамкнутые структуры. В частности, квадратные массивы или четырехкратные кольца похожи на кристаллические блоки [52], оказываются важными в a-GST, так как это критически влияет на динамику кристаллизации [56]. В таблице 2.2 числа для четырехкратных колец ( $N_{4r}$ ) представлены для легированного и нелегированного a-GST. Цифры в скобках указывают четырехкратное кольцо, которое включает в себя по крайней мере одну присадку. Из-за небольшого атомного радиуса N и O примесей, в том числе четыре кольца этих примесей существенно отличаются от квадратной формы. Было обнаружено, что  $N_{4r}$  одинакова для всех a-GST структур. Это довольно неожиданный результат учитывая значительное влияние примесей в аморфных структурах. Например, увеличение тетраэдрических атомов Ge указывает, что ковалентную природу атомов Ge увеличивается. Это приведет к меньшим  $N_{4r}$  что было продемонстрировано в кристаллической структуре идеального стекла, который удовлетворяет 8-N правилу и наиболее ковалентных среди мыслимых аморфные структуры [72]. Тем не менее, выше было показано, что примеси N увеличивают углы связей атомов Ge. Таким образом, противоположные эффекты примесей N может быть тонко сбалансированной и приводят к аналогичному  $N_{4r}$  в нелегированном случае. В Таблице 2.2, мы также рассмотрим средние длины связей в a-GST. Установлено, что Ge-Ge и Sb-Ge длин связей изменится менее чем на 0,03Å после

легирования. Это согласуется с экспериментальными данными исследования поглощением рентгеновских лучей тонкой структурой (EXAFS). Результаты работы [73] показали, что N-легирование до 26 ат. % не влияет на длину связей Ge-Te. Поэтому влияние на свойства материала незначительные и дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси не целесообразно.

### 2.1.5. Электронные структуры легированного аморфного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

На рисунках 2.6б-2.6г представлены плотности электронных состояний и коэффициент IPR для легированного a-GST. Для сравнения добавлены результаты для нелегированного a-GST (рис. 2.6а).

В случае N-легированного GST, локализованные пики внутри энергетической щели c-GST (рис. 2.4в) исчезают в a-GST. Это означает, что химическая связь вокруг N примесей более стабилизирована в аморфной структуре. Энергетические щели во всех легированных a-GST увеличиваются по сравнению с нелегированным a-GST. Считается, что в a-GST преобладает Пула-Френкеля транспортный механизм, в котором носители заряда прыгают между ловушками центров при возбуждении выше порогов подвижности [69, 75].

Это означает, что проводимость в a-GST экспоненциально чувствительна к ширине энергетической щели. Таким образом, увеличение энергетической щели для легированного a-GST подразумевает более высокое электрическое сопротивление, которое соответствует экспериментальным наблюдениям [40-41, 70].

Рассчитанная диэлектрическая проницаемость ( $\epsilon^\infty$ ) для-GST показана на каждом из графиков. Независимо от примесей  $\epsilon^\infty$  a-GST значительно снижается до значений в кристаллической форме (~44). Установлено, что электронная  $\epsilon^\infty$  в легированном кремнием a-GST снижается до 20,2 с 24,5 в нелегированных a-GST, что связано с увеличением зазора. Для N- и O-легированного a-GST, энергетические щели также немного увеличилась, но  $\epsilon^\infty$  почти не меняется от значения в нелегированного случае. Коэффициент IPR показывает, что состояния на границе зоны проводимости или валентной зоны больше чем в делокализованных соответствующих состояниях в нелегированных a-GST. Это может компенсировать последствия увеличения запрещенной зоны в результате чего такой же  $\epsilon^\infty$ . В некоторой литературе [41, 45] было отмечено, что легирующие примеси повышают ковалентную природу в a-GST.

Если это так, то средние значения будут сорваны из-за ковалентной связи, что приведет к подавлению резонансных связей  $p$ , в результате чего уменьшится  $\epsilon^\infty$ . Тем не менее, этого не наблюдается в нашем исследовании.

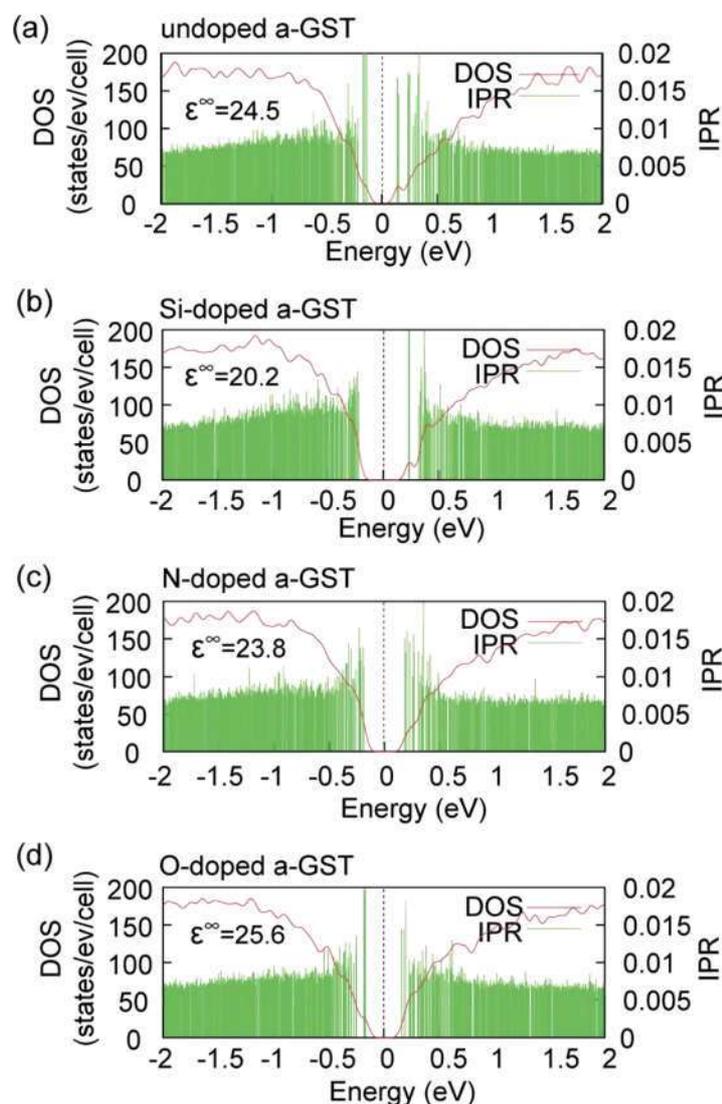


Рис. 2.6. DOS и коэффициент IPR для a-GST. На каждом графике показана средняя оптическая диэлектрическая проницаемость.

Таким образом, можно сделать вывод, что общая природа связи существенно не зависит от этих примесей, потому что ковалентная связь имеет тенденцию подавлять резонансные связи  $p$ , в результате чего уменьшается  $\epsilon^\infty$ . Тем не менее, этого не наблюдается в настоящем исследовании.

### 2.1.6. Кристаллизация аморфных $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Ранее мы исследовали стабильные позиции примеси, сравнивая полные энергии между вероятными местами в c-GST. Для того, чтобы непосредственно определить позиции примеси в C-GST, мы выполняем моделирование отжига легированных a-GST, ожидая перекристаллизации в c-GST. Это моделирование может быть полезным при изучении влияния примесей на динамику кристаллизации. Для уменьшения вычислительных затрат,

мы используем решетку из 72 атомов, включая одну  $\text{Si}_{\text{Ge}}$ ,  $\text{N}_i$ ,  $\text{O}_i$  из примесей в элементарную ячейку. При такой относительно небольшой элементарной ячейке, максимальное время моделирования, что возможно с имеющимися вычислительными ресурсами только 1 нс, что на порядок меньше, чем типичное время кристаллизации GST. В работе [56] показано, что сжатие a-GST ускоряет процесс кристаллизации. Используя эту идею, мы изотропно уменьшили объем аморфного GST на 6% и отжигали при температуре 650 К (чуть ниже температуры плавления) около 400 пс. Затем происходило охлаждение со скоростью -15 К/пс до температуры 300 К и полной релаксации при 0 К. На рисунке 2.7а показана общая энергия за исключением кинетической энергии ионов. В начале координат установлено значение энергии для каждого из легированных c-GST при 0 К.

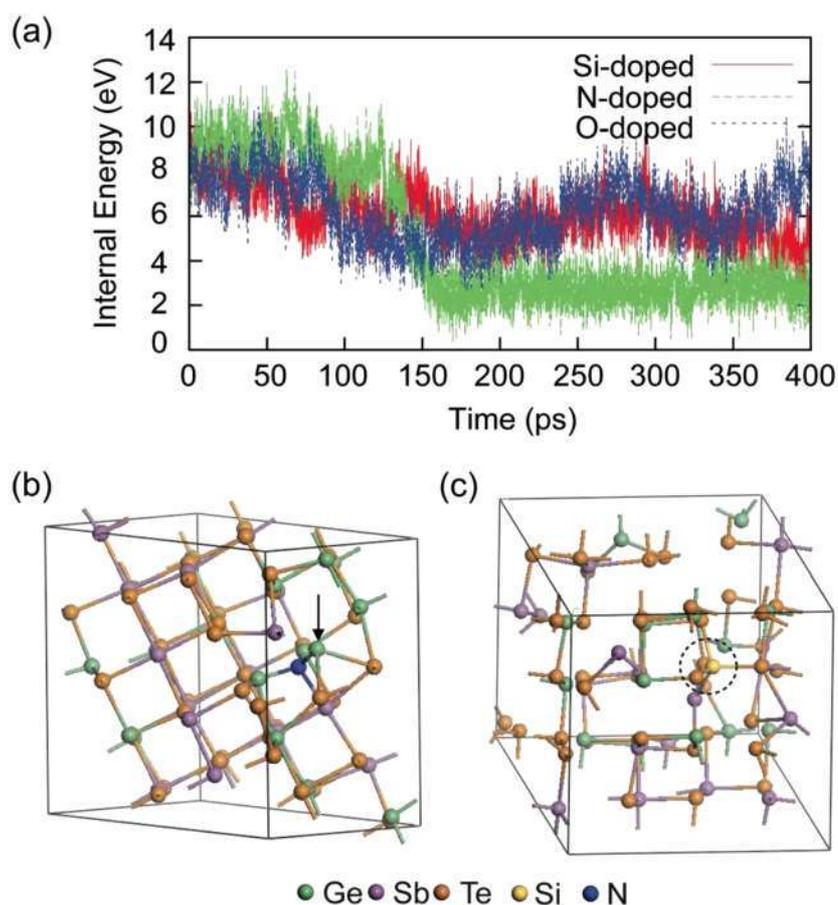


Рис. 2.7. Динамика кристаллизации легированных a-GST: (а) временное изменение внутренней энергии a-GST относительно времени отжига. Температура отжига выбрана 650 К; (б) окончательная структура N-легированного GST после отжига. Дефектный атом Ge указан стрелкой; (в) окончательный состав Si- легированного GST. Атом Si отмечен пунктирной окружностью.

В то время как внутренняя энергия N- легированного GST значительно падает при 130пс, для Si- и O- легированных a-GST изменяется незаметно. Конечная установившаяся структура N-легированного GST на рисунке 2.7б подтверждает, что кристаллизация закончена. Разность энергии между структурой до и после отжига ( $\Delta E$  отжига) 4.83 эВ для N-легированного GST. Величина эта значительно меньше, чем  $\Delta E_{a-c}$  для нелегированного GST для которого 6,87 эВ при 72 атомов клетки, что указывает на относительную стабильность a-GST и усиливается с добавлением легирующей примеси. Отметим, что полная энергия конечной структуры выше на 1,8 эВ, чем 72 - атомная c-GST. То есть, N-легированный GST кристаллизуется в метастабильное структуры. Это объясняется структурными дефектами индуцированных примесей N. С другой стороны,  $\Delta E$  отжига для Si- легированного GST равна -3,46 эВ для окончательной структуры (из рисунка 8с видна неполная кристаллизация). Несмотря на это, вариации внутренней энергии O- легированных GST аналогичны Si-легированному GST, но  $\Delta E$  отжига равна только 1 эВ, а окончательная структура все еще близка к аморфной. В работе 56 так же под давлением a-GST подвергали перекристаллизации при 100 пс. Время кристаллизации N-легированного GST немного больше, чем это значение. Таким образом, очевидно, что N-легирование с концентрацией 1,4 ат. % недостаточно, чтобы повлиять на динамику кристаллизации a-GST. Запаздывание кристаллизации N-легированного GST может быть в результате кластерных примесей, которые существуют в более высокой концентрации легирования.

Легирующей примеси N в кристаллическом GST связан с тремя атомами Ge и одним атомом Sb длинами связей 2,02 и 2,39Å соответственно (рис. 2.7б). Среди них, два из трех атомов Ge были соединены в начальной аморфной структуре, и они не разрушаются во время процесса рекристаллизации. Атом Ge, указанный стрелкой на рисунке 2.7б не является совместимым по типу строения атомной решетки и вносит значительные деформации решетки вокруг примеси. Более конкретно, дефектный атом Ge вращается кристаллографической ориентацией соседних атомов Te, которые можно рассматривать как примитивные формы границы зерна. С другой стороны, соседние атомы Si (три атома Te и один атом Sb) отличаются от соседей в исходной аморфной фазе, и они связаны в процессе отжига. Это означает, что Si-Te связи слабее, чем Ge-N связи. Si примеси на рисунке 2.7в по-прежнему тетракоординированные, хотя большинство атомов приведены в соответствие со структурой каменной соли. Этот факт означает, что энергетический барьер из тетраэдрических  $sp^3$  связей с ортогональными  $p$  связями образует сеть и имеет существенное значение для атомов Si, который представлял бы собой микроскопическое препятствие кристаллизации Si-легированного GST.

Мы провели обширные неэмпирические вычисления кристаллических и аморфных структур GST легированного атомами Si, N, O с целью объяснить выраженное воздействие легирующих примесей на атомном уровне. В кристаллической фазе наиболее благоприятное место для Si-легирования это  $Si_{Ge}$ , в то время как N и O примеси замещают атомы Te из-за сильных связей Ge-N или Ge-O. Тем не менее, сравнение параметров решетки с экспериментом показывает, что интерстициальные примеси должны существовать в значительных количествах. Анализ на плотности состояний указывает, что локализация в верхней валентной зоне увеличивается на N- или O-легированных c-GST, что увеличивает сопротивление *p*-типа c-GST. Аморфные структуры легированных GST были получены моделированием охлаждения расплава. Было обнаружено, что для каждой примеси формируется предпочтительная связь, например Si-Te, Ge-N, и Ge-O. В частности, местные структуры связей вокруг атомов азота или кислорода хорошо объясняются на основе кристаллических структур  $Ge_3N_4$  и  $GeO_2$ . Это похоже на кристаллическую фазу, но локальная геометрия связей является более благоприятной в аморфной фазе, благодаря которой проявляется повышенная устойчивость легированных a-GST. Анализ локальных структур опроверг точку зрения, что характер связи значительно изменяется на ковалентный. Легирующие примеси N повысили ковалентный характер Ge, но это было компенсировано увеличением металлической природы атомов Te. Мы также проводили моделирование отжига a-GST и атомная структура перекристаллизовывалась в N-легированном GST и была близка к N<sub>i</sub> примеси в c-GST. Тем не менее, сильная тенденция легирующей примеси N образовывать связи с атомами Ge, вызывали серьезные деформации решетки на границе зерна. Легированный кремнием GST была частично кристаллической, но атомы Si остались в тетраэдрической конфигурации. Сравнение времени кристаллизации с нелегированным материалом подтвердило, что Si и O примеси замедляют процесс кристаллизации a-GST. Описание поведения примесей, электронной и атомной структуры, свойств материала, для современных теоретических исследований будет служить полезным ориентиром в выборе оптимальных легирующих примесей, чтобы спроектировать специфические свойства GST.

Рекомендуется легирование не менее 5 ат. %. Это обусловлено тем, что при более низкой концентрации легирующей примеси (от 1,4 ат. % до 5 ат. %) не оказывается влияние на параметры кристаллизации. При концентрациях близких к 5 ат. % атомы примеси занимают *i* – места в кристаллической решетке и оказывают максимальное влияние на свойства материала. При дальнейшем увеличении концентрации примеси характеристики материала не изменяются или изменяются крайне незначительно.

## 2.2. Расчет электрофизических характеристик многослойных наноразмерных пленок и покрытий

Как уже было отмечено, электрические свойства плёнок могут значительно отличаться от свойств массивного материала, из которого плёнки изготовлены. Во многих случаях это связано с влиянием 3-х основных факторов:

- появлением дополнительных поверхностных уровней,
- влиянием сильного электрического поля,
- переносом зарядов.

Поверхностные уровни (поверхностные состояния) в плёнках принято делить на 3 основных типа:

- уровни Тамма,
- уровни Шокли,
- уровни, обусловленные наличием адсорбированных атомов и различных поверхностных дефектов пленки.

Поверхность плёнки – это обрыв периодической структуры кристаллической решётки. Исследования И.Е. Тамма показали, что обрыв решетки приводит к тому, что в ограниченном кристалле появляются разрешённые дискретные уровни в тех областях энергии, которые запрещены для неограниченного кристалла. Электроны, занимающие такие уровни, не могут проникать вглубь кристалла и локализуются у его поверхности. Эти уровни, названные уровнями Тамма, не являются дополнительными, а отщепляются от одной из зон. Поверхностная плотность таких уровней составляет  $10^{18} - 10^{19} \text{ м}^{-2}$ . Взаимодействие между ними может приводить к образованию поверхностной зоны, в которой электроны могут двигаться только вдоль поверхности. Уровни Тамма могут быть донорными, акцепторными и служить центрами рекомбинации.

Рассмотренная картина образования уровней наблюдается во всех случаях нарушения периодичности, независимо от того, чем оно вызвано: примесными атомами, дислокациями, наличием границ зёрен или их свободными поверхностями.

Дополнительные уровни образуются и при сорбции на поверхности частиц инородного вещества. Если частица приводит к появлению акцепторного уровня, то при её удалении уровень «уходит» в зону проводимости. Донорный уровень уходит в валентную зону.

Наличие на поверхности кристалла поверхностных уровней (зон) приводит к появлению электронных переходов из валентной зоны на акцепторные уровни или с

донорных уровней - в зону проводимости. В результате переходов на поверхности кристалла локализуются электрические заряды той или иной полярности.

Проникновение их вглубь кристалла и даже миграция практически исключены.

При электростатическом взаимодействии локализованных на поверхности зарядов с носителями в объёме в приповерхностном слое конечной толщины возникает объёмный заряд противоположной полярности. Этот заряд компенсирует заряд поверхностных состояний. У поверхности образуется двойной заряженный слой. В металлах этот слой очень тонок и не оказывает влияния на его электронные свойства.

В полупроводниках и диэлектриках из-за относительно малой концентрации свободных носителей для компенсации заряда необходима большая толщина слоя объёмного заряда. Так, при концентрации свободных носителей  $10^{15} \text{ см}^{-2}$  и поверхностных уровней ( $10^{11} - 10^{12}$ )  $\text{см}^{-2}$  нейтрализация поверхностного заряда (обогащение или обеднение носителями) произойдёт на расстоянии ( $10^{-4} - 10^{-3}$ ) см, т.е. (1 - 10) мкм от поверхности. В таком слое с изменёнными свойствами практически невозможно сформировать элементы с определёнными характеристиками.

### 2.2.1. Электропроводность плёнок

Электропроводность многослойных плёнок и механизмы переноса в ней носителей зависят от вещества слоя плёнки, её структуры, толщины, способа нанесения, направления протекания тока (вдоль пленки или нормально к ее поверхности) и других факторов.

Для каждого слоя, многослойных наноразмерных пленок в качестве соотношения для электропроводности  $\sigma_m$  массивного материала можно использовать выражение, следующее из электронной теории металлов:

$$\sigma_m = \frac{e^2 n \lambda_m}{2m\nu}, \quad (2.4)$$

где  $n$  – концентрация электронов,  $m$  – их масса,  $\nu$  – скорость,  $\lambda_m$  – длина свободного пробега в массивном материале.

. Используя это соотношение, можно определить электропроводность слоя плёнки с той или иной степенью точности в зависимости от учёта влияния различных факторов:

- полагая, что  $\lambda_m$  – статистически средняя величина,
- выражая  $\lambda_m$  с учётом распределения электронов по скоростям,
- учитывая влияние электрического и магнитного полей на распределение электронов по скоростям,
- для  $d/\lambda_m \ll 1$ :

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \frac{4\lambda_m}{3d \ln \frac{\lambda_m}{d}}, \quad (2.5)$$

- для отношения  $d/\lambda_m \gg 1$  рекомендуется следующее соотношение:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = 1 - \frac{3\lambda_m}{d} \quad (2.6)$$

Так как механизм переноса носителей в каждом конкретном случае может быть различным, целесообразно провести рассмотрение известных механизмов переноса носителей при наличии потенциального барьера. При этом размер отдельных частиц (гранул) плёнки может составлять десятки нм – единицы микрометров. Частицы могут иметь разную проводимость, а границы раздела гранул - разную толщину и свойства, существенно отличные от свойств материала плёнки.

