

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

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Тверь - 2015

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Рязанский государственный радиотехнический университет» и Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Тверской государственный университет»

Научный руководитель: Кандидат технических наук, доцент
Клочков Анатолий Яковлевич

Официальные оппоненты: **Максименко Сергей Афанасьевич**, доктор физико-математических наук, профессор, Научно-исследовательское учреждение «Институт ядерных проблем» Белорусского государственного университета, директор

Афанасьева Людмила Евгеньевна, кандидат физико-математических наук, доцент, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный технический университет», доцент.

Ведущая организация: ЗАО «Международная корпорация космической связи «КОСС»

Защита состоится « 18 » декабря 2015 г. в 15 ч. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.263.09 при Тверском государственном университете по адресу: 170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ТвГУ по адресу: 170000, г. Тверь, ул. Володарского, 44а и в сети Интернет на сайте ТвГУ <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан « _____ »... . 2015 г.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 212.263.09

Барabanова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы. Халькогенидные стеклообразные полупроводники (ХСП), интенсивное изучение которых началось в середине 50х годов 20 века после открытия Б.Т.Коломийцем 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:

- выявить основные токовые характеристики и установить механизмы функционирования стеклообразных халькогенидных полупроводников, легированных азотом и бором;
- разработать математическую модель физических процессов фазового перехода в неупорядоченных полупроводниках структуры GST-225;
- разработать модель массива ЯЭФП с учетом неоднородности свойств ХСП состава GST-225;
- разработать оптимизированные алгоритмы анализа, синтеза и параметрической идентификации ЭЯФП;
- 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 ЭЯФП различных конструктивных вариантов использовались генетические алгоритмы, при этом для их оптимизации использовался в частности метод Катхилла-Макки.

Научная новизна. В диссертационной работе впервые:

- детально исследовано влияние легирования ХСП состава GST-225 бором и азотом на изменение проводимости при изменении фазового состояния;
- разработана математическая модель физических процессов в полупроводниковых структурах состава GST-225 и в частности термостимулированной туннельной ионизации U-минус центров;
- проведено моделирование работы основных элементов устройства памяти, образующих, с учетом неоднородности по площади свойств ХСП, неоднородную диссипативную среду;
- 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. Установлены 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 вероятно 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 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 «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), опубликован доклад на международной конференции FM&NT 2014, проходившей в институте твердотельной физики Латвийского университета.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 5 работ в журналах, рекомендуемых ВАК РФ для опубликования основных научных результатов диссертаций, 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 страницу, включая 48 рисунков и 12 таблиц.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении дается общая характеристика работы, сформулированы цели, задачи, основные защищаемые положения работы, обоснована актуальность исследования, новизна полученных результатов, научная и практическая значимость работы.

В первой главе сделан обзор литературы по теме исследования, введены основные необходимые для дальнейшего изложения понятия, рассмотрена теория и изложены основные сведения по исследованию параметров ХСП. Рассмотрены подходы, предложенные для описания транспортных свойств слоев ХСП состава GST-225, поставлены задачи исследования.

Вторая глава посвящена исследованию принципов функционирования стеклообразных халькогенидных полупроводников, легированных азотом и бором.

В работах [1-3] исследованы свойства легированного $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Наиболее интересные результаты получены при легировании азотом. В работе [5] 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% азота уменьшает на 20% минимальную мощность записывающего импульса и увеличивает максимальное количество циклов перезаписи более чем на порядок. В работе [8] исследованы образцы $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с добавлением 7% азота. Измерено удельное сопротивление после отжига при различных значениях температуры и показано, что удельное сопротивление легированных образцов на порядок выше.

В разделе 2.1 приводятся основные подходы к моделированию структуры ХСП состава GST. При этом рассмотрены численные методы, основанные на проведении неэмпирических расчетов, основанных на теории функции плотности. Расчеты выполнены с помощью модернизированной версии программного пакета *Vienna Ab-Initio*. 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 $0,03 \text{ эВ}/\text{Å}$. Выявлено, что, что Ge-N связи являются более стабильными, чем связи Sb-N. Аналогичное наблюдается для O, O-примеси смещаются от первоначального положения и изменяются формы связи с соседними атомами Ge. Так же показано, что параметр объема решетки для нелегированного c-GST составляет $6,1 \text{ Å}$, что хорошо согласуется с экспериментальным значением равным $5,99 \text{ Å}$.