### 2.2.2. Механизмы переноса носителей в плёнках и структурах

Интерес к механизмам переноса заряда в разнообразных плёночных структурах обусловлен необходимостью управления электропроводностью тонких и диспергированных (островковых) плёнок, увеличения времени наработки плёночных конденсаторов и изолирующих слоёв, а также возможностью создания плёночных активных элементов. Механизмы переноса зависят от толщины, электрофизических свойств контактирующих материалов и целого ряда других факторов. Подтверждением наличия таких механизмов между двумя проводящими частицами, разделёнными диэлектрической прослойкой может служить расчет плотности тока собственных носителей  $j$  в слое диэлектрика толщиной  $d$ . Без учета влияния контактов плотность тока определяется следующим соотношением:

$$j = \frac{e\mu N_c \frac{U}{d} \exp E_g}{2kt} \quad (2.7)$$

К таким известным механизмам переноса зарядов в наноразмерных плёночных структурах можно отнести следующие:

- генерация и перенос носителей, обусловленные термоэмиссией;
- перенос за счёт токов, ограниченных пространственным зарядом (ТОПЗ);
- поверхностно-барьерный эффект Шоттки; - туннельное прохождение электронов.

Генерация и перенос носителей за счёт токов термоэмиссии.

Этот механизм был исторически первым, объясняющим перенос между островками. При этом для объяснения малой энергии активации (значительно меньшей работы выхода материала островков) были выдвинуты следующие предположения:

- работу выхода понижают силовые поляризаационные поля островков,
- островки, как небольшие частицы, обладают меньшей работой выхода, чем массивные образцы материала,
- форма небольшой частицы обуславливает пониженную работу выхода.

Современные исследования наночастиц подтвердили справедливость этих предположений. Для электропроводности плёнки при наличии термоэмиссии островков получено следующее выражение:

$$\sigma = \frac{BeTd}{k} \exp\left(-\frac{\varphi - \frac{\gamma e^2}{\epsilon\epsilon_0 d}}{kT}\right) \quad (2.8)$$

В этом выражении  $B$  – константа, характерная для данной плёнки,

$\varphi$  – работа выхода материала плёнки,

$d$  – расстояние между островками,

$Y$  – функция размера островков и расстояния между ними,

$\frac{\gamma e^2}{\epsilon\epsilon_0 d}$  – изменение работы выхода, обусловленное поляризаационными силами.

### 2.2.3. Токи, ограниченные пространственным зарядом.

ТОПЗ являются основными в многослойных пленочных структурах металлдиэлектрик-металл или металл-высокоомный полупроводник-металл при толщинах диэлектрика (полупроводника) в сотни нанометров и при соответствующих размерах островков пленок. В этом случае возникает инжекция носителей заряда – электронов из металла в диэлектрик или полупроводник. Барьер для инжекции равен половине ширины запрещённой зоны и меньше работы выхода диэлектрика на величину электронного сродства.

В результате инжекции в высокоомном слое образуется пространственный заряд, вызванный как свободными носителями, так и носителями, захваченными локальными уровнями – ловушками. Для поликристаллического тонкого слоя диэлектрика концентрация ловушек может составлять  $10^{18}$  см<sup>-3</sup>. Ловушки могут располагаться на

разной глубине и время жизни (удержания) носителей на них составляет от  $10^{-8}$  секунды до нескольких десятков часов. Вольт-амперная характеристика структуры во многом определяется пространственным зарядом, концентрацией и глубиной ловушек. Такая структура по аналогии с вакуумным диодом называется аналоговым или диэлектрическим диодом.

Металлы электродов могут иметь одинаковые или разные работы выхода. Преимущественная инжекция происходит из металла с меньшей работой выхода. Соответствующий электрод называют инжектирующим электродом, или катодом. Электрод с большей работой выхода называют блокирующим, или анодом. При отсутствии внешнего приложенного напряжения, как и в вакуумном диоде, разность работ выхода металлов создает тормозящее поле для электронов, инжектированных катодом. Кроме того, инжектированные носители совместно с собственными тепловыми носителями высокоомного слоя приводят к образованию минимума потенциала в слое.

Для расчёта ВАХ структуры и распределения в ней потенциала необходимо решить уравнение Пуассона, распределение концентрации носителей в котором даётся уравнением Максвелла-Больцмана.

### **2.3. Методы создания пленок**

Дополнительный термический отжиг синтезированных соединений, при температуре  $500^{\circ}\text{C}$  с выдержкой 105 часов в атмосфере аргона позволяет существенно улучшить стабильность свойств материалов при термоциклировании. Полученные результаты указывают на то, что при разработке технологии формирования ячеек фазовой памяти необходимо уделять особое внимание условиям получения материалов системы Ge-Sb-Te. Для увеличения количества циклов записи/стирания следует проводить дополнительный длительный отжиг синтезированных материалов.

Метод низкочастотного тлеющего разряда использовался для получения гидрогенизированного кремния и сплавов на его основе. Для приготовления образцов Ge-Sb-Te (GST) различного состава проводилось плавление шихты, составленной из германия, сурьмы и теллура полупроводниковой степени чистоты, в кварцевых ампулах с последующим охлаждением на воздухе. Для получения тонких пленок на основе синтезированных материалов использовался метод термического испарения и конденсации. Кроме того, в работе рассмотрены основные методы исследования состава и структуры полученных образцов, такие как рентгенофазовый анализ, атомно-силовая микроскопия, инфракрасная спектроскопия, метод обратного рассеяния Резерфорда. Определение состава пленок GST является достаточно сложной задачей, так как спектры

сурьмы и теллура находятся в достаточно близких диапазонах. Наилучшие результаты при определении состава пленок GST были получены при использовании метода рентгеновского микрозондового анализа.

Основным методом исследования в данной работе является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). На основании большого объема экспериментальных работ и анализа имеющейся литературы была разработана комплексная, универсальная методика подготовки и ДСК измерений образцов синтезированных материалов и тонких пленок, включающая в себя несколько этапов (подготовка прибора, подготовка образцов, проведение эксперимента). Методика подготовки прибора включает в себя калибровку с использованием ряда эталонов (в частности индий, олово, кадмий, свинец), подбор тиглей близкого веса, фиксирование тиглей в ячейке, фиксирование крышки ячейки. С помощью предложенного комплекса мер удалось снизить погрешность измерений до  $\pm 0,3\%$ . Методика подготовки образца позволила исключить влияние подложки на результаты измерений. Методика измерений включает три этапа: измерение базовой линии; первое и последующие измерения образцов, что позволяет исключить влияние тиглей на результаты и проводить количественную оценку необратимых процессов в тонких пленках неупорядоченных полупроводников.

## Глава 3. Разработка математической модели физических процессов в неупорядоченных полупроводниках структуры GST -225 и моделей массива ЯЭФП

### 3.1. Описание нелинейности ВАХ и эффекта переключения

#### 3.1.1. Вычисление вероятности термостимулированной туннельной ионизации U-минус центров

Многие уникальные свойства халькогенидных стекол объясняются наличием в этих материалах высокой концентрации центров с отрицательной корреляционной энергией, или U-минус центров. Такие центры в основном состоянии оказываются зараженными, половина центров заряжена положительно, а другая половина – отрицательно. Уровни первой и второй ионизации центров расположены вблизи середины запрещенной зоны, поэтому уровень Ферми оказывается закрепленным между уровнями центров. Существование значительной концентрации U-минус центров (порядка  $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ) во многих халькогенидах подтверждается отсутствием парамагнетизма (отсутствием неспаренных электронов), а также близкими значениями энергии активации проводимости в материалах, полученных в разных лабораториях при помощи различных методов.

Хорошо известно, что U-минус центры определяют электрические свойства халькогенидных стекол в слабых электрических полях. Поэтому было высказано предположение, что уникальные свойства ХСП в сильных полях, в частности нелинейность ВАХ и переключение в проводящее состояние, связаны именно с поведением центров в сильном поле. Очевидно, что в сильном поле возрастает вероятность ионизации центра, в результате увеличивается концентрация свободных носителей и проводимость материала. Поэтому ниже мы подробно рассмотрим процессы ионизации центров в сильном поле.

В рассматриваемой модели важен сам факт существования U-минус центров и их поведение в сильном электрическом поле. Природа таких состояний не конкретизируется и может быть связана с дефектами, мягкими потенциалами, или каким-либо другим механизмом. Поэтому так же как в [70], будем обозначать соответствующие состояния центров как  $D^+$ ,  $D^0$ ,  $D^-$ , однако, не имея в виду оборванные связи, как это делалось в [70].

Рассмотрим пленку ХСП, к которой приложено электрическое поле. В сильном поле будет происходить стимулированная ионизация U-минус центров, поэтому мы

считаем, что нелинейная проводимость ХСП в сильных электрических полях может быть связана с процессами ионизации и захвата носителей:



Для наглядности будем описывать процессы ионизации и захвата на языке электронов, аналогичные выражения могут быть написаны для случая ионизации и захвата дырок.

Процессы ионизации и захвата носителей электрически активными центрами были рассмотрены в работах группы Переля [71-76], подробное изложение результатов этих работ можно найти в монографии [77] и обзоре [78]. Рассмотрение процессов ионизации центров будет основано на этих работах.

Будем рассматривать  $U$ -минус центры в модели Хуанга и Рис, согласно которой адиабатические термы различных состояний центров представляют собой одинаковые сдвинутые параболы. Модель Хуанга и Рис часто используется при теоретических расчетах благодаря своей простоте и возможности получения аналитических результатов. Вначале рассмотрим нейтральный центр  $D^0$ , такой центр может отдать один электрон и перейти в положительно заряженное состояние  $D^+$ . При равновесной конфигурации решетки для электрона на центре имеется потенциальная яма. Колебания решетки приводят к изменению потенциала центра, в результате чего меняется энергия связи электрона. Будем считать, что основной вклад в изменение уровней энергии центра вносит одна мода локальных колебаний. Поэтому уровень энергии центра описывается одной конфигурационной координатой, которую обозначим через  $x$ .

Поскольку равновесие в подсистеме электронов достигается значительно быстрее характерного времени изменения ядерной конфигурации, можно использовать адиабатическое приближение, согласно которому электронная система в любой момент времени рассматривается как равновесная. В модели Хуанга и Рис энергия связи электрона на центре описывается в линейном приближении [78]

$$\varepsilon_b(x) = \varepsilon_0 - vx \quad (3.2)$$

где  $\varepsilon_0$  – энергия связи при равновесной конфигурации решетки без электрона, а  $v$  – некоторая константа. Сумму электронных энергий и энергий взаимодействия с другими ядрами, формирующую потенциал, в котором двигается ядро центра, называют адиабатическим термом. В простейшем приближении адиабатический термионизованного центра  $D^+$  вблизи точки равновесия задается выражением

$$U_2(x) = \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 \quad (3.3)$$

В этом выражении энергия и координата отсчитываются от равновесного уровня,  $M$  – масса ядра,  $\omega$  – частота колебаний.

Тогда адиабатический терм  $D^0$  центра можно представить в виде суммы энергии ионизованного центра  $U_2$  и энергии электрона на центре  $-\varepsilon_b$ .

$$U_1(x) = \frac{1}{2}M\omega^2 x^2 - \varepsilon_0 + \nu x \quad (3.4)$$

Адиабатический терм  $U_1(x)$  имеет параболическую форму, а минимум энергии достигается при сдвинутом положении равновесия

$x_0 = -\frac{\nu}{M\omega^2}$  поэтому модель Хуанга и Рис часто называют моделью одинаковых сдвинутых парабол. Адиабатические термы центров в модели Хуанга и Рис изображены на Рис. 3.1.

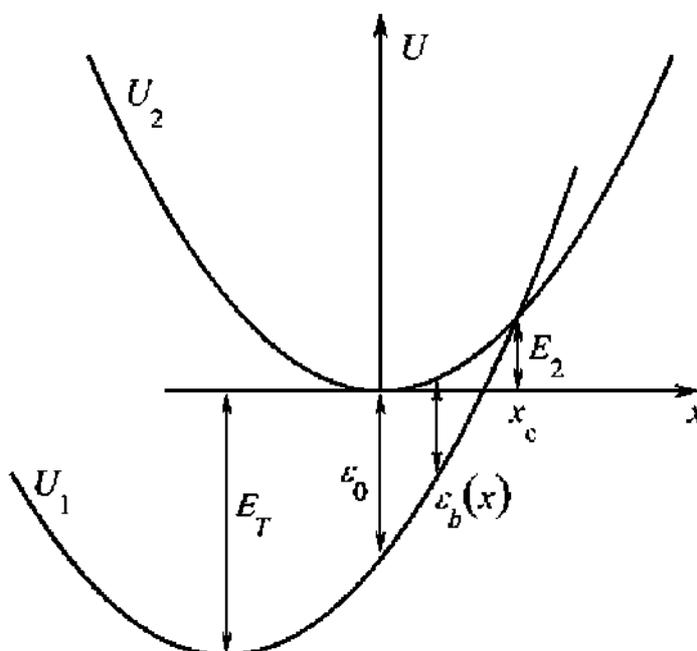


Рис. 3.1. Схема адиабатических термов в модели Хуанга и Рис.

Через  $E_2$  обозначено расстояние от минимума терма  $U_2$  до точки пересечения термов,  $E_T$  – расстояние по энергии между минимумами термов, имеет смысл энергии тепловой ионизации центра. Ниже мы будем использовать стандартные обозначения. Энергию тепловой ионизации  $D^+$  центра будем обозначать  $\varepsilon_1$ , а энергию тепловой ионизации  $D_0$  центра  $\varepsilon_2$ .

В халькогенидах энергия основного состояния  $U$ -минус центров составляет несколько десятых электронвольта, что в несколько раз превышает характерную энергию фононов.

Следовательно, процессы термоионизации и захвата носителей на такие центры являются многофононными.

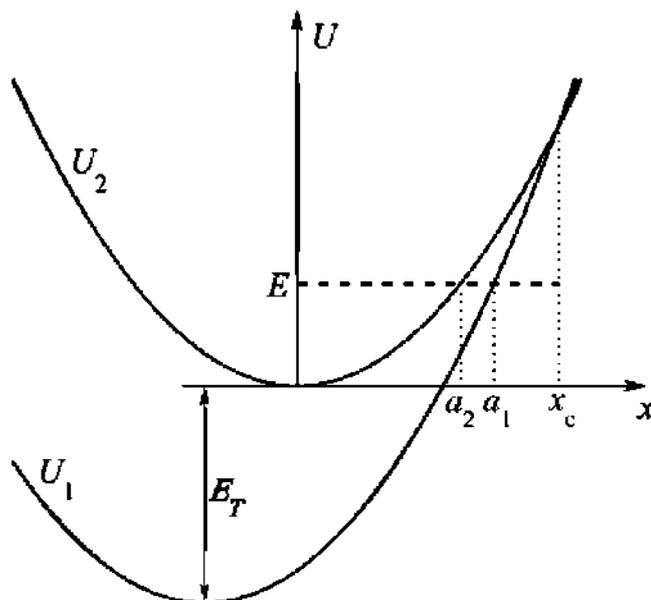


Рис. 3.2. Туннельная ионизация центра.

Вначале рассмотрим нейтральный центр  $D_0$ . Ядро такого центра совершает тепловые колебания в потенциале  $U_1(x)$ . При этом энергия связи электрона на центре изменяется в зависимости от положения ядра согласно (3.2). В точке пересечения термов  $x_c$  энергия связи обращается в ноль. Упрощенно можно считать, что ионизация происходит каждый раз, когда центр в процессе тепловых колебаний достигает точки  $x_c$ . Тогда вероятность термической ионизации электрона в единицу времени равна произведению частоты колебаний на вероятность ядру иметь энергию, большую, чем  $E_2 + E_T$

$$e_n = \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{E_T + E_2}{kT}\right) \quad (3.5)$$

Однако выражение (3.5) справедливо лишь при очень высоких температурах. В обычных условиях переход ядра между термами происходит не в точке  $x_c$ , а при меньшем отклонении от положения равновесия благодаря квантовому туннелированию ядра. При этом переход с терма  $U_1$  на терм  $U_2$  становится возможным при энергии ядра  $E$ , меньшей  $E_2$  (Рис. 3.2). Вероятность туннелирования с некоторого уровня энергии  $E$  можно рассчитать, используя метод комплексных классических траекторий Ландау [80]:

$$P(E) \propto \exp\left(\frac{2\sqrt{2M}}{\hbar} \left( \int_{a_1}^{x_c} \sqrt{U_1(X) - E} dx - \int_{a_2}^{x_c} \sqrt{U_2(X) - E} dx \right)\right) \quad (3.6)$$

Вероятность такого туннельного перехода мала, однако эта малость компенсируется увеличением вероятности термической активации до энергии туннелирования  $E$ . Благодаря тому, что в модели Хуанга и Риса адиабатические термы имеют параболическую форму, интегралы в выражении (3.6) могут быть вычислены аналитически.

Для вычисления вероятности туннелирования рассмотрим неопределенный интеграл

$$\int \sqrt{\frac{M\omega^2 x^2}{2} - E} dx = \sqrt{\frac{M\omega^2}{2}} \left( \frac{x}{2} \sqrt{x^2 - \frac{2E}{M\omega^2}} - \frac{E}{M\omega^2} \ln \left( x + \sqrt{x^2 - \frac{2E}{M\omega^2}} \right) \right) + const \quad (3.7)$$

Полученное выражение используем для вычисления определенных интегралов, входящих в выражение (3.6):

$$P(E) \propto \exp \left( \frac{2}{\hbar\omega} \left( \begin{aligned} & \left( \sqrt{E_1} \sqrt{E_2 - E} + (E + E_T) \ln \left( \frac{\sqrt{E + E_T}}{\sqrt{E_1} + \sqrt{E_2 + E}} \right) \right) - \\ & \left( \sqrt{E_2} \sqrt{E_2 - E} + E \ln \left( \frac{\sqrt{E}}{\sqrt{E_2} + \sqrt{E_2 + E}} \right) \right) \end{aligned} \right) \right) \quad (3.8)$$

Удобно ввести обозначения:

$$z_i = \frac{E_2 - E}{E_i} \quad S_i = \frac{E_i}{\hbar\omega} \left( \sqrt{z_i} + (1 - z_i) \ln \left( \frac{\sqrt{1 - z_i}}{1 + \sqrt{z_i}} \right) \right) \quad (3.9)$$

Тогда выражение (3.8) можно записать в виде:

$$P(E) \propto \exp(2(S_1 - S_2)) \quad (3.10)$$

Вероятность ионизации центра можно выразить как интеграл по всем возможным уровням энергии  $E$  от произведения вероятности туннелирования  $P(E)$  с соответствующего уровня энергии и вероятности того, что центр в процессе тепловых колебаний будет иметь энергию  $E_T + E$ :

$$e_n \propto \int \exp\left(-\frac{E_T + E}{kt}\right) P(E) dE \quad (3.11)$$

Подынтегральное выражение состоит из произведения растущей и падающей экспонент. Такой интеграл может быть вычислен по методу перевала. Подынтегральное выражение имеет максимум при энергии  $E_m$ , которая определяется из условия:

$$\frac{dS_1}{dE} - \frac{dS_2}{dE} - \frac{1}{2kt} = 0 \quad (3.12)$$

Для удобства введем обозначение:

$$-\frac{dS_1}{dE} = \frac{\tau_i(E)}{\hbar} \quad (3.13)$$

Величине  $\tau_i$  можно придать смысл времени туннелирования центра под потенциалом  $U_i$  от точки  $a_i$  до точки пересечения термов  $x_c$ :

$$\tau_i(E) = \int_{a_i}^{x_c} \frac{dx}{\sqrt{U_i(x) - E}} \quad (3.14)$$

Для адиабатических термов, описываемых уравнениями (3.13,3.14) значение  $\tau_i$  может быть вычислено в явном виде:

$$\tau_i(E) = \frac{1}{2\omega} \ln \left( \frac{1 + \sqrt{z_i}}{\sqrt{1 - z_i}} \right) \quad (3.15)$$

С учетом обозначений (3.15) наиболее вероятная энергия туннелирования может быть определена из условия:

$$\tau_2(E_m) = \tau_1(E_m) + \frac{\hbar}{2kT} \equiv \frac{\hbar}{2kT^*} \quad (3.16)$$

Где введена величина  $T^*$ , которая, как будет показано ниже, имеет смысл эффективной температуры электронов.

### 3.1.2. Сечение захвата электронов на ионизованный центр

Вероятность ионизации центра связана с сечением захвата  $e_n$  соотношением детального равновесия [71]:

$$e_n = \frac{1}{g} N_C \sigma_n \langle v \rangle \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) \quad (3.17)$$

где  $N_C$  – эффективная плотность состояний у дна зоны проводимости,  $g$  – кратность вырождения уровня,  $v$  – средняя скорость электронов. Далее будем считать  $g=2$ , что соответствует случаю спинового вырождения. Подставляя известные выражения для вероятности ионизации, эффективной плотности состояний у дна зоны проводимости и средней скорости электронов, получим выражение для сечения захвата:

$$\sigma_n = \frac{1}{16\pi^2} \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{\hbar^2}{mkT} \exp\left(\frac{E_2}{kT}\right) \quad (3.18)$$

Из последнего выражения следует, что величина  $E_2$  может быть интерпретирована, как энергия активации захвата.

### 3.1.3. Проводимость тонкой пленки ХСП

Выше были рассмотрены процессы захвата электронов на ионизованный центр. Вычислены вероятности первой и второй ионизации центра в электрическом поле, а также сечение захвата электронов при отсутствии поля.

Сечение захвата электрона слабо зависит от величины электрического поля [76], поэтому будем считать, что сечение захвата в электрическом поле описывается выражением (3.19). Для первой ионизации центра  $D^-n \leftrightarrow D^0$ :

$$\begin{aligned} e_n^- &= \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{E_{T1} + E_1}{kT} + \varphi_1 + \omega_1\right) \\ \sigma_n^0 &= \frac{g}{N_c \langle \nu \rangle} \cdot \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{E_1}{kT} + \phi_1\right) \end{aligned} \quad (3.19)$$

В этом выражении величина  $E_{T1}$  – тепловая энергия ионизации центра (равна расстоянию по энергии между минимумами термов, соответствующих  $D^-$  и  $D^0$  центрам), величина  $E_1$  имеет смысл энергии активации захвата электронов на  $D^0$  центр (она равна расстоянию по энергии между минимумом терма, соответствующего центру без электрона, и точкой пересечения термов), величина  $\phi_1$  описывает увеличение вероятности ионизации и захвата благодаря туннелированию ядра центра между термами, величина  $\omega_1$  описывает численно рассчитанное увеличение вероятности ионизации в электрическом поле.

Аналогичные выражения можно записать для вероятности второй ионизации центра и захвата  $D^0-n \leftrightarrow D^+$ :

$$\begin{aligned} e_n^0 &= \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{E_{T2} + E_2}{kT} + \varphi_2 + \omega_2\right) \\ \sigma_n^+ &= \frac{g}{N_c \langle \nu \rangle} \cdot \frac{\omega}{2\pi} \exp\left(-\frac{E_2}{kT} + \phi_2\right) \end{aligned} \quad (3.20)$$

Концентрация электронов проводимости описывается кинетическим уравнением:

$$\frac{\partial m}{\partial t} = [D^-]e_n^- + [D^0]e_n^0 - ([D^0]\sigma_n^0 + [D^+]\sigma_n^+) \langle \nu \rangle n + G - \frac{n}{\tau_0} \quad (3.21)$$

В этом выражении квадратными скобками обозначена концентрация центров в соответствующем состоянии. Два первых слагаемых в правой части описывают увеличение концентрации электронов проводимости за счет ионизации центров, следующее слагаемое описывает захват электронов на центры, два последних слагаемых описывают процессы генерации и рекомбинации электронов, не связанные с  $U$ -минус центрами. Далее будем считать, что концентрация электронов проводимости определяется

процессами ионизации и захвата на  $U$ -минус центры и не будем учитывать два последних члена уравнения (3.21).

Также запишем кинетические уравнения для центров:

$$\begin{aligned}\frac{\partial [D^+]}{\partial t} &= [D^0] e_e^0 - [D^+] \sigma_e^+ + \nu n - A[D^-][D^+] + B[D^0]^2 \\ \frac{\partial [D^-]}{\partial t} &= [D^0] \sigma_e^0 + \nu n - [D^-] e_e^- - A[D^-][D^+] + B[D^0]^2\end{aligned}\quad (3.22)$$

Первое слагаемое в правой части выражения описывает увеличение концентрации  $D^+$  центров за счет ионизации  $D^0$  центров, второе слагаемое описывает захват электронов на  $D^+$  центры, третье и четвертое слагаемое описывают переходы между различными состояниями центров  $D^+ + D^- \leftrightarrow 2D^0$ . Далее будем считать, что вероятность процессов с участием двух центров мала.

Теперь рассмотрим стационарный случай, тогда кинетические уравнения с учетом явного вида выражений для вероятности ионизации и захвата можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned}\frac{[D^0]n}{[D^-]} &= \frac{1}{g} N_c \exp\left(-\frac{E_{T1}}{kT} + \omega_1\right) \\ \frac{[D^+]n}{[D^0]} &= \frac{1}{g} N_c \exp\left(-\frac{E_{T2}}{kT} + \omega_2\right)\end{aligned}\quad (3.23)$$

$U$ -минус центры преимущественно находятся в заряженных состояниях  $D^+$  и  $D^-$ , концентрация центров в нейтральном состоянии  $D^0$  значительно меньше. Кроме того будем считать, что концентрация электронов мала по сравнению с концентрацией центров  $[D]$ , тогда условие электронейтральности можно записать как:

$$[D^+] = [D^-] = \frac{1}{2[D]}\quad (3.24)$$

Перемножив уравнения (3.23) с учетом (3.24) получим выражение для концентрации электронов в зависимости от электрического поля и температуры:

$$n(T, F) = \frac{1}{\sigma} N_c \exp\left(-\frac{E_{T1} + E_{T2}}{2kT} + \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}\right)\quad (3.25)$$

В этом выражении первое слагаемое в экспоненте в слабом электрическом поле отвечает за закрепление уровня Ферми между уровнями первой и второй ионизации центров, второе слагаемое описывает увеличение вероятности ионизации в электрическом поле. Далее предположим, что подвижность электронов  $\mu$  не зависит от температуры и электрического поля, тогда проводимость пленки можно описать выражением:

$$\sigma(T, F) = qn(T, F)\mu\quad (3.26)$$

Рассмотрим пленку ХСП, к которой приложено некоторое напряжение. В результате протекания тока в пленке выделяется Джоулево тепло, и она нагревается. В работах задача решалась в приближении, согласно которому температура одинакова во всех точках ячейки, а теплообмен происходит только через контакты и определяется некоторой константой теплообмена  $\lambda$ . Использование этого приближения оправдано, поскольку целью работы было качественное описание экспериментальных зависимостей эффекта переключения, а не моделирование характеристик реальных ячеек памяти. С учетом описанного приближения уравнение баланса тепла можно записать в виде:

$$F^2 qn(T, F) \mu = \lambda(T - T_0) \quad (3.27)$$

Здесь  $L$  – толщина пленки ХСП,  $T_0$  – температура окружающей среды. Уравнение (3.27) было численно решено относительно температуры пленки  $T$  при каждом значении электрического поля  $F$ . При некоторых значениях поля уравнение имеет три решения, что соответствует S-образной ВАХ. Зная значение температуры, вычисляем концентрацию электронов (3.25) и подставляем полученное значение в выражение для проводимости (3.26). В результате получаем зависимость проводимости пленки ХСП от величины приложенного электрического поля. Окончательно получаем, что стационарная вольтамперная характеристика тонкой пленки ХСП при условии однородного распределения тока в пленке задается следующим выражением:

$$F^2 qn(T(F), F) \mu \quad (3.28)$$

Для расчета ВАХ ячейки памяти нужно отдельно учесть, что ячейка состоит из пленки ХСП и нижнего электрода, который также называют нагревателем. Сопротивление нижнего электрода меньше, чем сопротивление аморфной пленки в высокоомном состоянии, но больше, чем сопротивление пленки в проводящем состоянии. Поэтому нижний электрод оказывает значительное влияние на вольтамперную характеристику ячейки памяти.

Когда пленка находится в кристаллическом состоянии, большая часть Джоулева тепла выделяется в нижнем электроде. Условия теплоотвода в ячейке таковы, что значительная часть этой энергии уходит на нагрев пленки, поэтому нижний электрод называют нагревателем.

Рассмотрим ячейку памяти, которая состоит из пленки ХСП, соединенной последовательно с нижним электродом, сопротивление которого равно  $R$ . Тогда вольтамперная характеристика ячейки памяти описывается следующим выражением [79]:

$$I = \frac{qn(F, T) \mu}{qn(F, T) \mu n + \frac{L}{S}} V \quad (3.29)$$

Здесь  $I$  – полный ток, протекающий через ячейку,  $V$  – приложенное напряжение,  $S$  – площадь ячейки.

### **3.2. Разработка программы анализа массива ячеек энергонезависимой фазовой памяти (ЯЭФП) на основе ХСП состава GST-225**

В настоящей работе был создан ряд программных продуктов, позволяющих моделировать работу основных элементов устройства памяти, образующих, с учетом неоднородности по площади свойств ХСП, неоднородную диссипативную среду. Для описания этой среды и оптимизации распределения ячеек памяти и управляющих электродов, обеспечивающих требуемые частотные характеристики, для создания высокоскоростной стабильной энергонезависимой памяти с повышенным количеством циклов перезаписи, предлагается использовать модель среды в виде пленочной резистивно-емкостной среды с распределенными параметрами [80].

#### **3.2.1. Разработка алгоритма анализа массива ЯЭФП**

Вычисление  $Y$ -матрицы ЯЭФП, в общем случае, производится по следующему алгоритму. Для каждой из частот, на которой необходимо вычислить параметры структуры, производят действия:

1. Вся область структуры разбивается на конечные элементы (рис. 3.3);
2. Производится нумерация узлов структуры;
3. Заполняется глобальная  $Y$ -матрица описывающая весь элемент;
4. Стягиваются узлы, объединенные контактными площадками;
5. Производится перенумерация узлов;
6. Порядок  $Y$ -матрицы уменьшается до необходимых размеров.

Глобальная матрица представляется в виде двумерного массива. Количество строк матрицы равно количеству узлов, а количество столбцов задается динамически и зависит от количества связей данного узла с соседними узлами. Примененный алгоритм нумерации узлов позволяет исключить шаги 4 и 5.

Заполнение глобальной  $Y$ -матрицы производится по следующему алгоритму. Для каждого конечного элемента (имеющего номер  $i$ ) выполняем следующие действия:

1. Вычисляем матрицу проводимости конечного элемента  $Y^i = \mathcal{Y}_k$ .

2. Для каждого номера  $j = \overline{1, N}$ ,  $k = \overline{j, N}$ , где  $N$  – порядок матрицы проводимости КЭ, выполняем шаги 3, 4.
3. Вычисляем строку и столбец глобальной матрицы, в соответствии с номером конечного элемента  $i$  и номерами локальных узлов элемента  $j, k$ , то есть  $r = U \langle j \rangle$  и  $c = U \langle k \rangle$ , где  $U$  – матрица с номерами узлов.
4. Прибавляем матрицу проводимости конечного элемента к глобальной матрице проводимости  $Y_{global} \langle c \rangle = Y_{global} \langle c \rangle + Y_i \langle i, k \rangle$ .

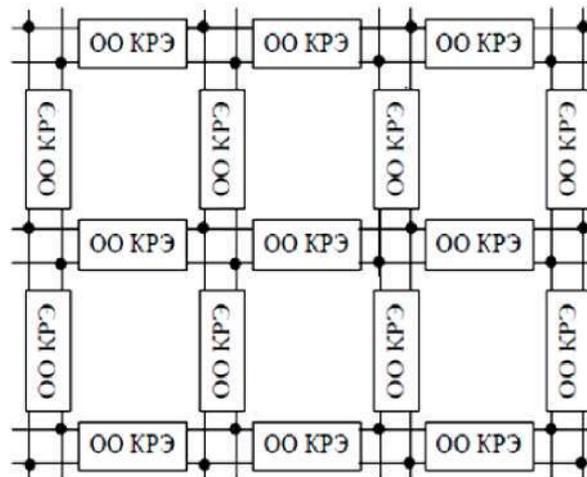


Рис. 3.3 Фрагмент схемы замещения двумерного ЯЭФП.

Понижение порядка матрицы производится по следующему алгоритму (рисунок 3.4):

					$B$	3
						...
1	2	3	...	$n-1$		$n-1$
		$A$				1
					$D$	2

Рис. 3.4 Алгоритм понижения порядка матрицы.

1. Выбирается последний столбец в матрице, обозначим его  $B$ . Допустим, что число элементов в столбце  $n$ .

2. Элементы столбца, кроме последнего нумеруются:  $j = 1..n-1$ .
3. Последний элемент столбца обозначим  $D$ .
4. Если  $D$  не равно 0, то для всех  $j$  от 1 до  $n-1$  выполняем пункты 5, 6, 7.
5.  $j$ -ю строку обозначим  $A$ .
6. Для всех  $k = j..n-1$  выполняем пункт 7.
7. 
$$A_k = A_k - \frac{B_j \cdot B_k}{D}$$
.
8. Последний столбец отбрасывается, и итерация повторяется с пункта 1, пока порядок матрицы не уменьшится до  $m$ , где  $m$  – количество контактных площадок.

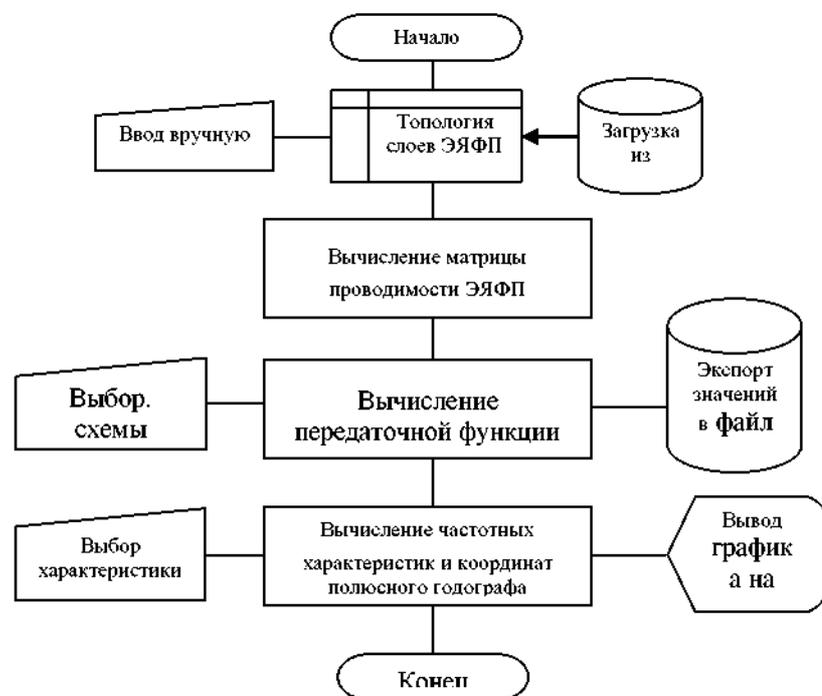


Рис. 3.5 Схема работы программы анализа ЭЯФП.

Схема работы программы, включающая формирование и вычисление матрицы проводимости двумерного ЯЭФП и вычисление передаточной функции устройства, изображена на рисунке 3.5.

### 3.3. Оценка корректности математической модели ЯЭФП

#### 3.3.1. Проверка корректности работы программы и выбор числа конечных элементов по заданной точности вычислений

Для проверки корректности работы программы создадим тестовую модель в программе анализа, для которой можно создать не очень громоздкую Spice-модель, и

сравним АЧХ и ФЧХ, полученные с помощью МКРЭ и с помощью анализа в программе схемотехнического моделирования.

Топологии верхнего и нижнего слоев ДО ЯЭФПЭРП тестовой модели изображены на рисунке 3.6 для  $N = 0,218$ , а соответствующая Spice-модель – на рисунке 3.7.

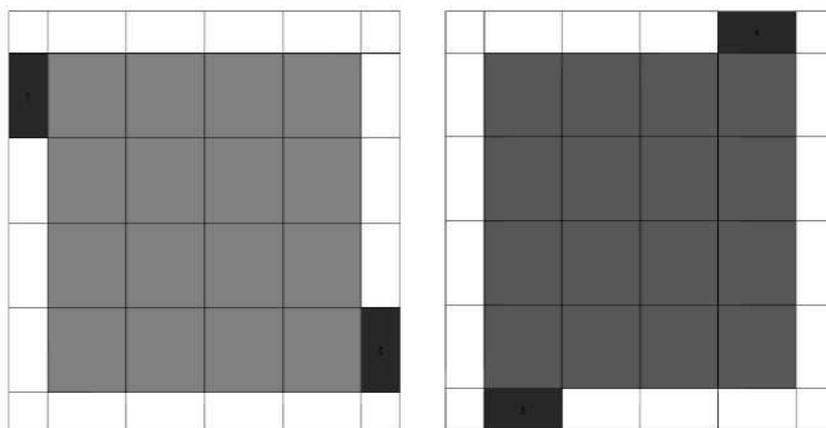


Рис. 3.6 Топологии верхнего и нижнего слоев ДО ЭЯФП ЭРП тестовой модели.

На рисунке 3.8 показаны в сравнении графики АЧХ коэффициентов передачи, полученные в программе анализа ЯЭФП ЭРП и в программе схемотехнического моделирования с использованием Spice-модели. Видим, что характеристики имеют хорошее совпадение по частоте режекции (погрешность составляет 4,75%) и имеют разницу в глубине затухания порядка 15 дБ.

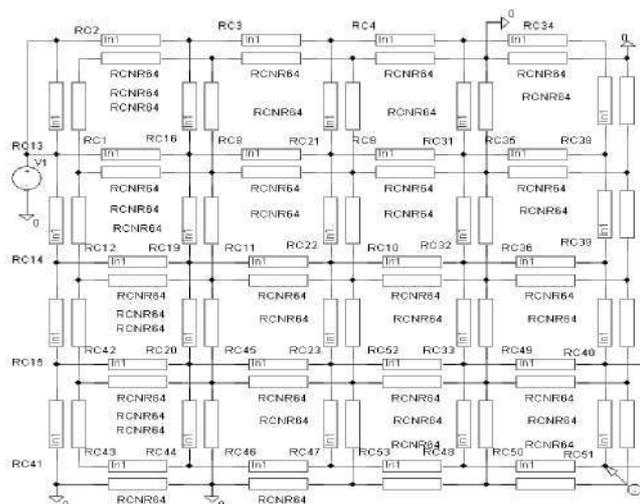


Рис. 3.7 Spice-модель, соответствующая топологии

Можно считать, что программа анализа двумерных ЯЭФП работает корректно, так как погрешность по глубине затухания можно объяснить недостаточно большим числом RC-звеньев (по 64) на каждый ОО КРЭ, тогда как для получения точности порядка 10%

требуется число звеньев не менее 256. При выбранном числе звеньев время расчета в программе схемотехнического моделирования составило 832,2 сек. в то время как расчет с помощью программы анализа потребовал не более 0,3 сек.

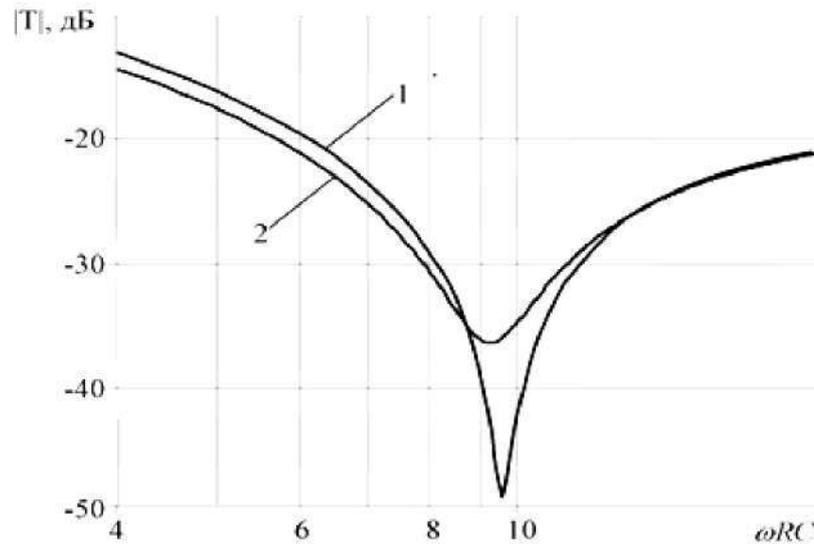


Рис. 3.8 АЧХ коэффициентов передачи двумерного ЯЭФПЭРП: 1 – программа анализа ЯЭФП; 2 – программа схемотехнического моделирования Spice-модели.

Поскольку количество КРЭ определяет точность и время вычислений, то необходимо знать, каким должно быть минимальное число КРЭ, чтобы обеспечить требуемую точность. Проведем данное исследование на модели режекторного фильтра на основе ДО ЯЭФПЭРП с топологией, которая обеспечивает одномерный характер распределения потенциалов в резистивных слоях.

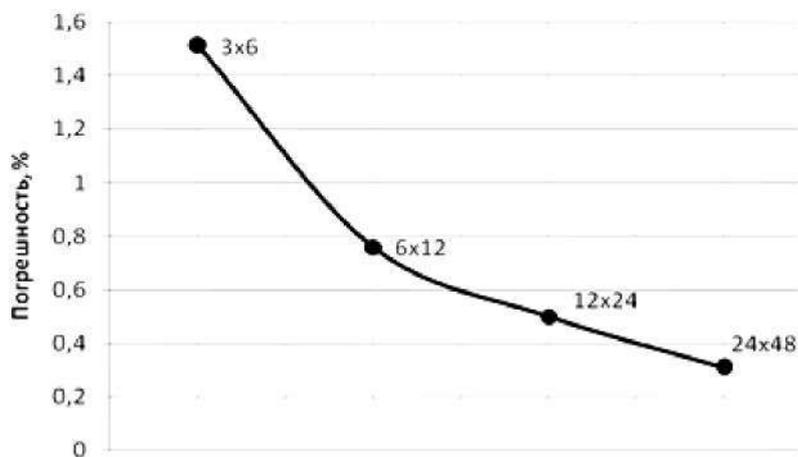


Рис. 3.8 Зависимость погрешности вычисления частоты режекции фильтра на ДО ЯЭФПЭРП от числа конечных элементов.