Чтобы исследовать, как влияют примеси на электронную структуру кристаллического c-GST, были рассчитаны плотности состояний (DOS) в суперячейке из 72 атомов с примесью по 4 стабильным точкам легирования (5% концентрации легирования). Из анализа пространственного

распределения волновых функций, состояния с-GST оказываются распределены по $2p$ и $5p$ орбиталам примеси Te. Известно, что с-GST ведет себя как полупроводник p -типа [12], что связано с образованием вакансий у Ge[6]. Таким образом, локализованные состояния вблизи границы валентной зоны Ni и OTe примеси будут играть как сильные центры рассеяния для p -типа проводимости в с-GST. Это согласуется с экспериментом и показывает, что удельное сопротивление с-GST возрастает при легировании [10]. В отличие от этого влияние SiGe примесей на проводимость с-GST будет относительно слабым

Было проведено моделирование аморфных структур, при этом были описаны основные характеристики: предпочтительные связи, характеристика геометрии связей, дополнительная кластеризация, координационные числа, функция распределения углов, кольцевые структуры и углы связи.

В результате было показано, что N-легирование до 26 % не влияет на длину связей Ge-Te. Поэтому влияние на свойства материала незначительные и дальнейшее увеличение концентрации легирующей примеси не целесообразно. Координационные числа для GST приведены в табл. 1. При подсчете Ge, Sb, Te и соседних атомов используется радиус обрезания 3,2 Å. 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.

Таблица 1 Структурные свойства GST. Результаты для с-GST и а-GST.

	Ge (Ge-Ge)	Sb (Sb-Sb)	Te (Te-Te)	Четыре кратно 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

При моделировании кристаллизации аморфных GST-225 для уменьшения вычислительных затрат, использована решетка из 72 атомов, включая одну SiGe, N_i, O_i из примесей в элементарную ячейку. В итоге, были сделаны выводы о легировании не менее 5 %. Это обусловлено тем, что при более низкой концентрации легирующей примеси (от 1,4 % до 5%) не

оказывается влияние на параметры кристаллизации. При концентрациях близких к 5 % 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

В разделе 2.2 приведен расчет электрофизических характеристик многослойных наноразмерных пленок и покрытий. Было отмечено, что 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 (Тамма, Шокли, уровни обусловленные наличием адсорбированных атомов), влиянием сильного электрического поля и переносом зарядов. Для каждого слоя, многослойных наноразмерных пленок в качестве соотношения для электропроводности σ_m массивного материала можно использовать выражение, следующее из электронной теории металлов:

$$\sigma_m = \frac{e^2 n \lambda_m}{2m\nu}, \quad (1)$$

где n – концентрация электронов, m – их масса, ν – скорость, λ_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 λ_m – статистически средняя величина, выражая λ_m с учётом распределения электронов по скоростям, учитывая влияние электрического и магнитного полей на распределение электронов по скоростям, для $d/\lambda_m \ll 1$:

$$\frac{\sigma}{\sigma_m} = \frac{4\lambda_m}{3d \ln \frac{\lambda_m}{d}}, \quad (2)$$

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

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

Для электропроводности плёнки при наличии термоэмиссии островков получено следующее выражение:

$$\sigma = \frac{VeTd}{k} \exp \left(- \frac{\varphi - \frac{\gamma e^2}{\epsilon \epsilon_0 d}}{kT} \right) \quad (4)$$

В этом выражении V – константа, характерная для данной плёнки, φ – работа выхода материала плёнки, d – расстояние между островками, γ – функция размера островков и расстояния между ними, $\gamma e^2 / \epsilon \epsilon_0 d$ – изменение работы выхода, обусловленное поляризационными силами.

В третьей главе разработаны математические модели физических процессов в неупорядоченных полупроводниках структуры GST -225 и модели массива ЯЭФП.

В разделе 3.1 Произведено описание нелинейности ВАХ и эффектов переключения, а так же проведено моделирование свойств проводимости ХСП с учетом термостимулированной туннельной ионизации U -минус центров. Существование значительной концентрации U -минус центров (порядка 10^{18} 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. Рассмотрены U -минус центры в модели Хуанга и Рис, согласно которой адиабатические термы различных состояний центров представляют собой одинаковые сдвинутые параболы. При этом обозначим состояния U -минус центров D^+ - для положительного заряда, D^- для отрицательного заряда, D^0 - для нейтрального состояния. В модели Хуанга и Рис энергия связи электрона на центре описывается в линейном приближении [9]

$$\varepsilon_b(x) = \varepsilon_0 - vx \quad (5)$$

где ε_0 - энергия связи при равновесной конфигурации решетки без электрона, а v - некоторая константа.

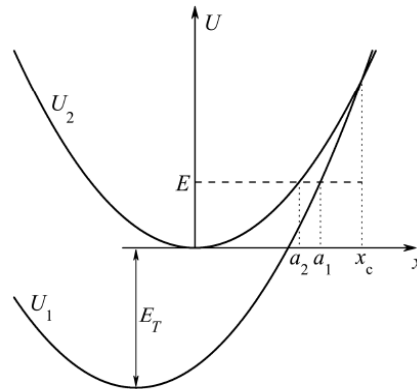


Рис. 1 Туннельная ионизация U -минус центра

В простейшем приближении адиабатический термионизованного центра D^+ вблизи точки равновесия задается выражением

$$U_2(x) = \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 \quad (6)$$

В этом выражении энергия и координата отсчитываются от равновесного уровня, M - масса ядра, ω - частота колебаний. Тогда адиабатический терм D^0 центра можно представить в виде суммы энергии ионизованного центра U_2 и энергии электрона на центре $-\varepsilon_b$.

$$U_1(x) = \frac{1}{2} M \omega^2 x^2 - \varepsilon_0 + vx \quad (7)$$

Вероятность туннелирования с некоторого уровня энергии E можно рассчитать, используя метод комплексных классических траекторий Ландау [10].

$$P(E) \propto \exp\left(\frac{2\sqrt{2M}}{\hbar} \left(\int_{a_1}^{x_c} \sqrt{U_1(x) - E} dx - \int_{a_2}^{x_c} \sqrt{U_2(x) - E} dx \right)\right) \quad (8)$$

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 $E_T + E$

$$e_n \propto \int \exp\left(-\frac{E_T + E}{kT}\right) P(E) dE, \quad (9)$$

где

$$P(E) \propto \exp\left(\frac{2}{\hbar\omega} \left(\sqrt{E_1} \sqrt{E_2 - E} + (E + E_T) \ln\left(\frac{\sqrt{E + E_T}}{\sqrt{E_1} + \sqrt{E_2 + E}}\right) - \sqrt{E_2} \sqrt{E_2 - E} + E \ln\left(\frac{\sqrt{E}}{\sqrt{E_2} + \sqrt{E_2 + E}}\right) \right)\right) \quad (10)$$

Наиболее вероятная энергия туннелирования может быть определена из условия

$$\tau_2(E_m) = \tau_1(E_m) + \frac{\hbar}{2kT^*} \quad (11)$$

где T^* - эффективная температура электронов. Вероятность ионизации центра связана с сечением захвата e_n соотношением детального равновесия [11]

$$e_n = \frac{1}{g} N_C \sigma_n(v)^* \exp\left(-\frac{E_T}{kT}\right) \quad (12)$$

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. Получим выражение для сечения захвата

$$\sigma_n = \frac{1}{16\pi^2} \frac{\hbar\omega}{kT} \frac{\hbar^2}{mkT} \exp\left(\frac{E_2}{kT}\right) \quad (13)$$

где E_2 - энергия активации захвата. Проводимость пленки ХСП может быть вычислена посредством выражения вторичных вероятностей ионизации центров, с учетом того, что U -минус центры преимущественно находятся в заряженных состояниях (D^+ , D^-). Выражение для концентрации электронов в зависимости от электрического поля и температуры

$$n(T, F) = \frac{1}{\sigma} N_C \exp\left(-\frac{E_{T1} + E_{T2}}{2kT} + \frac{\omega_1 + \omega_2}{2}\right) \quad (14)$$

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. Для расчета ВАХ ячейки памяти нужно отдельно учесть, что ячейка состоит из пленки ХСП и нижнего электрода, который также называют нагревателем. Вольтамперная характеристика ячейки памяти описывается следующим выражением [12]

$$I = \frac{qn(F,T)\mu}{qn(F,T)\mu + \frac{L}{S}} V \quad (15)$$

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

В разделах 3.2 - 3.6 разработаны методики и программы анализа синтеза массива энергонезависимой ячейки фазовой памяти на основе ХСП состава GST-225. Было проведено моделирование работы 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, использована модель среды в виде пленочной резистивно-емкостной среды с распределенными параметрами типа R-CG-NR. Были проведены исследования модели элемента с фрактальным импедансом (рис. 2).