С этой целью был выбран коэффициент формы ЯЭФП равный 2, а длины контактных площадок были равны ширине резисторов в каждом слое.

В процессе исследования изменялось только число КЭ, при неизменной топологии резистивных слоев и схемы включения ЯЭФП. На рисунке 3.8 показан график отклонения нормированной частоты режекции от точного значения  $\omega RC = 19,8$ , рассчитанного теоретически для ОО ЯЭФП ЭРП. Видим, что при сетке КРЭ 6x12 погрешность определения частоты режекции составляет не более 1%.

Если подсчитать количество элементов двумерной модели ЯЭФП на элементах с сосредоточенными параметрами для моделирования характеристик рассмотренного режекторного фильтра в программе OrCAD, то для получения той же точности необходимо не менее 17 000 элементов. Время вычисления такой цепи в программе OrCAD оказывается на 3 порядка больше, чем с помощью разработанной программы анализа.

### **3.4. Параметрическая идентификация R-C-NR ЯЭФП**

#### **3.4.1. Общая концепция процесса идентификации параметров ЯЭФП**

На практике приходится иметь дело с цельным физическим образцом ЯЭФП на RC-ЭРП, следовательно, доступные для измерения неразрушающими метрологическими средствами параметры: сопротивления слоев, емкость структуры, ЧХ у-параметров относительно выводов и др. – являются общими. Для целей исследования применялся модернизированный метод, предложенный в [80]. Однако для изучения внутренней структуры ЯЭФП этого не достаточно, требуется дополнительно определить параметры отдельно взятых базовых конструктивных элементов, измерить которые напрямую, не разрушая образец, невозможно. Чтобы верифицировать параметры БКЭ, на которые условно по топологии разбивают физический образец, и оценить их количественно, не прибегая к РФА, необходимо решить задачу параметрической идентификации. Решение данной задачи позволит:

1. Количественно оценивать степень влияния различных частей конструкции (их параметров) на общие электрические характеристики всей конструкции конкретного ЯЭФП.
2. Определять наличие отклонений параметров, дефектов и неоднородностей в конструкции конкретных ЯЭФП, что повысит качество разбраковки образцов.
3. Качественно и количественно контролировать технологический процесс изготовления ЯЭФП, в том числе отдельные его операции.

4. Создать систему подстройки и коррекции параметров уже изготовленных ЯЭФП на основе РС-ЭРП.

На рисунке 3.9 приведена блок-схема разработанной общей концепции процесса идентификации R-C-NR ЯЭФП. Рассмотрим ее более подробно.

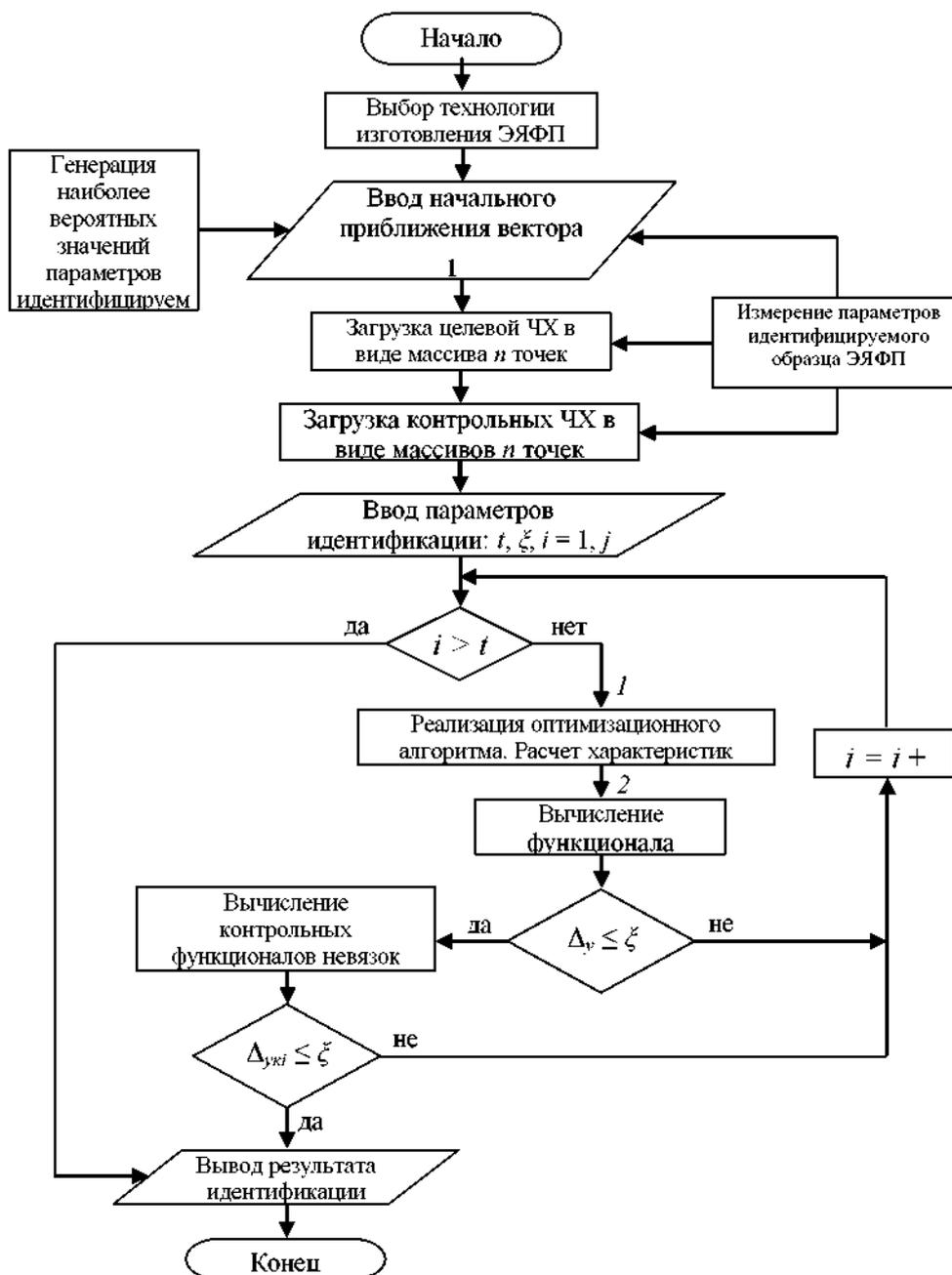


Рис. 3.9 Блок-схема процесса идентификации ЯЭФП

На блок-схеме:  $t$  – максимальное количество итераций процесса идентификации; блок «Реализация оптимизационного алгоритма. Расчет характеристик модели ЯЭФП» реализован различными вариантами описанными ниже в виде отдельных блок-схем со

входом (1) и выходом (2); остальные параметры блок-схемы рисунка 3.9 подробно интерпретируются далее по тексту.

В приведенных структурных моделях БКЭ можно выделить семь параметров, которые характеризуют электрофизические свойства пленочных слоев материалов R-C-NR ЯЭФП  $\vec{P} = \{N, C, r_p, r_k, G, L\}$ . Точная идентификация составляющих вектора  $\vec{P}$ , позволит определить параметры любого БКЭ, составляющего конструкцию R-C-NR ЯЭФП.

На первоначальном этапе идентификации необходимо задать всю имеющуюся информацию по объекту идентификации – от априорных сведений в большой степени зависит эффективность идентификационного процесса. На рисунке 3.9 априорные сведения (первоначальное приближение) задаются блоками «Выбор технологии изготовления ЯЭФП» и «Ввод начального приближения вектора  $\vec{P} \dots$ ». Так указание технологии изготовления ограничит диапазон возможных параметров реализуемых конструктивных элементов ЯЭФП и позволит приблизительно оценить допуски на данные параметры (см. таблицу 3.1).

Таблица 3.1 – Диапазоны варьирования параметров и допуски на них, принятые на основе анализа имеющегося опыта изготовления ЯЭФП на RC-ЭРП

№	Параметр	Толстопленочная технология		Тонкопленочная технология		Полупроводниковая технология	
		диапазон	допуск, %	диапазон	допуск, %	диапазон	допуск, %
1	Удельное сопротивление резистивных слоев	(1÷1000) кОм/мм <sup>2</sup>	±15	(0,05÷1) кОм/мм <sup>2</sup>	±1	(0,01÷10) кОм/мм <sup>2</sup>	±10
2	Удельная поверхностная емкость	(0,1÷5) пФ/мм <sup>2</sup>	±20	(0,1÷10) нФ/мм <sup>2</sup>	±5	(1÷100) нФ/мм <sup>2</sup>	±15
3	Сквозное сопротивление диэлектрика	(1÷10) ГОм	±25	(0,1÷5) ГОм	±20	(0,01÷1) ГОм	±20
4	Удельное сопротивление контактных площадок и проводников	(0,01÷50) Ом/мм <sup>2</sup>	±15	(0,001÷10) Ом/мм <sup>2</sup>	±1	(0,001÷10) Ом/мм <sup>2</sup>	±10

Что касается самих параметров, то в данном случае применяют следующую методику задания начального приближения:

1.  $R$  и  $N$  определяют на основе непосредственных измерений сопротивлений резистивных слоев тестового R-C-NR ЯЭФП. Под тестовым подразумевается R-C-NR ЯЭФП прямоугольной формы, не имеющий геометрических неоднородностей, с контактными площадками к обоим резистивным слоям. Тестовый R-C-NR ЯЭФП рекомендуется изготавливать одновременно (в одном технологическом цикле, на одной подложке/кристалле) с изготовлением «рабочих» ЯЭФП для большего соответствия параметров модели свойствам изготовленных слоев. В этом случае параметры  $R$  и  $N$  могут быть исключены из идентифицируемых параметров.
2.  $C$  рассчитывают приблизительно, измеряя емкость «конденсатора-свидетеля», если он изготавливается на подложке в одном технологическом цикле с исследуемой структурой;
3.  $r_p$  определяют из типовых значений потерь для используемого диэлектрического материала (как правило, указывается в ТУ на диэлектрик);
4.  $L$  – априори известная величина (либо ее можно измерить непосредственно по топологии образца ЯЭФП);
5.  $G$  и  $r_k$  – задают случайным образом из диапазона возможных значений.

Для идентификации оставшихся параметров, которые не могут быть измерены непосредственно, необходимо применять алгоритм оптимизации функций нескольких переменных. Для постановки задачи оптимизации требуется выбрать вид измеряемой характеристики, задать целевую функцию, а также определить ограничения на идентифицируемые параметры модели.

Поскольку, так или иначе, ЯЭФП на РС-ЭРП в программах анализа и синтеза должен характеризоваться системой  $y$ -параметров, то целесообразно на основе структурной модели вычислять частотную характеристику (ЧХ) одного из  $y$ -параметров модели и сравнивать ее с измеренной ЧХ тестовой структуры при соответствующих граничных условиях.

Измеренная ЧХ  $y$ -параметра является целевой функцией, а вычисляемая – оптимизируемой функцией. Выбор конкретного  $y$ -параметра не играет большого значения. Однако, при прочих равных условиях, предпочтение надо отдать тому из них, который может быть измерен с наибольшей точностью. В алгоритме идентификации оцениваемую ЧХ  $y$ -параметра будем задавать дискретно в виде массива точек измерений по  $n$  частотам:

$$y(f) = [y_{f1}, y_{f2}, y_{f3}, \dots, y_{fn}] \quad (3.30)$$

Для проверки того, что найденная при идентификации совокупность параметров однозначно определяет электрофизические характеристики изготовленных слоев, можно провести сравнение вычисленной и измеренной частотных характеристик любого другого  $y$ -параметра или сразу выполнять многокритериальную оптимизацию. В алгоритме идентификации контрольные  $y$ -параметры (их ЧХ) также будем задавать дискретно в виде массивов точек по  $n$  частотам:

$$\begin{aligned}
 y_{k1}(f) &= [y_{k1} \zeta_1 \rightarrow y_{k1} \zeta_2 \rightarrow y_{k1} \zeta_3 \rightarrow y_{k1} \zeta_i \rightarrow y_{k1} \zeta_n] \quad , \\
 y_{k2}(f) &= [y_{k2} \zeta_1 \rightarrow y_{k2} \zeta_2 \rightarrow y_{k2} \zeta_3 \rightarrow y_{k2} \zeta_i \rightarrow y_{k2} \zeta_n] \\
 &\dots\dots\dots \\
 y_{km}(f) &= [y_{km} \zeta_1 \rightarrow y_{km} \zeta_2 \rightarrow y_{km} \zeta_3 \rightarrow y_{km} \zeta_i \rightarrow y_{km} \zeta_n]
 \end{aligned} \quad (3.31)$$

где  $m$  – количество контрольных  $y$ -параметров (чем больше  $m$ , тем выше точность и достоверность идентифицируемых параметров).

В качестве критерия качества идентификации (функционала невязки) при определении параметров моделей радиоэлементов наиболее широко используется среднеквадратическая ошибка, которую в данном случае можно записать в виде:

$$\Delta_y = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_P \zeta_i - y_M \zeta_i|^2 \quad (3.32)$$

где  $y_P(f_i)$  и  $y_M(f_i)$  – соответственно значения измеренной ЧХ  $y$ -параметра исследуемого R-C-NR ЯЭФП и вычисленной для модели на  $i$ -той частоте;  $n$  – число точек на частотной оси.

Аналогичным образом оцениваются контрольные среднеквадратические ошибки (контрольные функционалы невязок)  $\Delta_{yk1}, \Delta_{yk2}, \Delta_{yk3}, \dots, \Delta_{ykm}$  для  $m$  контрольных  $y$ -параметров (3.31). При выполнении условий:

$$\Delta_y \leq \Delta_{yadm}, \Delta_{yk1} \leq \Delta_{yk1adm}, \Delta_{yk2} \leq \Delta_{yk2adm}, \Delta_{yk3} \leq \Delta_{yk3adm}, \dots, \Delta_{ykm} \leq \Delta_{ykmadm}, \quad (3.33)$$

где  $\Delta_{*adm}$  - допустимое значение среднеквадратической ошибки, задача определения параметров модели является решенной.

Задача идентификации, являясь частным случаем оптимизации, разрешима лишь с помощью инструментария численных методов. Все численные методы можно разделить на 2 категории: регулярные и статистические.

Наиболее часто используемые методы оптимизации в отношении ЯЭФП на RC-ЭРП – это статистические методы. В частности для R-C-NR ЯЭФП хорошо исследованы генетические алгоритмы поисковой оптимизации. Однако параметрическая

идентификация подразумевает наличие хорошего начального приближения. Следовательно, для решения этой задачи, даже в случае многоэкстремального функционала невязки, могут оказаться эффективными численные методы первой категории. Для объективности выберем метод градиентного спуска [78].

### 3.4.2. Модернизированный метод градиентного спуска параметрической идентификации R-C-NR ЯЭФП

Пусть в качестве основы решения задачи оптимизации использован метод градиентного спуска:

$$\bar{x}_{i+1} = \bar{x}_i + \Delta x_i \cdot \text{grad} \left[ \Delta_y \left( \bar{x}_i \right) \right] \quad (3.34)$$

где,  $\bar{x}_i = \left[ N_i, C_i, r_{pi}, G_i, r_{ki}, L_i \right]$  – вектор параметров на  $i$ -том шаге итерации,  $\Delta x_i$  – рабочий шаг по совокупности параметров  $\bar{x}_i$  выбирается из условия наискорейшего спуска:

$$\Delta x_i = \underset{\Delta x}{\text{argmin}} \left[ \Delta_y \left( \bar{x}_i \right) - \Delta x_i \cdot \text{grad} \left[ \Delta_y \left( \bar{x}_i \right) \right] \right] \quad (3.35)$$

В случае если поверхность функции  $\Delta_y \left( \bar{x}_i \right)$  содержит плоские участки, то все

составляющие  $\frac{\partial \Delta_y}{\partial x_i} \approx \frac{\Delta \Delta_y}{\Delta x_i}$  вектора  $\text{grad} \left[ \Delta_y \left( \bar{x}_i \right) \right] = \sum_{i=1}^m \frac{\partial \Delta_y}{\partial x_i} \bar{e}_i$  могут оказаться равными нулю,

что приведет к остановке классического метода градиентного спуска. Для исключения этого, метод градиентного спуска был модернизирован и усилен вероятностными операциями. В частности при  $\text{grad}[\Delta_y]=0$  рабочий шаг  $\Delta x$  выбирается в произвольном направлении:

$$\bar{x}_i = \bar{x}_{i-1} + \Delta x \sum_{k=1}^m P_k \bar{e}_k, \quad P_k \in [0, 1] \quad (3.36)$$

где,  $P_k$  – случайные числа с равномерным законом распределения вдоль отрезка  $[0, 1]$ ,  $\bar{e}_k$  – единичный вектор. Причем если улучшения не наблюдается и снова  $\text{grad}[\Delta_y]=0$ , то процесс рабочего шага в произвольном направлении будет продолжен. Блок-схема, иллюстрирующая работу алгоритма, приведена на рисунке 3.10.

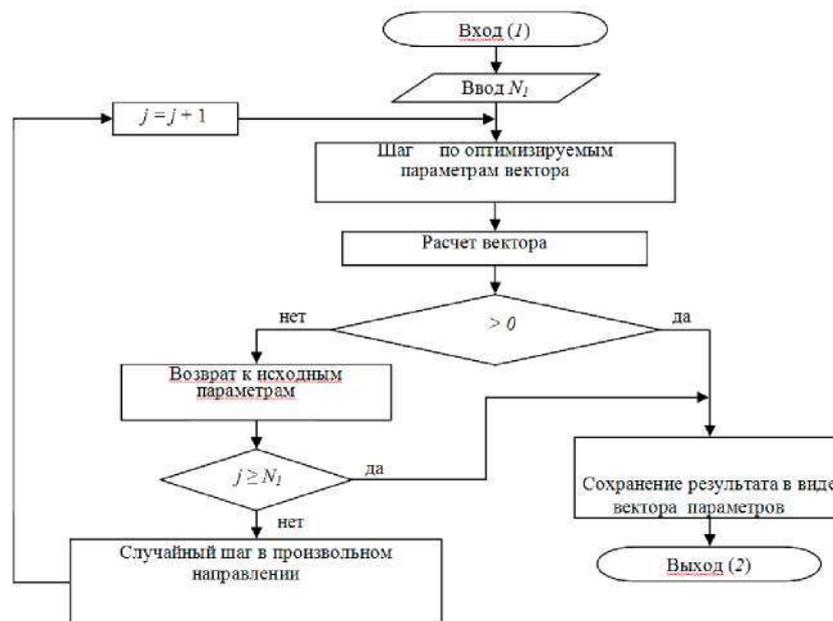


Рис. 3.10 Блок-схема модернизированного алгоритма градиентного спуска параметрической идентификации ЯЭФП на основе РС-ЭРП

На блок-схеме:  $N_j$  – количество итераций случайного шага в произвольном направлении в случаях, когда  $grad[\Delta_y]=0$ .

### 3.5. Разработка средств и методов автоматизированного измерения электрофизических параметров образцов R-C-NR ЯЭФП

#### 3.5.1. Диагностико-измерительная система электрофизических параметров ЯЭФП на основе РС-ЭРП

Успех решения задачи параметрической идентификации ЯЭФП на РС-ЭРП напрямую зависит от оснащенности и методической проработанности вопросов метрологического обеспечения, так как без первоначального приближения использование оптимизационных алгоритмов малоэффективно.

В связи с этим была разработана система, обеспечивающая оперативное диагностирование и количественную оценку параметров любых образцов ЯЭФП в автоматическом режиме.

Диагностико-измерительная система (ДИС) состоит из 3 основных частей:

1. Управляющая ЭВМ с архитектурой IBM PC с разработанным специализированным программным обеспечением (ПО) в среде Agilent VEE Pro 8.0 с математическим ядром Matlab. Основные задачи ЭВМ: выполнение в соответствии с ПО алгоритма калибровки/настройки всех элементов измерительной системы; проверка системы

на наличие ошибок/неисправностей; реализация алгоритма измерения параметров RC-ЭРП; завершение измерений с формированием протокола результатов испытаний. Кроме того, ЭВМ посредством созданного ГПИ выполняет непрерывное динамическое отображение графической/аналитической информации и позволяет оператору обращаться к накопленным данным, исполнительным файлам и иной служебной информации.

- Измерительный комплекс параметров интегральных микросхем (ИМС) «ДМТ-219» (рисунок 3.12). Представляет совокупность измерительных приборов, связанных схемотехнически в единое универсальное средство измерения различных электрофизических параметров.

В таблице 3.2 приведен перечень устройств и приборов комплекса «ДМТ-219», используемых при измерениях толстопленочных R-C-NR ЯЭФП.

Таблица 3.2 – Состав оборудования измерительного комплекса «ДМТ-219»

№	Обозначение	Наименование и характеристика	Кол-во
1	ZT532VXI-00	Четырехканальный генератор сигналов произвольной формы с частотой генерирования до 80МГц	1
2	Agilent E1472A	Шесть четырехканальных ВЧ мультиплексоров с полосой пропускания до 16ГГц	2
3	Agilent MSO6104A	Осциллограф четырехканальный с 16 канальным логическим анализатором. Полоса пропускания – 1ГГц. Наличие математических функции анализа	1
4	Agilent 34411A	Прецизионный многофункциональный цифровой мультиметр. Разрядность – 7, возможность четырехпроводных измерений и измерение сопротивления: $1 \dots 10^9$ Ом	1
5	E7-20	Измеритель иммитанса в комплекте с измерительными щупами. Частота измерений до 1МГц	1
6	Agilent N6710B	Четырехканальный источник питания постоянного тока. Мощность – 300Вт, напряжение до 50В, ток до 10А	1

Все приборы комплекса управляются программно посредством ЭВМ через различные интерфейсы: VXI, GPIB, USB, RS-232.



Рис. 3.12 Измерительный комплекс параметров ИМС «ДМТ-219»: а) вид сзади с открытой дверцей шкафа, б) вид спереди – лицевая часть шкафа с приборами

3. Плата-адаптер и подключающая плата представляют собой конструктивно завершенное устройство, предназначенное для: обеспечения корректной коммутации задающих/измерительных каналов комплекса «ДМТ-219»; обеспечения корректного функционирования исследуемого ЯЭФП исходя из выбранной схемы подключения внешних выводов; обеспечения цепей компенсации/согласования и защиты согласно ГОСТ 23675-79, если они требуются.

Следует подчеркнуть, что в дальнейшем, при подготовке испытаний ЯЭФП различных типов, разрабатывается только подключающая плата, а плата-адаптер используется одна и та же. Такой подход сокращает временные и материальные затраты, нежели при подготовке одной платы совмещающей и подключающую плату и плату-адаптер.

### 3.6. Программа идентификации R-C-NR ЯЭФП и исследование алгоритмов идентификации на основе опытных образцов ЯЭФП

#### 3.6.1. Исследование алгоритмов идентификации с применением PSpice-моделей R-C-NR ЯЭФП

Для того чтобы количественно и качественно оценить основные характеристики разработанных алгоритмов идентификации проведем серию имитационных экспериментов «от обратного». Смоделируем в программе схемотехнического моделирования с помощью PSpice-моделей R-C-NR ЯЭФП с конкретными значениями параметров и используем их ЧХ в качестве целевых и контрольных функций в программном модуле идентификации, а начальное приближение параметров будем заведомо задавать с некоторым отклонением  $\delta$  от истинных значений. Для объективности выберем случайным образом три R-C-NR ЯЭФП с различными параметрами (таблица 3.3), но при этом реализуемых с помощью существующих технологий.

Таблица 3.3 – Параметры трех экспериментальных PSpice-моделей R-C-NR ЯЭФП

№	Параметр	R-C-NR ЯЭФП №1	R-C-NR ЯЭФП №2	R-C-NR ЯЭФП №3
1	Сопротивление верхнего резистивного слоя $R$ , кОм	5	100	20
2	Коэффициент $N$ , определяющий отношение сопротивлений нижнего и верхнего резистивных слоёв	4	2	0,25
3	Ёмкость между резистивными слоями $C$ , нФ	10	0,1	100
4	Сопротивление потерь активной мощности $r_p$ , параллельное ёмкости $C$ , ГОм	1	0,5	2
5	Коэффициент $G$ , определяющий сопротивление потерь активной мощности, последовательное ёмкости $C$	$10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$10^{-4}$
6	Шунтирующее сопротивление обкладок $r_k$ , Ом	50	1	10
7	Длина концевой БКЭ $L_k$ , нормированная относительно единичной длины $L$ всей структуры	0,03	0,05	0,1
8	Коэффициент формы $k_\phi$ , определяющий отношение длины R-C-NR ЯЭФП к его ширине	10	20	5

Исследуем эффективность каждого алгоритма идентификации. Для этого найдем зависимости количества итераций, необходимых для выполнения условий (3.36), от

близости начального приближения к оптимуму. Методика количественной оценки этих зависимостей заключается в следующем:

1. Выбираем один из алгоритмов идентификации.
2. Выбираем один из трех R-C-NR ЯЭФП.
3. Все параметры начального приближения изменяем одновременно на величину отклонения  $\delta$ , выраженную в процентах к исходным значениям.
4. Проводим запуск программы, и оцениваем количество итераций, при котором отклонение ЧХ идентифицируемого R-C-NR ЯЭФП от целевой ЧХ в каждой точке частотного диапазона не будет превышать величину: а)  $\xi = \pm 2\%$ , б)  $\xi = \pm 1\%$ , в)  $\xi = \pm 0,5\%$ .
5.  $\delta$  увеличиваем на 1% после каждого запуска программы идентификации. Пункты 3 и 4 повторяем для всего диапазона  $\delta = 1\% \dots 50\%$  (то есть, проводим 50 успешных запусков программы).
6. Пункты 2)...5) повторяем для каждого из трех R-C-NR ЯЭФП, а по завершению цикла измерений проводим усреднение результатов по всем трем R-C-NR ЯЭФП.
7. Пункты 1)...6) повторяем для каждого из трех алгоритмов идентификации.

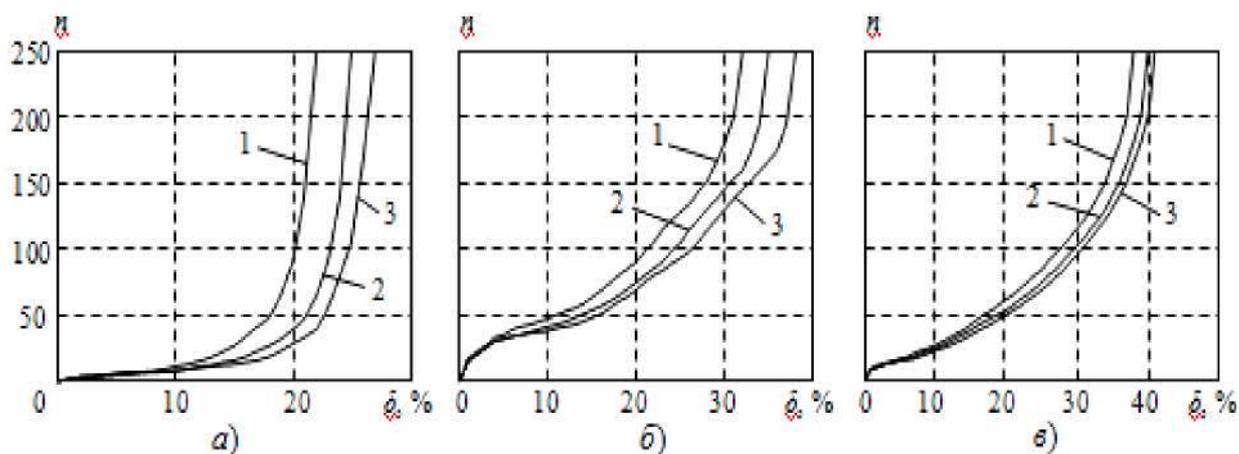


Рис. 3.13 Графики зависимости количества итераций алгоритма идентификации от начального приближения  $\delta$  для: а) модернизированного метода градиентного спуска, б) генетического алгоритма, в) гибридного метода. На графиках: 1 –  $\xi = \pm 0,5\%$ , 2 –  $\xi = \pm 1\%$ , 3 –  $\xi = \pm 2\%$

Результаты данных серий экспериментов представлены в виде графиков зависимостей скорости сходимости каждого из алгоритма идентификации от отклонения начального приближения параметров от истинных значений (рисунок 3.13). Отметим, что запуски программы идентификации, закончившиеся отрицательным результатом,

исключались из серии экспериментов и проводились новые запуски. Общее количество запусков программы в течение эксперимента составило более 650.

Введем количественный показатель эффективности:

$$\varepsilon = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \frac{n_i}{\delta_i}, \quad (3.37)$$

где  $n_i$  – количество итераций алгоритма идентификации потребовавшихся для успешного завершения процесса идентификации при  $i$ -ом отклонении  $\delta_i$ ,  $m$  – значение ограничивающее диапазон  $\delta$ . Чем меньше значение  $\varepsilon$ , тем эффективность алгоритма идентификации выше.

Сведем показатели эффективности  $\varepsilon_1$  для  $m=[1,15]$ ,  $\varepsilon_2$  для  $m=[1,35]$  и временные показатели быстродействия алгоритмов идентификации в таблицу 3.4

Таблица 3.4 – Показатели эффективности и быстродействия алгоритмов идентификации параметров R-C-NR ЯЭФП

№	Показатель	Метод градиентного спуска	Генетический алгоритм	Гибридный метод
1	$\varepsilon_1, m=[1,15], \xi = \pm 2\%$	0,9826	5,8057	3,0327
2	$\varepsilon_1, m=[1,15], \xi = \pm 1\%$	1,0430	5,9702	3,1977
3	$\varepsilon_1, m=[1,15], \xi = \pm 0,5\%$	1,3159	6,7479	3,5167
4	$\varepsilon_2, m=[1,35], \xi = \pm 2\%$	$\infty$	4,7208	2,9371
5	$\varepsilon_2, m=[1,35], \xi = \pm 1\%$	$\infty$	5,1091	3,1380
6	$\varepsilon_2, m=[1,35], \xi = \pm 0,5\%$	$\infty$	$\infty$	3,5213
7	Величина начальной $\Delta_y$ , при которой погрешность определения параметров модели R-C-NR ЯЭФП $ \Delta_{отн}  \leq 5\%$ , %	21	28	33
8	Среднее количество итераций сходимости алгоритма на 100 запусков программы при начальной $\Delta_y = 15\%$ и $\xi = 1\%$	14	51	31
9	Среднее быстродействие ( $F_v$ ) алгоритма, итераций/с	18,426	1,697	1,359
10	Результативность ( $F_r$ ) – кол-во запусков программы с положительным результатом идентификации на каждые 100 запусков	54	63	71

Расчетные данные подтвердили эффективность использования параметрической идентификации массивов ЯЭФП, ввиду возможности определения начальных параметров ячейки.

### 3.7. Выводы

1. Рассмотрен метод расчета вероятности ионизации  $U$ -минус центров в электрическом поле.
2. Построена модель, описывающая вольтамперную характеристику халькогенидного стеклообразного полупроводника, которая основана на многофононной туннельной ионизации  $U$ -минус центров в сильных электрических полях и нагреве.
3. Разработана программы анализа массива ячеек энергонезависимой фазовой памяти (ЯЭФП) на основе ХСП состава GST-225, произведена оценка корректности математической модели ЯЭФП, разработан метод параметрической идентификации R-C-NR ЯЭФП, разработаны средства и методы автоматизированного измерения электрофизических параметров образцов R-C-NR ЯЭФП, разработана программа идентификации R-C-NR ЯЭФП.

Из графиков и статистических данных можно сформулировать следующие выводы-рекомендации:

1. Показано, что в интересующей области электрических полей наиболее вероятна термостимулированная туннельная ионизация центра. Характерная величина энергии центров в халькогенидах системы GeSbTe составляет порядка 0,3-0,4 эВ. Поэтому для ионизации центр должен захватить несколько фононов, а следовательно процесс ионизации является многофононным.
2. При некоторых значениях электрического поля данная модель имеет три решения, что соответствует S-образной вольтамперной характеристике.
3. При хорошем начальном приближении  $\delta = (1 \div 17)\%$  наиболее эффективен метод градиентного спуска, усиленный вероятностными операциями, генетический алгоритм менее эффективен. Таким образом, разработанный алгоритм идентификации на основе метода градиентного спуска рекомендуется использовать в случаях, когда информация об объекте идентификации избыточна и требуется оперативная идентификация параметров объекта исследования.

## **Глава 4. Проведение экспериментальных исследований образцов нелегированных и легированных неупорядоченных полупроводников состава GST-225.**

### **4.1. Разработка макета установки для синтеза неупорядоченных полупроводников**

Макет установки для синтеза неупорядоченных полупроводников для создания фазовой памяти должен отвечать следующим параметрам:

- толщина изготавливаемых пленок 30-100нм;
- контроль концентрации легирующей примеси;
- не допускать выделения в атмосферу жидких и газообразных веществ;
- не допускать дополнительного загрязнения материала в процессе выращивания;
- обеспечивать пожаро- и взрывобезопасность.

При этом, макет должен включать все необходимое оборудование и, возможно, программное обеспечение, позволяющее производить операции синтеза пленок ХСП и их легирования.

Для разработки макета установки были поставлены и решены следующие задачи:

1. Анализ современных установок или отдельных агрегатов, позволяющих получить тонкие пленки состава GST225, а так же решение вопроса о необходимости создания новых аппаратных решений;
2. Анализ имеющейся в РГРТУ и на площадках партнеров вуза инструментальной базы и сопоставление характеристик имеющегося оборудования с требуемыми для получения тонких пленок заданного состава и толщины.
3. Разработка схемы подключения и соединения подобранного оборудования и решение вопроса о доработке программной и аппаратной части.

Анализ современных технических средств в области создания тонких пленок показал, что наиболее обширного распространения достигли установки использующие следующие методы нанесения пленок:

- термовакuumное (резистивное) испарение;
- электронно-лучевое испарение;
- магнетронное распыление;
- лазерное испарение (абляция).

Дальнейший анализ оборудования производителей, таких как DCA Instruments, Carl Zeiss Group, APS Inc, Angstrom Engineering Inc, Robvac, Mantis Deposition, Izovac, Oxford Instruments Plasma Technology, PVD Products и пр. показал, что ряд наиболее

распространенных установок имеют определенные ограничения, не позволяющие использовать их в процессе получения тонких пленок.

Так установки, реализующие электронно-лучевое испарение, к примеру DCA Instruments E300, имеют трудности с обеспечением равномерности толщины и стехиометрии на изделиях сложной конфигурации.

Установки лазерного испарения (абляции) (напр. PVD Products PLD 3000) в принципе обладают необходимыми для получения тонких пленок свойствами, например, позволяют получать покрытия сложных соединений и при этом обладающих высокой чистотой. Однако данные установки сложны в реализации и потому имеют достаточно высокую цену.

Магнетронное распыление является одним из самых распространенных типов получения тонких пленок, однако, установки имеют относительно высокую стоимость. При этом, указанные установки зачастую позволяют реализовывать и резистивное испарение, потому, подобный комплекс имеет высокую стоимость по сравнению с аналогами (напр. комплекс магнетронного распыления и термовакuumного испарения CS-1000 Sputter & PVD Deposition System фирмы Asia Pacific Systems Inc.).

Термовакuumное (резистивное) испарение относится к наиболее простым методам получения тонких пленок. Установки подобного типа позволяют достигнуть высокой скорости осаждения пленок. Из отрицательных моментов следует отметить получение пленок имеющих недостаточную плотность и невысокие механические свойства.

В тоже время, создание элементов фазовой памяти не предусматривает приложение к пленкам ХСП сколько либо больших усилий, потому, учитывая стоимость аналогичных аппаратных и инструментальных решений, в данной НИР для получения тонких пленок GST-225 будет использоваться установка термовакuumного испарения.

Для получения структуры Ge-Sb-Te различного состава использовалась вакуумная установка УВН-2М-2 предназначенная для вакуумного резистивного напыления тонких пленок.

Установка состоит из вакуумной системы, подколпачного устройства и электрического шкафа управления.

С помощью вакуумных насосов откачивается воздух из замкнутого пространства-рабочего объема (РО) вакуумной установки.

В условиях высокого вакуума ( $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  мм.рт.ст.~1,33 ( $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  Па материал, помещенный в испаритель, нагревается и испаряется в направлении к подложке.

Атомы (молекулы) испаряемого вещества движутся к подложке, где конденсируются, образуя пленку. Скорость роста пленки, ее структура определяются технологическими

параметрами процесса, основными из которых являются температура испарения, температура подложки, давление остаточного газа, молекулярная масса испаряемого вещества и его природа. Имеют значение также и геометрические параметры конструктивных элементов РО.

Для внесения легирующей примеси использовалась установка магнетронного напыления УНИП – 900, производства НПФ «Элан-Практик». Само напыление на мишень происходило в среде аргона.

УНИП-900 предназначена для нанесения:

- нанокompозитных упрочняющих покрытий широкого профиля, повышающих стойкость поверхности изделия к износу.
- защитно-декоративных покрытий, заменяющих гальванику и представляющих собой многослойные покрытия нанокompозитной керамики.

Оборудование установки может быть условно разделено на вакуумное, технологическое и вспомогательное.

Вакуумная подсистема предназначена для проведения операции откачки рабочей камеры. Состоит из двух ступеней форвакуумного насоса, байпасного и форвакуумного клапанов, диффузионного насоса, вакуумного затвора. Все насосы управляются с помощью электромагнитных пускателей, клапаны и затвор имеют электропневматическое управление, их положение контролируется с помощью электромагнитных датчиков. Вода для охлаждения диффузионного насоса контролируется с помощью датчика протока. Имеются аварийные блокировки по току и температуре. Чтобы контролировать давления в вакуумных магистралях, имеются датчики, позволяющие проводить измерения вакуума до 0.001 Па.

Технологическая подсистема предназначена для проведения различных технологических операций. Состоит из магнетронов и заслонок, блоков питания, клапанов подачи газа, регуляторов расхода газа, привода вращения изделий, датчиков давления.

Вспомогательное оборудование для контроля давления и протока воды, давления воздуха для питания пневмооборудования.

Для решения задач легирования пленок ХСП в процессе работ по созданию макета была разработана оригинальная структура управления и вспомогательное ПО, позволяющее изменять базовые настройки промышленного контроллера для получения условий, необходимых для легирования GST-225

Система управления была построена по двухуровневой схеме:

- верхний – диспетчерская программа управления установкой;
- нижний - программное обеспечение контроллера нижнего уровня.

Нижний уровень построен на базе промышленного контроллера, он обеспечивает управление всеми устройствами вакуумной и технологической частей установки, управление блоками питания магнетронов, позволяет автономно проводить технологический процесс после загрузки его параметров с верхнего уровня.

Верхний уровень построен на базе персонального компьютера, управляемого ОС Linux, и обеспечивает связь с нижним уровнем, конфигурирование, протоколирование работы установки, индикацию аварий, диспетчерское управление. Связь между уровнями осуществляется по интерфейсу RS485.

Диспетчерская программа управления вакуумной установкой, реализованная на Python 2.7 реализует следующие функции:

- отображение критических элементов процессов работы вакуумного и технологического оборудования, вывод значений основных рабочих параметров - давлений, токов и напряжений, расходов. Отображение текущего состояния и аварийных ситуаций.
- настройка порогов давлений для переключения насосов, клапанов и высоковакуумного затвора установки.
- настройка параметров тестирования натекания и прокачки.
- настройка рабочих параметров технологического процесса.
- поддержка связи с контроллером установки, загрузка техпроцесса, параметров установки в контроллер, получение от контроллера текущих состояний, параметров работы оборудования, аварий.
- выдача команд на запуск откачки, запуск техпроцесса.
- выдача команд на остановку, завершение техпроцесса.
- выдача команд на завершение работы установки.
- проведение измерений параметров установки - натекания и прокачки.
- ведение журнала техпроцесса.

Журналы, настройки и записи хранятся в БД под управлением PostgreSQL.

Функциональная схема макета представлена на рис. 4.1

Программное обеспечение контроллера нижнего уровня обеспечивает:



Рис. 4.1 Функциональная схема макета

- автоматическое проведение операций по подготовке, откачке рабочей камеры и проведение операций технологического процесса, отслеживание состояния оборудования, формирование и обработку сигналов аварии, управление источниками питания магнетронов, выдачу ими заданных токов и напряжений.
- обработку сигналов аварийных состояний источников питания магнетронов, контролирует выходные напряжения и токи. В случае отклонения тока или напряжения источника на 20% от заданных значений, формируется соответствующее аварийное сообщение, производится его обработка.
- контроль количества отданной магнетрону энергии.

управление вакуумным и технологическим оборудованием установки, прием команд и двусторонний обмен информацией с ПК верхнего уровня, передачу текущих параметров состояния оборудования и хода технологического процесса.

Так же была разработана схема соединений и подключений макета, представленная на рис. 4.2.

Таким образом, разработанный в данной НИР макет, включает в себя:

- установку УВН-2М-2 предназначенная для вакуумного резистивного напыления тонких пленок;

- установка магнетронного напыления УНИП – 900;
- специализированное программное обеспечение для управления УНИП – 900.

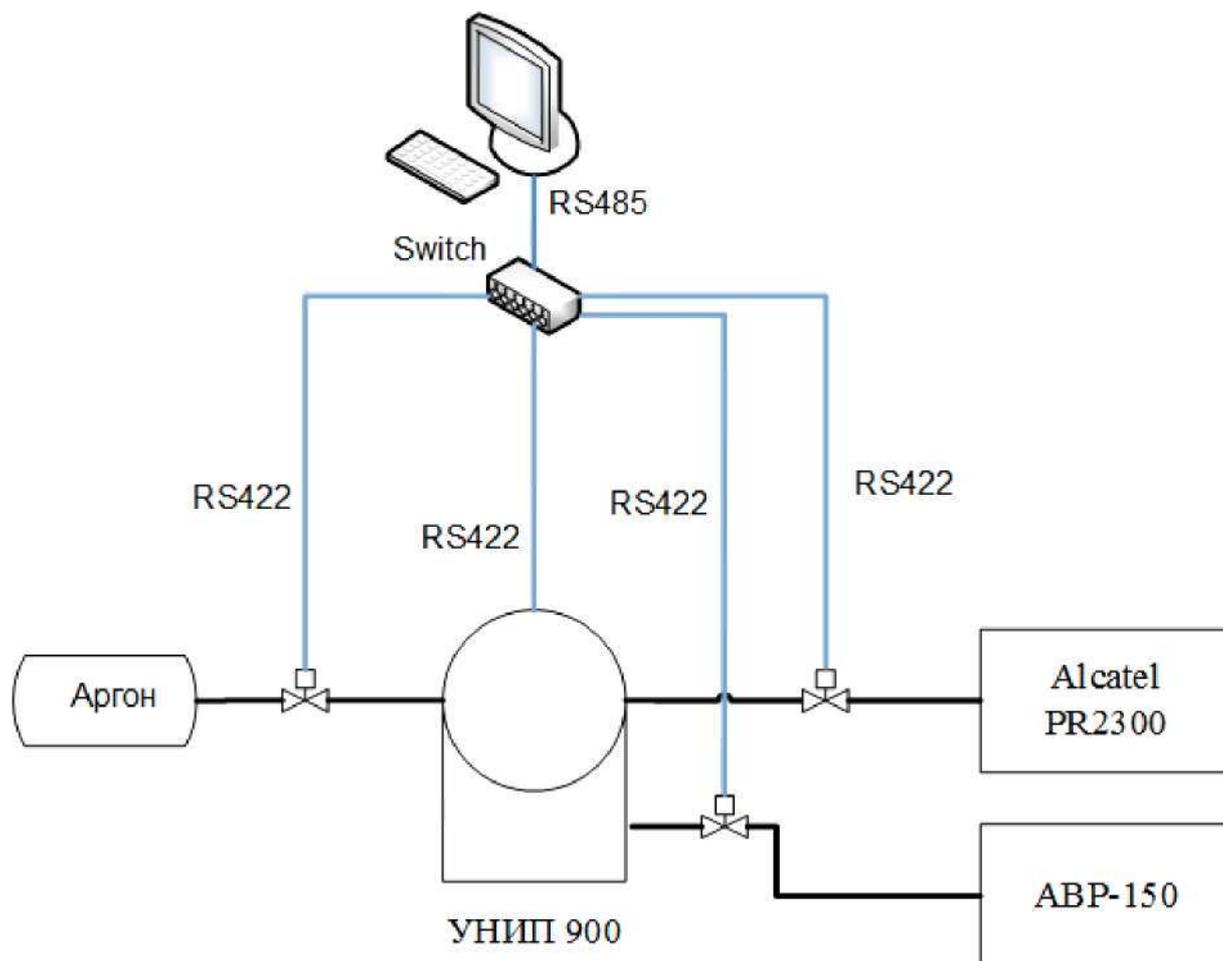


Рис. 4.2 Схема соединений и подключения макета

#### 4.2. Получение экспериментальных образцов нелегированных и легированных неупорядоченных полупроводников.

Пленки для исследований получали методом магнетронного распыления мишени в атмосфере аргона на вакуумных установках УВН-2М-2 и УНИП 900. Установка УВН-2М-2 была оснащена диффузионным насосом НД400, форвакуумным агрегатом АВР-50, регулятором расхода газа марки 179А с блоком управления PR 400 фирмы «MKS Instruments», датчиком давления в рабочей камере ПМИ-51, планарными системами магнетронного распыления и системой ионной очистки холловского типа с линейным размером зоны разряда 500 мм. Установка УНИП 900 была оснащена турбомолекулярным насосом Alcatel PR2300, форвакуумным агрегатом АВР-150, регулятором расхода газа РРГ-9, датчиком давления в рабочей камере марки AP2004 фирмы «Adixen», планарными

системами несбалансированного магнетронного распыления и системой ионной очистки холловского типа с линейным размером зоны разряда 750 мм. Управление и контроль параметров процесса нанесения покрытия на установке УНИП 900 обеспечивались системой АСУТП. Принципиальные схемы установок УВН-2М-2 и УНИП 900.

Перед началом процесса нанесения покрытия проводили откачку рабочей камеры и определяли величину натекания. На первом этапе производили очистку мишени магнетрона (М) экранированной заслонкой (З), от вращающегося барабана (Б) с закрепленной на нем подложкой (П). На втором этапе проводили очистку поверхности подложки с помощью системы ионной очистки (ИИ). На третьем этапе выставляли технологические параметры и проводили нанесение пленок.

Полученные покрытия исследовали на величину удельного сопротивления и оптические свойства (коэффициент отражения в инфракрасной области спектра и оптические константы в видимой области спектра). Для сравнения свойств покрытий, полученных при разных режимах магнетронного нанесения, толщина покрытия всех образцов выдерживалась приблизительно одинаковой и составляла  $\approx 20$  нм. Чтобы обеспечить выбранную толщину покрытия при разных режимах нанесения были проведены предварительные эксперименты, в которых по каждому режиму из используемых режимов нанесения получали полупрозрачные покрытия. Затем оптическими методами определяли их толщину и рассчитывали скорость осаждения покрытия, соответствующую используемым режимам.

#### **4.3. Результаты исследовательских испытаний экспериментальных образцов нелегированных и легированных неупорядоченных полупроводников.**

Исследовательские испытания проводились как для экспериментального образца нелегированного неупорядоченного полупроводника состава GST-225, так и для легированного.

Методом рентгеноспектрального анализа установлено, что нелегированный образец имеет стехиометрический состав и чистота материала 99,9%.

Для нелегированного образца были получены следующие экспериментальные данные (табл. 4.1):

Табл. 4.1 Экспериментальные данные для нелегированного образца

Толщина пленки	нм	$24 \pm 5,0$
удельное сопротивление	Ом·см	$0,7 \cdot 10^6 \pm 0,5 \cdot 10^{11}$

транспортные свойства электронов ( $\mu_{te}$ )	см <sup>2</sup> /В	$0,4 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$
транспортные свойства дырок, ( $\mu_{th}$ )	см <sup>2</sup> /В	$0,4 \cdot 10^{-5} \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$
энергетическое разрешение (для 662 кэВ)	%	$1 \pm 0,3$
Количество циклов перезаписи	раз	$10^6 \pm 10$

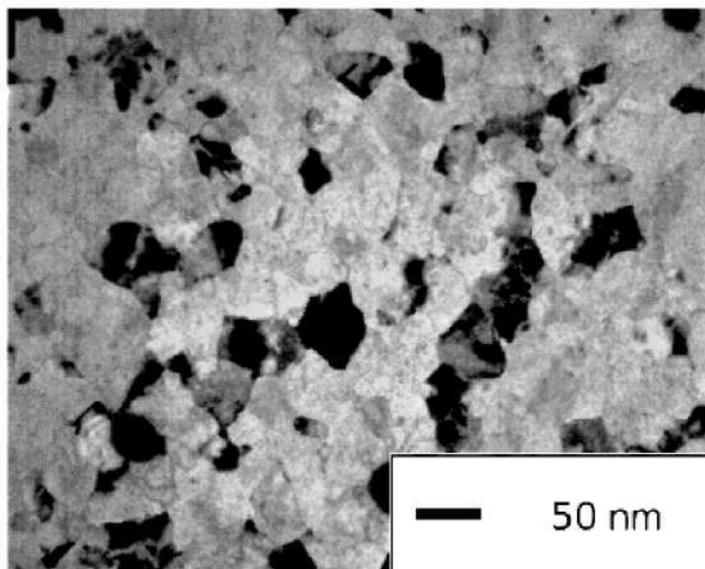


Рис. 4.3 Топология нелегированного образца GST.

В легированном азотом образце концентрация легирующей примеси установлена – 5,2 ат.%. Для легированного азотом образца были получены следующие экспериментальные данные (табл. 4.2):

Табл. 4.2 Экспериментальные данные для легированного азотом образца

Наименование характеристики	Ед. изм.	Значение
Толщина пленки	нм	$22 \pm 5,0$
удельное сопротивление	Ом·см	$1,1 \cdot 10^{11} \pm 0,5 \cdot 10^{11}$
транспортные свойства электронов ( $\mu_{te}$ )	см <sup>2</sup> /В	$1,3 \cdot 10^{-4} \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$
транспортные свойства дырок, ( $\mu_{th}$ )	см <sup>2</sup> /В	$1,3 \cdot 10^{-4} \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$
энергетическое разрешение (для 662 кэВ)	%	$1 \pm 0,3$
количество циклов перезаписи	раз	$10^{11} \pm 10$

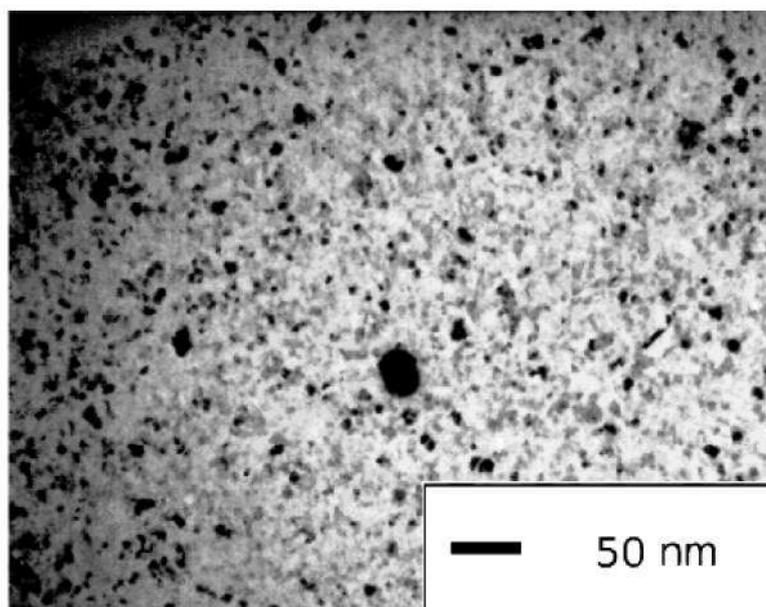


Рис. 4.5 Топология легированного азотом образца GST.

Анализ состава легированного бором образца показал что концентрация примеси составляет 5,3 ат.%. Для легированного бором образца были получены следующие экспериментальные данные (табл. 4.3):

В ходе испытаний были исследованы образцы ХСП нелегированные, легированные азотом и бором. Нелегированный образец получен в стехиометрическом составе и в результате этого обладает показателями, указанными в таблице 4.1.

Табл. 4.3 Экспериментальные данные для легированного бором образца

Наименование характеристики	Ед. изм.	Значение
Толщина пленки	нм	$24 \pm 5,0$
удельное сопротивление	Ом·см	$5,7 \cdot 10^{11} \pm 0,5 \cdot 10^{11}$
транспортные свойства электронов ( $\mu\tau_e$ )	см <sup>2</sup> /В	$0,8 \cdot 10^{-4} \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$
транспортные свойства дырок, ( $\mu\tau_h$ )	см <sup>2</sup> /В	$0,97 \cdot 10^{-4} \pm 0,5 \cdot 10^{-4}$
энергетическое разрешение (для 662 кэВ)	%	$1 \pm 0,3$
количество циклов перезаписи	раз	$10^8$

В легированном азотом образце достигнута необходимая концентрация не менее 5 ат.%. В результате образцы прошли исследовательские испытания по разработанным программам и методикам исследовательских испытаний и по некоторым показателям

превзошли ожидаемые характеристики. Образец выдержал  $10^{11}$  циклов перезаписи, что больше ожидаемого.

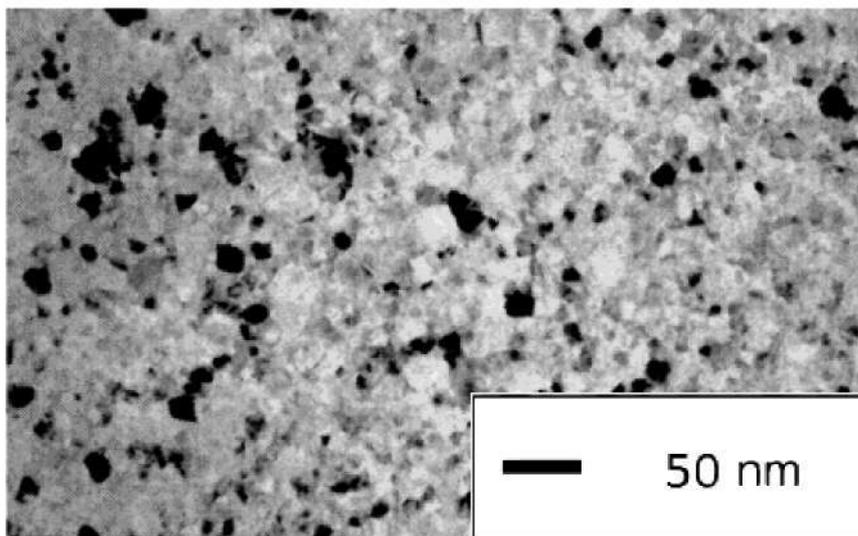


Рис. 4.6 Топология легированного бором образца GST.

Образец, легированный бором, в своем составе имеет так же не менее 5 ат.% атомов бора. В результате испытаний образец превзошел нелегированный. Он выдержал  $10^8$  циклов перезаписи. Это больше чем в нелегированном образце на  $10^2$  раз.

#### 4.4. Разработка модели конструкции ячейки энергонезависимой фазовой памяти

Была разработана конструкция ячейки фазовой памяти. Схематичное изображение конструкции ячейки представлено на рисунке 4.7.

На подложке из  $\text{SiO}_2$  размещается вся конструкция. В качестве контакта с GST используется жаропрочный сплав  $\text{WTi}$ , так как во время записи происходит сильный нагрев. Нижний электрод сделан большим для увеличения площади электрического контакта с GST структурой. Это в свою очередь позволяет избавиться от паразитного электрического сопротивления в соединениях. Верхний электрод имеет цилиндрическую форму и по площади меньше нижнего. Такая форма электрода обусловлена тем, что плавление GST структуры из-за высокой плотности тока будет происходить быстрее. Верхний электрод окружен диэлектриком из оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Для улучшения электрического контакта между верхним электродом  $\text{WTi}$  и электродом из золота используется тонкий слой таллия  $\text{Ta}$ . Поверхностный электрод выполнен из золота – это так же позволяет уменьшить паразитное сопротивление. Нижний электрод из  $\text{WTi}$ , слой GST, верхний электрод  $\text{WTi}$ , а так же слой диэлектрика имеют толщину около 30-50 нм.

Радиус верхнего электрода  $\sim 30$  нм. Разработанная ячейка является оптимальной, так как данная конструкция позволяет избавиться от паразитного сопротивления и эффективно отводить тепло через большой нижний электрод и верхний электрод сложной конструкции. Верхний электрод из WTi круглый цилиндрический, что позволяет увеличить плотность тока, разогревающего слой GST.

Была изготовлена экспериментальная ячейка фазовой памяти вышеописанной конструкции. Характеристики ячейки:

- Время записи - 40 нс;
- Время стирания – 50 нс;
- Напряжение стирающего импульса – 1,2 В;
- Ток стирающего импульса – 1,8 мА.
- Напряжение записывающего импульса – 1,2 В;
- Ток записывающего импульса - 1 мА;
- Количество циклов перезаписи –  $10^{11}$ ;
- Сопротивление в кристаллическом состоянии –  $1,5 \cdot 10^3$  Ом;
- Сопротивление в аморфном состоянии –  $2 \cdot 10^6$  Ом;

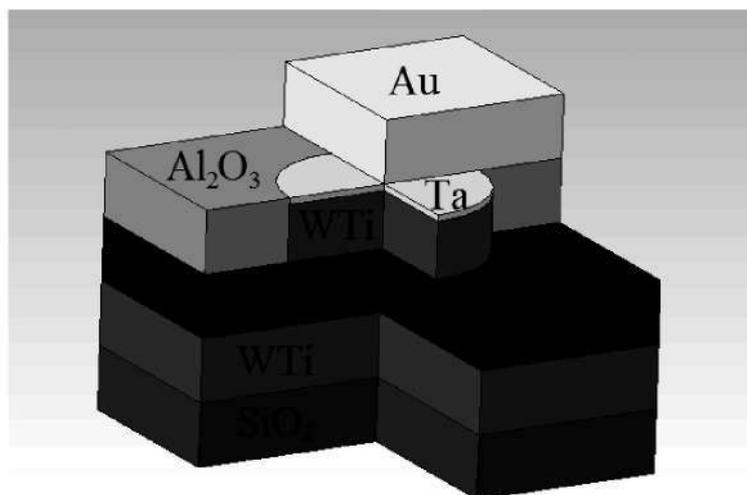


Рис. 4.7 Схематичное изображение конструкции ячейки фазовой памяти

На подложку из оксида кремния методом ионного напыления нанесен слой сплава WTi толщиной 30 нм. Затем напылен слой толщиной около 20 нм легированного азотом GST. Через заранее подготовленную маску, с круглым отверстием диаметром 25 нм, напылен электрод WTi толщиной около 30 нм. После осажден оксид алюминия 32 нм. Затем методом ионного травления стравлен слой в 4 нм. Через маску, используемую ранее,

напылен слой таллия толщиной в несколько нанометров. Методом ионного распыления осаждена пленка из золота.

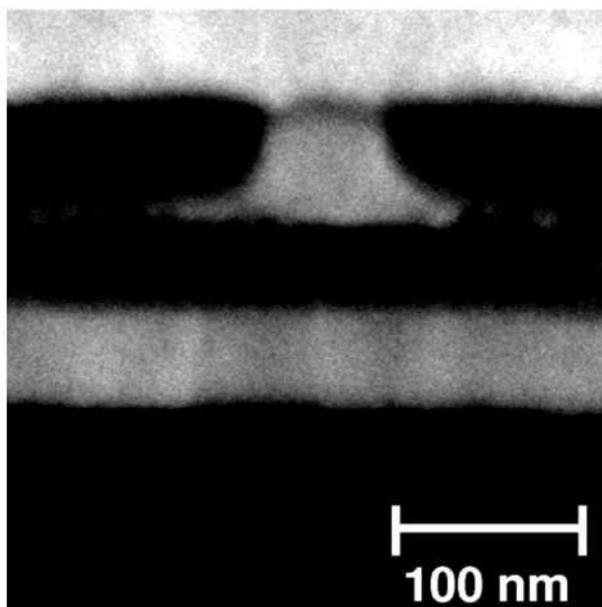


Рис. 4.8 Снимок ячейки памяти, полученный на электронном микроскопе.

Во время исследования ячейки получено изображение с электронного просвечивающего микроскопа.

Было получено 17 образцов ячеек памяти, которые в дальнейшем были смоделированы в виде массива. Структурные исследования образцов и массива в целом производились по разработанным в гл. 3 программам и методикам

#### 4.5. Экспериментальная проверка адекватности результатов моделирования ЯЭФП

Для проверки адекватности результатов работы программы анализа был спроектирован экспериментальный ЯЭФП со структурой слоев вида ЯЭФП по требованиям к ФЧХ входного импеданса  $N_1 = 0,4 \times 0,03$  ( $\varphi_v = 36,5^\circ \times 2,5^\circ$ ) в диапазоне рабочих частот 2,5 декады, схема замещения которого изображена на рисунке 4.8.

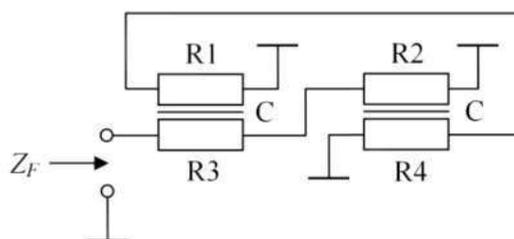


Рис. 4.8 Схема замещения синтезированной ЯЭФП

В схеме используются два одинаковых идеализированных ЯЭФП со структурами слоев вида R-C-NR. С параметрами:  $R1 = R2 = 600$  кОм;  $N1 = R1/R3 = 8,2$ ;  $N2 = R2/R4 = 8,2$ ;  $C1 = C2 = 200$  пФ. График ФЧХ входного импеданса рассчитанный с использованием выражений для у-параметров (2.17) при  $\theta = \sqrt{j\omega\omega R(C+N)}$  показан на рисунке 4.9.

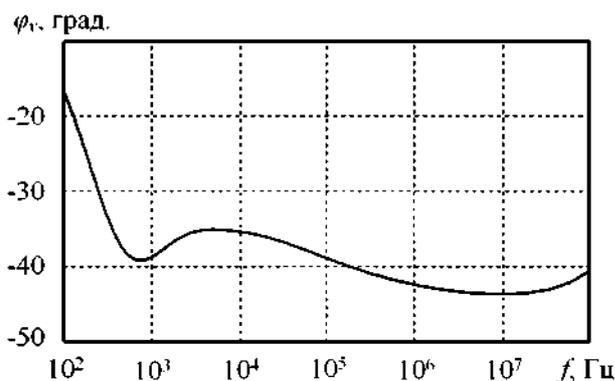


Рис. 4.9 ФЧХ входного импеданса  $Z_F$  синтезированного ЯЭФП

Статистические данные результатов измерения технических параметров экспериментальных ЯЭФП, контрольных резисторов и конденсаторов, которые можно непосредственно измерить с помощью измерителей сопротивления и емкости, сведены в таблицу 4.4. Статистическая выборка состояла из 17 подложек, изготовленных в ходе выполнения работы.

Таблица 4.4 – Результаты измерения статистических параметров элементов топологии экспериментальных образцов

Параметр	Математическое ожидание, М	Среднеквадратическое отклонение $\sigma$	Относительное отклонение $\delta$ , %
R1, кОм	774,00	135,20	40,3
R2, кОм	791,80	120,80	35,2
R3, кОм	6474,00	542,20	22,0
R4, кОм	6349,20	472,50	22,1
N1	8,45	0,64	19,5
N2	8,14	0,51	14,0

$\delta = |\Delta_{\max}|/M$ , выраженное в %, где  $\Delta_{\max}$  – абсолютное отклонение физической величины.

Графики ФЧХ входного импеданса ЯЭФП экспериментальных образцов представлены на рисунке 4.10.

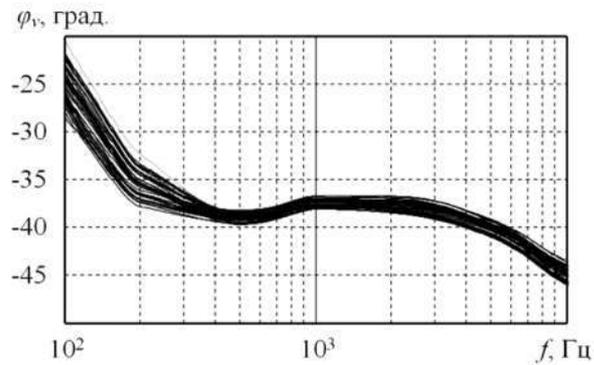


Рис. 4.10 ФЧХ входного импеданса ЯЭФП экспериментальных образцов

Несмотря на имеющийся разброс кривых, связанный с разбросом номиналов слоев и коэффициентов  $N$ , видно, что до частот порядка  $5 \times 10^3$  Гц характер кривых таков же, как и для рассчитанной математической модели (рисунок 4.9).

Это примерно в два раза сокращает диапазон рабочих частот постоянства фазы по сравнению с заданным диапазоном.

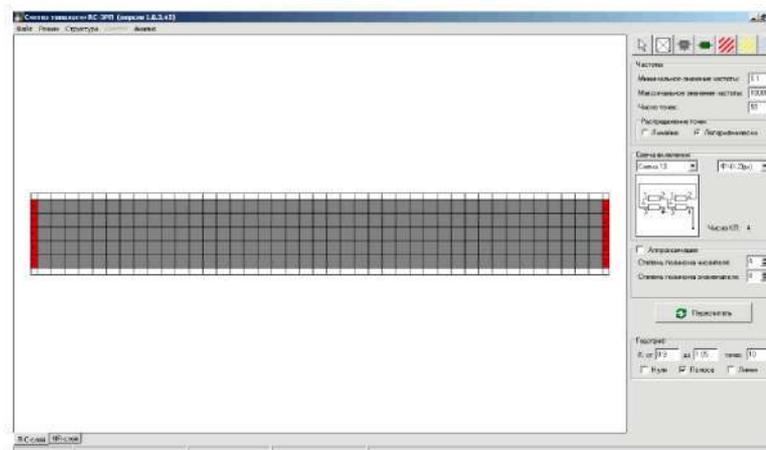


Рис. 4.11 Вид на окно программы анализа при моделировании частотной характеристики с использованием модели R-CG-NR с учетом концевых емкостей

Такой характер экспериментальной ФЧХ может быть связан с наличием потерь в диэлектрике и емкости на входе двухполюсника, которая не учтена в математической модели ЯЭФП. Анализ конструкции ЯЭФП (рисунок 4.10) показывает, что такой емкостью является «концевая» емкость, образующаяся между контактными площадками к верхнему и нижнему резистивным слоям R-C-NR-структуры, расположенными друг над другом.

В разработанной программе анализа предусмотрена модель ЯЭФП со структурой слоев вида R-CG-NR и концевыми емкостями. Топология одного ЯЭФП была задана в

программе анализа (рисунок 4.11), выбрана соответствующая схема включения и заданы параметры модели (рисунок 4.12).

Для оценки степени совпадения ФЧХ модели и ФЧХ экспериментального образца, график ФЧХ экспериментального образца с рассчитанным полем рассеяния ( $\pm\sigma$ ) был совмещен с графиком ФЧХ.

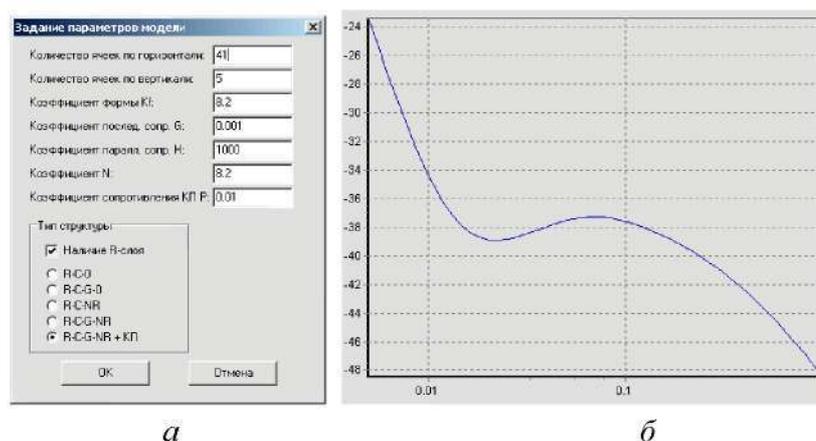


Рис. 4.12 Окно задания параметров модели (а); ФЧХ входного импеданса моделируемого ЯЭФП (б)

Хорошо видно, что отклонения ФЧХ модели от ФЧХ экспериментального образца в пределах участка постоянства фазы не превышают среднеквадратического отклонения.

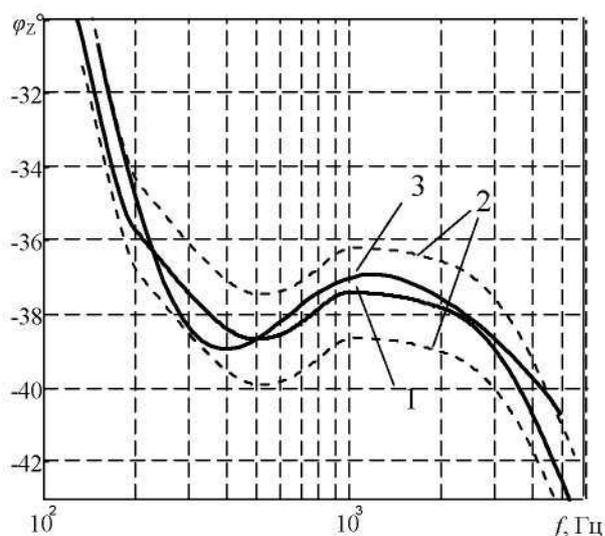


Рис. 4.13 Графики ФЧХ входного импеданса ЯЭФП: 1 – экспериментального образца; 2 – границы поля рассеяния; 3 – модели

Таким образом, доказана адекватность результатов работы программы анализа ЯЭФП при правильно выбранных параметрах модели.

Статистическое усреднение значений фазового сдвига по 17 образцам на участке ФЧХ с постоянным уровнем фазы дает математическое ожидание фазы  $M(\varphi_v) = -37,5^\circ$ , а диапазон рабочих частот при допустимой неравномерности ФЧХ  $\Delta\varphi_v = \pm 2,5^\circ$  составляет примерно 1,3 декады. При дальнейшем росте частоты происходит рост фазового угла всех кривых в отличие от ФЧХ рассчитанной модели, для которой фазовый сдвиг уменьшается.

#### 4.5.1. Апробация и количественная оценка методик идентификации на основе опытных образцов R-C-NR ЯЭФП

Наиболее общим и распространенным случаем является топология R-C-NR ЯЭФП с одинаковыми геометрическими размерами резистивных слоев и с симметричными концевыми областями в виде базовых конструктивных элементов со структурой 0-R-C-NR-0. Поэтому для тестирования (отработки) методики идентификации R-C-NR ЯЭФП была изготовлена партия опытных образцов с указанной топологией. Опытные образцы были выполнены по толсто пленочной технологии.

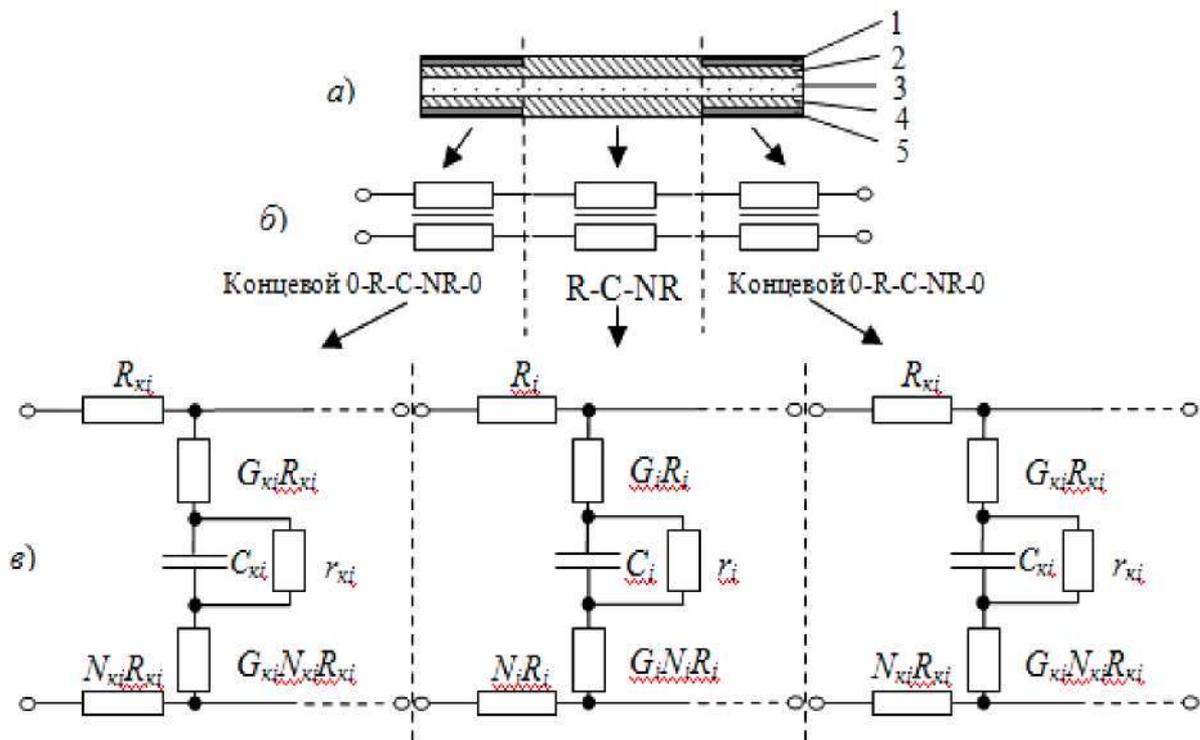


Рис. 4.15 Структурная модель толсто пленочного R-C-NR ЭПП: а) условная разбивка на БКЭ: 1, 5 – проводящие обкладки, 2 – верхний резистивный слой, 3 – диэлектрический слой, 4 – нижний резистивный слой; б) условное графическое обозначение модели; в) детальная схема замещения

Заданные конструктивные и технологические параметры образцов R-C-NR ЯЭФП приведены в 3-ей колонке таблицы 4.5. Для обеспечения надежного контакта между

проводящими дорожками и резистивными слоями в конструкции ЯЭФП предусмотрено перекрытие этих слоев, величина которого составляет  $L_k \approx 0,02$  от общей единичной длины элемента.

Поперечный разрез R-C-NR ЯЭФП условно показан на рисунке 4.15, а. В соответствии с ним, данную конструкцию ЯЭФП можно условно разбить на три БКЭ: однородная R-C-NR структура, левая и правая контактные области со структурой 0-R-C-NR-0. Каждый из БКЭ можно представить в виде пленочных структур с распределенными параметрами (рисунок 4.15, б).

Для опытных образцов R-C-NR ЯЭФП с применением ДИС были измерены: ЧХ параметров ( $y_{11}, y_{22}, y_{21}, y_{33}$  и др.), сопротивления верхнего и нижнего резистивных слоёв, приблизительная емкость между резистивными слоями (см. 4-ю колонку таблицы 4.5). Некоторые измеренные ЧХ использовали в качестве целевой (ФЧХ  $y_{22}$ ) и контрольной (ФЧХ  $y_{44}$ ) функций, а остальные результаты измерений – в качестве начального приближения при проведении параметрической идентификации посредством программного модуля. Результаты идентификации представлены в 5-ой колонке таблицы 4.5.

Таблица 4.5 – Параметры опытного образца толстопленочного R-C-NR ЯЭФП на этапах проектирования (синтеза структуры), производства и идентификации.

№	Параметр	Синтезированный R-C-NR ЯЭФП	Измеренный R-C-NR ЯЭФП	Идентифицированный R-C-NR ЯЭФП
1	$R$ , кОм	700	800	810
2	$N$	8,57	9,20	9,33
3	$C$ , пФ	200	300	325
4	$r_p$ , ГОм	-	-	0,5
5	$G$	-	-	$2 \cdot 10^{-4}$
6	$r_k$ , Ом	-	-	10
7	$L_k$	0,020	-	0,023
8	$\kappa_\phi$	8	-	-

Адекватность результатов алгоритма идентификации и разработанной структурной модели подтверждаются идентичностью измеренных ЧХ физических образцов R-C-NR ЯЭФП и ЧХ получаемых с помощью программы схемотехнического моделирования с использованием PSpice-моделей R-C-NR ЯЭФП (рисунок 4.15). Незначительное несовпадение измеренных и смоделированных ЧХ R-C-NR ЯЭФП обусловлено погрешностями ДИС и не превышает  $|\Delta_{\text{отн}}| \leq 2\%$  в каждой точке частотного диапазона.

Для идентификации параметров использовался модернизированный метод градиентного спуска ввиду хорошей изученности образцов R-C-NR ЯЭФП. Эффективность данного метода идентификации оценивали по методике приведенной в предыдущем параграфе и дополнительно оценивали вероятность решения задачи  $p$  при ограниченном числе итераций ( $n_{\max} = 50$ ) от близости начального приближения к оптимуму. Величину  $p$  рассчитывали как отношение числа успешных запусков к общему числу запусков программы (в %), а количество итераций  $n$  для каждого значения  $\delta$  получали как среднеарифметическое числа итераций для запусков, завершившихся решением задачи. Для каждого  $\delta$  проводили по 3 успешных запуска программы идентификации и оценивали количество итераций, при котором отклонение ЧХ идентифицируемого R-C-NR ЯЭФП от целевой ЧХ в каждой точке частотного диапазона не будет превышать величину: а)  $\zeta = \pm 2\%$ , б)  $\zeta = \pm 1\%$ , в)  $\zeta = \pm 0,5\%$ .

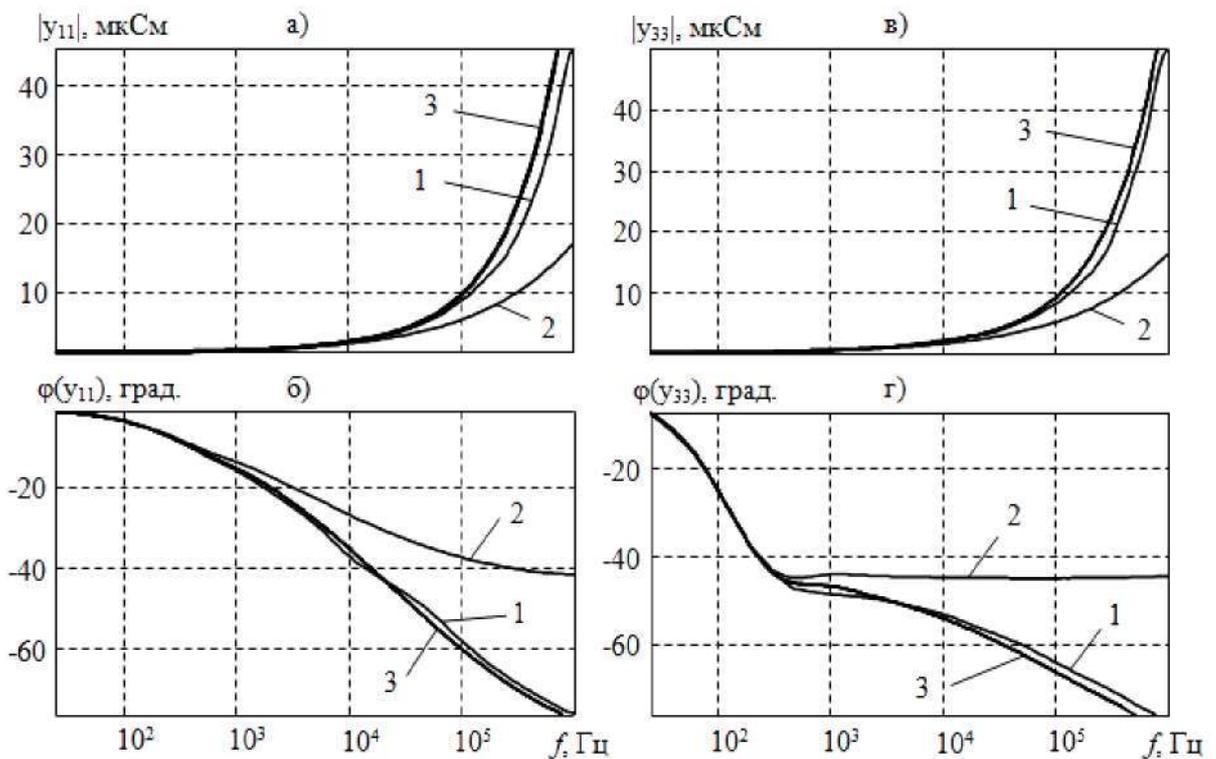


Рис. 4.16 Графики: а) АЧХ  $u_{11}$ , б) ФЧХ  $u_{11}$ , в) АЧХ  $u_{33}$ , г) ФЧХ  $u_{33}$ . На графиках: 1 – измеренная ЧХ физического образца R-C-NR ЯЭФП; 2 – ЧХ идеального R-C-NR без концевых БКЭ; 3 – ЧХ структурной модели R-C-NR ЯЭФП, полученные при PSpice-моделировании

В качестве целевых функций использовались ЧХ параметров  $u_{11}$  и  $u_{33}$ . Полученные зависимости приведены на рисунке 4.17. Как видно из графиков, модернизированный метод градиентного спуска позволяет найти параметры модели при отклонении

начального приближения от оптимума не более чем на 15%...20%. Выбор  $u$ -параметра практически не влияет на эффективность работы алгоритма и программы идентификации. Вероятность схождения алгоритма начинает быстро уменьшаться при отклонении начального приближения от оптимума более чем на 8%...10% (рисунки 4.17, а и 4.17, б).

Использованный для идентификации модернизированный метод градиентного спуска позволяет находить решения лишь при хорошем первичном приближении параметров исследуемого образца. Такая близость начальных параметров модели к истинным характерна лишь для отработанного технологического процесса изготовления ЯЭФП и хорошей изученности объекта исследования. При изменении технологических режимов в процессе исследований, изменении используемых материалов слоев, изменении конструкции R-C-NR ЯЭФП задание начального приближения с малым  $\delta$  маловероятно. Поэтому в случаях с большим  $\delta$  необходимо использовать более эффективный метод параметрической идентификации, позволяющий осуществлять поиск в условиях овражистой целевой функции при плохом первичном приближении.

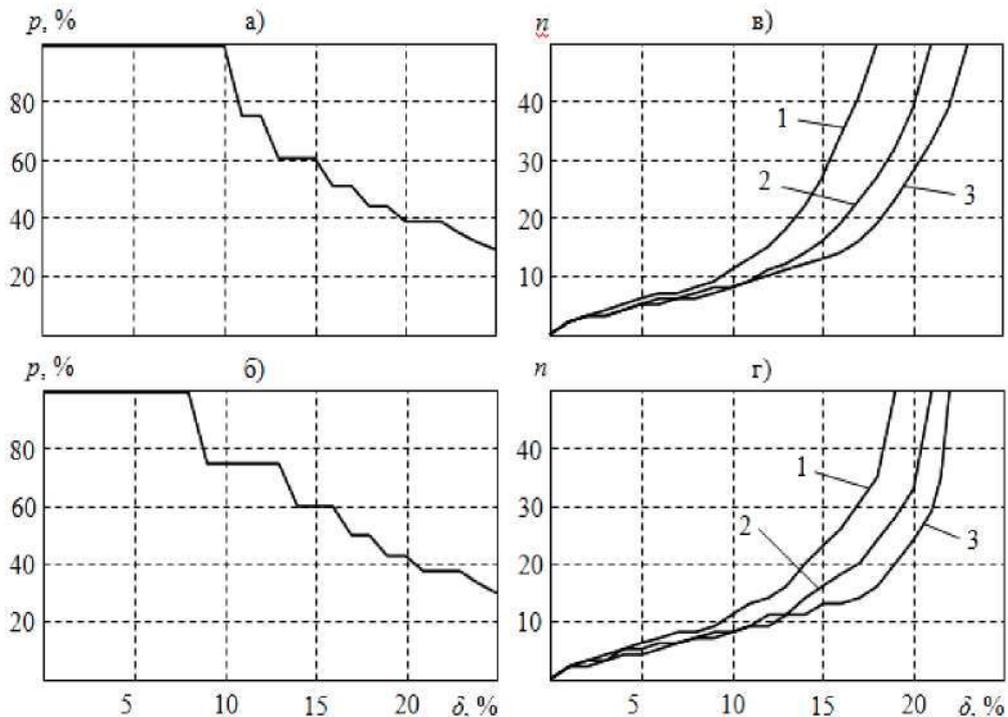


Рис. 4.17 Графики результативности идентификации параметров физического образца R-C-NR ЯЭФП методом градиентного спуска: а) вероятность решения по параметру  $y_{11}$ , б) вероятность решения по параметру  $y_{33}$ , в) количество итераций по параметру  $y_{11}$ , г) количество итераций по параметру  $y_{33}$ . На графиках: 1 –  $\xi = \pm 0,5\%$ , 2 –  $\xi = \pm 1\%$ , 3 –  $\xi = \pm 2\%$

Введем дополнительные количественные оценки адекватности разработанной программы идентификации и структурной модели опытному образцу. В качестве критериев выберем математические ожидания ( $M_{AЧХ}$ ,  $M_{ФЧХ}$ ) и среднеквадратические отклонения ( $\sigma_{AЧХ}$ ,  $\sigma_{ФЧХ}$ ) абсолютных ошибок ( $\Delta_{AЧХi}$ ,  $\Delta_{ФЧХi}$ ) ЧХ у-параметров идентифицированной структурной модели ( $y_{СТИ}$ ) относительно измеренных ЧХ у-параметров физического образца ( $y_i$ ) по совокупности значений ЧХ на частотном диапазоне  $\Delta f$ :

$$M_{AЧХ} = \sum_{i=f_H}^{f_B} \frac{\Delta_{AЧХi}}{\Delta f} = \sum_{i=f_H}^{f_B} \frac{|\Phi_{СТИ} - y_i|}{\Delta f}, \quad (4.1)$$

$$\sigma_{AЧХ} = \sqrt{\sum_{i=f_H}^{f_B} \frac{(\Phi_{AЧХi} - M_{AЧХ})^2}{\Delta f}}, \quad (4.2)$$

$$M_{ФЧХ} = \sum_{i=f_H}^{f_B} \frac{\Delta_{ФЧХi}}{\Delta f} = \sum_{i=f_H}^{f_B} \frac{|\arg \Phi_{СТИ} - \arg \Phi_i|}{\Delta f}, \quad (4.3)$$

$$\sigma_{ФЧХ} = \sqrt{\sum_{i=f_H}^{f_B} \frac{(\Phi_{ФЧХi} - M_{ФЧХ})^2}{\Delta f}}, \quad (4.4)$$

где  $\Delta f = f_B - f_H$ ,  $f_B = 1\text{МГц}$  – верхнее значение частоты,  $f_H = 25\text{Гц}$  – нижнее значение частоты. Измерения проводились с шагом по частоте 5Гц.

Критерии адекватности:

$$\{M_{AЧХ} \rightarrow 0, \sigma_{AЧХ} \rightarrow 0, M_{ФЧХ} \rightarrow 0, \sigma_{ФЧХ} \rightarrow 0\}. \quad (4.5)$$

Результаты расчетов сведем в таблицу 4.6.

Таблица 4.6 – Оценки критериев адекватности разработанной программы идентификации и разработанной структурной модели опытному образцу.

у-параметр	$M_{AЧХ}$ , См	$\sigma_{AЧХ}$ , См	$M_{ФЧХ}$ , град.	$\sigma_{ФЧХ}$ , град.
$y_{11}$	$-1,1846 \cdot 10^{-6}$	$2,6460 \cdot 10^{-6}$	0,2721	1,2530
$y_{33}$	$-8,3914 \cdot 10^{-7}$	$1,7291 \cdot 10^{-6}$	0,6521	1,3478

Из расчетов видно, что полученные оценки доказывают адекватность предложенной структурной модели реальному толстопленочному образцу. Наблюдаемые отклонения критериев адекватности от нулевых значений объясняются наличием случайных и приборных погрешностей, а также паразитных помех при измерениях.

Таким образом, разработанная методика определения параметров модели ЯЭФП со структурой слоев вида R-C-NR и программа идентификации показали свою состоятельность. Дальнейшим развитием методики идентификации является идентификация составных ЯЭФП и идентификация устройств на основе ЯЭФП, выполненных по гибридным технологиям со сложной топологией слоёв, различным их количеством и расположением относительно друг друга, сложном взаимном расположении обкладок и пр. Тем не менее, общие подходы идентификации структурных элементов останутся аналогичными.

## Заключение

В диссертации проведено теоретическое исследование особенностей и электрических свойств халькогенидных стеклообразных полупроводников структуры GST-225 легированных азотом и бором а так же проведено исследование образцов ЯЭФП полученных экспериментальным путем.

1. Проведенные исследования показали, что легирование способствует усилению сопротивления аморфной фазы ХСП, а так же к увеличению термостабильности. При внедрении атомов азота в структуры GST сопротивление материала повысилось в десятки раз, благодаря этому ячейка памяти может работать при более низких напряжениях, а стабильность фазового состояния материала увеличивалась на порядок.
2. Легирование позволило увеличить количество циклов изменения фазового состояния (перезаписи) на несколько порядков. Количество циклов перезаписи напрямую зависит от качества отжига материала.
3. В интересующей области электрических полей наиболее вероятна термостимулированная туннельная ионизация U-минус центров. Характерная величина энергии центров в халькогенидах системы GeSbTe составляет порядка 0,3-0,4 эВ.
4. Алгоритмы синтеза и параметрической идентификации ЯЭФП в совокупности с методом оптимизации Катхилла-Макки позволяют получить валидную модель массива ЯЭФП в виде пленочной резистивной-емкостной среды с распределенными параметрами. При этом возможно моделирование поведения ЯЭФП в диапазоне частот до 3 ГГц.
5. ХСП состава GST-225 легированные азотом являются более предпочтительными чем легированные бором для использования в ЯЭФП. Количество циклов изменения фазового состояния (циклов перезаписи) ХСП легированного азотом составляет  $10^{11}$ , а аналогичный показатель ХСП легированного бором составляет  $10^7$ .
6. Адекватность разработанной модели была подтверждена экспериментальным путем, при этом исследование производилось в широком диапазоне частот до 3 ГГц.
7. Выявлены оптимальные параметры импульсов напряжения для изменения фазового состояния и получены значения числа циклов перезаписи для образцов ХСП легированных бором и азотом.

По результатам работы опубликованы следующие статьи в изданиях, рекомендованных

ВАК

1. Батуркин С. А. Разработка и исследование процессов твердофазного синтеза нелегированных и легированных неупорядоченных полупроводников / Клочков А. Я., Батуркин С. А., Батуркина Е. Ю., Коршунов А. И. // *Материаловедение*. - 2015. - № 6. - С. 15-18. - ISSN 1684-579X
2. Батуркин С.А. Транспортные свойства и фазовые характеристики нелегированных и легированных халькогенидных стеклообразных полупроводников состава GST-225 / Клочков А.Я., Батуркин С.А., Коршунов А.И.// *Наноинженерия*. - 2015. - № 1 (43). - С. 43-44.
3. Батуркин С.А. Токовые характеристики фазовых переходов неупорядоченного полупроводника структуры GST225 / Клочков А.Я., Коршунов А.И., Емельянов С.Г., Батуркин С.А. // *Вестник Ижевского государственного технического университета*. - 2015. - № 1 (65). - С. 77-79
4. Батуркин С.А. Термобарометрическая зависимость прочности сцепления сухих адгезивных материалов на основе углеродных нанотрубок / Клочков А.Я., Елисеева Н.В., Батуркин С.А. // *Известия Юго-Западного государственного университета. Серия: Техника и технологии*. - 2013. - № 3. - С. 033-036.
5. S. Baturkin Electromagnetic properties of polyurethane template-based carbon foams in Ka-band / D. Bychanok, A. Plyushch, K. Piasotski, A. Paddubskaya, S. Voronovich, P. Kuzhir, S. Baturkin, A. Klochkov, E. Korovin, M. Letellier, S. Schaefer, A. Szczurek, V. Fierro and A. Celzard // *Physica Scripta*. – 90 - 094019 doi:10.1088/0031-8949/90/9/094019 – 2015.
6. Бочков И.А., Дьячков П.Н., Батуркин С.А. Усилитель высокочастотного излучения с холодным катодом на нанотрубках // Патент России на полезную модель RU 148285 U1 от 29.10.2014 (заявка № 2014128103/07; приоритет 10.07.2014).

### Список цитируемой литературы

1. Цэндин К.Д. Электронные явления в халькогенидных стеклообразных полупроводниках/ под ред. К.Д. Цэндина //СПб, Наука, - 1996 - с. 25-46.
2. Мотт Н., Дэвис Э. Электронные процессы в некристаллических веществах/ М. Мир. – 1982. - с. 33-34.
3. Костылев С.А. Электронное переключение в аморфных полупроводниках/ С.А. Костылев, В.А. Шкут.// Киев. - Наук. Думка. – 1978. - с. 56-59.
4. Сандомирский В.Б. Зарубеж. электрон./ В.Б. Сандомирский, А.А. Суханов. // 9, 68 – 1976. - с. 12-29.
5. Меден А. Шо М. Физика и применение аморфных полупроводников//М. Мир, - 1991.
6. Popescu M.A. Non-Crystalline Chalcogenides,/ Solid State Science and Technology Library, vol. 8// Dordrecht-Boston-London, Kluwer Academic Publishers, - 2000.
7. Yamada N, Ohno E., Nishiuchi K, Akahira N., Takao M. //J. Appl. Phys.// - 69 (5), - 2849 - 1991.
8. Wuttig M., Yamada N./ Nature Mater.// 6 – 824 -2007.
9. Welnic W., Wuttig M. / Materials Today// - 11 (6) - 20 - 2008.
10. Lencer D., Salinga V, Wuttig M./ Adv. Mater.// 23, 2030 (2011).
11. Lacaita L.A./ Sol. St. Electron.// 50, - 24 - 2006.
12. Redaelli A., Pirovano A., Benvenuti A., Lacaita L.A., //J. Appl. Phys.// 103, - 111 101 - 2008.
13. Tsendin K.D., Bogoslovskiy N.A. //J. Opt. Adv. Mat.// 11-12, - 1429 - 2011.
14. Raoux S., Welnic W., Ielmini D./ Chem. Rev.// 110 (1), - 240 - 2010.
15. Sekander S., Wright C.D. //J. Appl. Phys.// 95 (2), - 504 - 2004.
16. Burr G.W., Breitwisch M.J., Franceschini M., Garetto D., Gopalakrishnan K., Jackson B., Kurdi B., Lam C., Lastras L.A., Padilla A., Rajendran B., Raoux S., Shenoy R.S. //J. Vac. Sci. Technol.// B, 28 (2), - 223 - 2010.
17. Fons P., Kolobov A.V., Tominaga M., Andrikopoulos K.S., Yannopoulos S.N., Voyiatzis G.A., Uruga T./ Phys. Rev.// B. 82, - 155209 - 2010.
18. Matsunaga T., Fons P., Kolobov A.V., Tominaga J., Yamada N./ Appl. Phys. Lett.// 99, - 231907 - 2011.
19. Krbal M., Kolobov A.V., Fons P., Tominaga J., Elliott S.R., Hegedus J., Uruga J.// Phys. Rev. B,- 83, - 054 203 - 2011.
20. Sousa V./ Microelectron. Eng./ 88, - 807 - 2011.

21. Krebs D., Raoux S., Rettner C.T., Burr G.W., Shelby R.M., Salanga M./ *J.Appl. Phys.*// 106, - 054 308 - 2009.
22. Bruns G. et al./ *Appl. Phys. Lett.*// 95, - 043 108 - 2009.
23. Lai S. *IEDM Tech. Dig.*/ 10.1, - 255 - 2003.
24. Ha Y.H. et al./ *Symp. VLSI Techn. Dig. Techn. Pap.*// 12B-4, - 175 - 2003.
25. Pirovano A., Lacaita L.A., Benvenuti A., Pellizzer F., Hudgens E., Bez R./ *IEDM Tech. Dig.*, - 699 - 2003.
26. Kostylev S., Czubytyj W/ ed. by M.A. Popescu// In: *Physics and Applications of Disordered Materials - Bucharest*, - INOE, - 2002 - p. 305.
27. Cho E., Yon Y. and S. Han. J./ *Appl. Phys. Lett.* 99, - 2011.
28. Lacaita L.A. and Wouters D. J./ *Phys. Status Solidi - a* 205 – 2281 - 2008.
29. Kresse G. and Hafner J./ *Phys. Rev. - B* 47 – 558 - 1993.
30. Blochl P. E./ *Phys. Rev. - B* 50 – 17953 - 1994.
31. Heyd J., Scuseria G. E. and Ernzerhof M. J./ *Chem. Phys.* - 118 - 8207 – 2003.
32. <http://www.pwscf.org>.
33. Kojima R., Okabayashi S. et al./ *Jpn. J. Appl. Phys.* - 37 (4B), - 2098 - 1998.
34. Horii H., Yi J.H. et al./ *Symp. VLSI Techn., Dig Techn. Papers*, - paper 12B-5, - 177 - 2003.
35. Privitera S., Rimini E., Zonca R./ *Appl. Phys. Lett.* - 85 (15), - 3044 - 2004.
36. Lee T.-Y., Kim K.H.P. et al./ *Appl. Phys. Lett.* - 94, - 243 103 - 2009.
37. Lee T.-Y., Yim S.-S. et al./ *Appl. Phys. Lett.* - 89, - 163 503 - 2006.
38. Rivera-Rodriguez C., Prokhorov E., Kovalenko Yu., Morales-Sanchez E., Gonzalez-Hernandez J./ *Appl. Surf. Sci.*, - 247, - 545 - 2005.
39. Kim S.M., Shin M.J., Choi D.J., Lee K.N., Hong S.K., Park Y.J./ *Thin Sol. Films*, - 469–470, - 322 - 2004.
40. Horii H., Yi J.H. et al./ in *Proceedings of the 2003 Symposium on VLSI Technology - IEEE, Piscataway*, - 177 - 2003.
41. Privitera S., Rimini E. and Zonca R./ *Appl. Phys. Lett.* - 85 – 3044 -(2004
42. Kim Y., Jang H., Jeong K. et al./ *Appl. Phys. Lett.* - 92 - 061910 - 2008.
43. Shelby R.M., Raoux S./ *J. Appl. Phys.* - 105, - 104902 - 2009.
44. Jeong T.H., Seo H. et al/ *Jpn. J. Appl. Phys.* - 40, - 1609 - 2001.
45. Jeong M., Kim K.H., Choi S.M., Lee H.L./ *Jpn. J. Appl. Phys.* - 48, - 045503 - 2009.
46. Borisenko K.B., Chen Y., Song S., and Cockayne D.J.H. /*Chem. Mater.* - 21, - 5244 – 2009.
47. Sun Z., Zhou J., and Ahuja R./*Phys. Rev. Lett.* - 96, - 055507 - 2006.

48. Eom J.-H., Yoon Y.-J. et al./ *Ihm, Phys. Rev. - B* 73, - 214202 - 2006.
49. Akola J. and Jones R.O./ *Phys. Rev. - B* 76, - 235201 - 2007.
50. Caravati S., Bernasconi M., Kuhne T.D., Krack M., and Parrinello M./ *Appl. Phys. Lett.* - 91, - 171906 - 2007.
51. Hegedus J. and Elliott S.R./ *Nat. Mater.* - 7, - 399 - 2008.
52. Akola J., Jones R.O. et al./ *Phys. Rev. - B* 80, - 020201(R) - 2009.
53. Sun Z., Zhou J., Blomqvist A., Johansson B., and Ahuja R./ *Phys. Rev. Lett.* - 102, - 075504 - 2009.
54. Cho E., Im J. et al./ *Phys.: Condens. Matter.* - 22, - 205504 - 2010.
55. Im J., Cho E., Kim D., Horii H., Ihm J., and Han S./ *Phys. Rev. - B* 81, - 245211 - 2010.
56. Huang B. and Robertson J./ *Phys. Rev. - B* 81, - 081204(R) - 2010.
57. Sun Z., Zhou J., Shin H., Blomqvist A. Ahuja R./ *Appl. Phys. Lett.* - 93, - 241908 - 2008.
58. Kim S.J., Choi J.H., et al./ *J. Appl. Phys.* - 107, - 103522 - 2010.
59. Kresse G. and Hafner J. /*Phys. Rev. - B* 47, - 558 - 1993.
60. Blochl P.E. / *Phys. Rev. - B* 50, - 17953 - 1994.
61. Perdew J.P., Burke K., and Ernzerhof M./ *Phys. Rev. Lett.* - 77, - 3865 - 1996.
62. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 66th ed./ edited by R. C. Weast// CRC Press,- Boca Raton, - 1986.
63. Kim K., Park J.-C. et al./ *Appl. Phys. Lett.* - 89, - 243520 - 2006.
64. Lee B.S., Abelson J.R., Bishop S.G., Kang D.-H., Cheong B. and Kim J.-B. /*J. Appl. Phys.* - 97, - 093509 - 2005.
65. Caravati S., Bernasconi M., Kuhne T.D., Krack M., and Parrinello M./ *J. Phys.: Condens. Matter* . - 21, - 255501 - 2009.
66. Dong J., Sankey O.F., Deb S.K., Wolf G. McMillan P.F./ *Phys. Rev. - B* 61, - 11979 - 2000.
67. Mitra M., Jung Y., Gianola D.S. Agarwal R./ *Appl. Phys. Lett.* - 96, - 222111 - 2010.
68. Ielmini D. Zhang Y./ *J. Appl. Phys.* - 102, - 054517 - 2007.
69. Kim Y., Hwang U. et al./ *Appl. Phys. Lett.* - 90, - 021908 - 2007.
70. Street R. A. States in the Gap in Glassy Semiconductors / R. A. Street, N. F. Mott // *Phys. Rev. Lett.* - 1975. - Vol. 35, no. 19. - Pp. 1293-1296.
71. К теории многофононного захвата электрона на глубокий центр / В. Н. Абакумов, И. А. Меркулов, В. И. Перель, И. Н. Яссиевич // *ЖЭТФ.* - 1985. - Т. 89. - С. 1472-1486.

72. Карпус, В. Термоионизация глубоких центров в полупроводниках в электрическом поле / В. Карпус, В. И. Перель // Письма в ЖЭТФ. – 1985. – Т. 42. – С. 403-405.
73. Карпус, В. Многофононная ионизация глубоких центров в полупроводниках в электрическом поле / В. Карпус, В. И. Перель // ЖЭТФ. – 1986. – Т. 91. – С. 2319-2331.
74. Влияние заряда глубокого центра на многофононные процессы термоионизации и захвата электронов / В. Н. Абакумов, В. Карпус, В. И. Перель, И. Н. Яснеевич // ФТП. – 1988. – Т. 22. – С. 262-267.
75. Термополевая ионизация примесей многомодовое рассмотрение / В. Н. Абакумов, В. Карпус, В. И. Перель, И. Н. Яснеевич // ФТТ. – 1988. – Т. 30, вып. 8. – С. 2498-2504.
76. Абакумов В. Н. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках / В. Н. Абакумов, В. И. Перель, И. Н. Яснеевич. – СПб.: изд. ПИЯФ, 1997.
77. Ганичев С. Д. Ионизация глубоких примесных центров дальним инфракрасным излучением / С. Д. Ганичев, И. Н. Яснеевич, В. Преттл // ФТТ. – 1997. – Т. 39, вып. 11. – С. 1905-1932.
78. Ландау Л. Д. Курс теоретической физики: Учеб. пособ. В 10 т. Т. III. Квантовая механика (нерелятивистская теория) / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – 6-е изд., испр. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004. – 800 с. – ISBN 5-9221-0530-2.
79. Богословский Н. А. Нелинейность вольт-амперных характеристик халькогенидных стеклообразных полупроводников, обусловленная многофононной туннельной ионизацией U-минус центров / Н. А. Богословский, К. Д. Цэндин // Физика и техника полупроводников. – 2009. – Т. 43, вып. 10. – С. 1378-1382.
80. Максимов К.О. Идентификация параметров плёночных элементов на основе резистивно-ёмкостной среды / А.А. Потапов, П.А. Ушаков. // Нелинейный мир, № 12, 2011.-С. 773 -778.