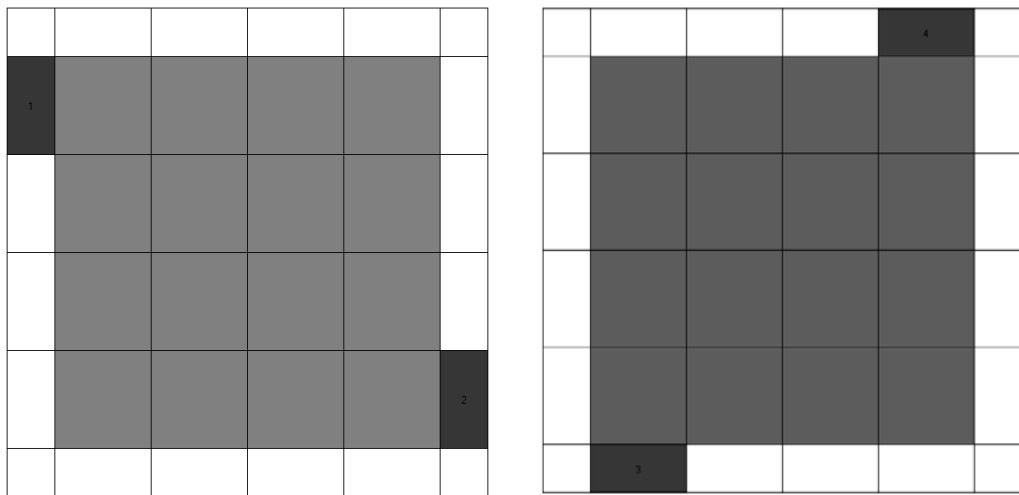


Рис. 2 Топологии верхнего и нижнего слоев ЭЯФП ЭРП тестовой модели

На рисунке 3 показана схема работы программы, включающая формирование и вычисление матрицы проводимости двумерного ЭЯФП и вычисление передаточной функции устройства.

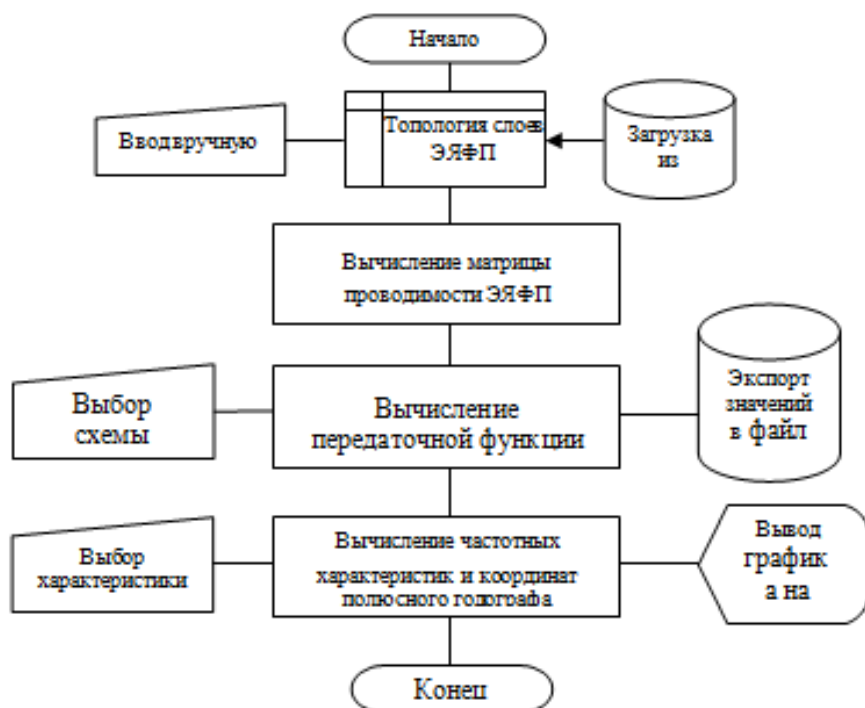


Рис. 3 Схема работы программы анализа ЭЯФП

Разработанный метод параметрической идентификации ЯЭФП типа R-C-NR (рис. 4) позволяет определить характеристики и свойства ЯЭФП основываясь на начальном приближении.

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 ЭЯФП. Под тестовым подразумевается R-C-NR ЭЯФП прямоугольной формы, не имеющий геометрических неоднородностей, с контактными площадками к обоим резистивным слоям.

2) C рассчитывают приблизительно, измеряя емкость «конденсатора-свидетеля»;

3) r_p определяют из типовых значений потерь для используемого диэлектрического материала;

4) L – априори известная величина (либо ее можно измерить непосредственно по топологии образца ЭЯФП);

5) G и r_k – задают случайным образом из диапазона возможных значений.

Доказано, что программа анализа двумерных ЭЯФП 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.

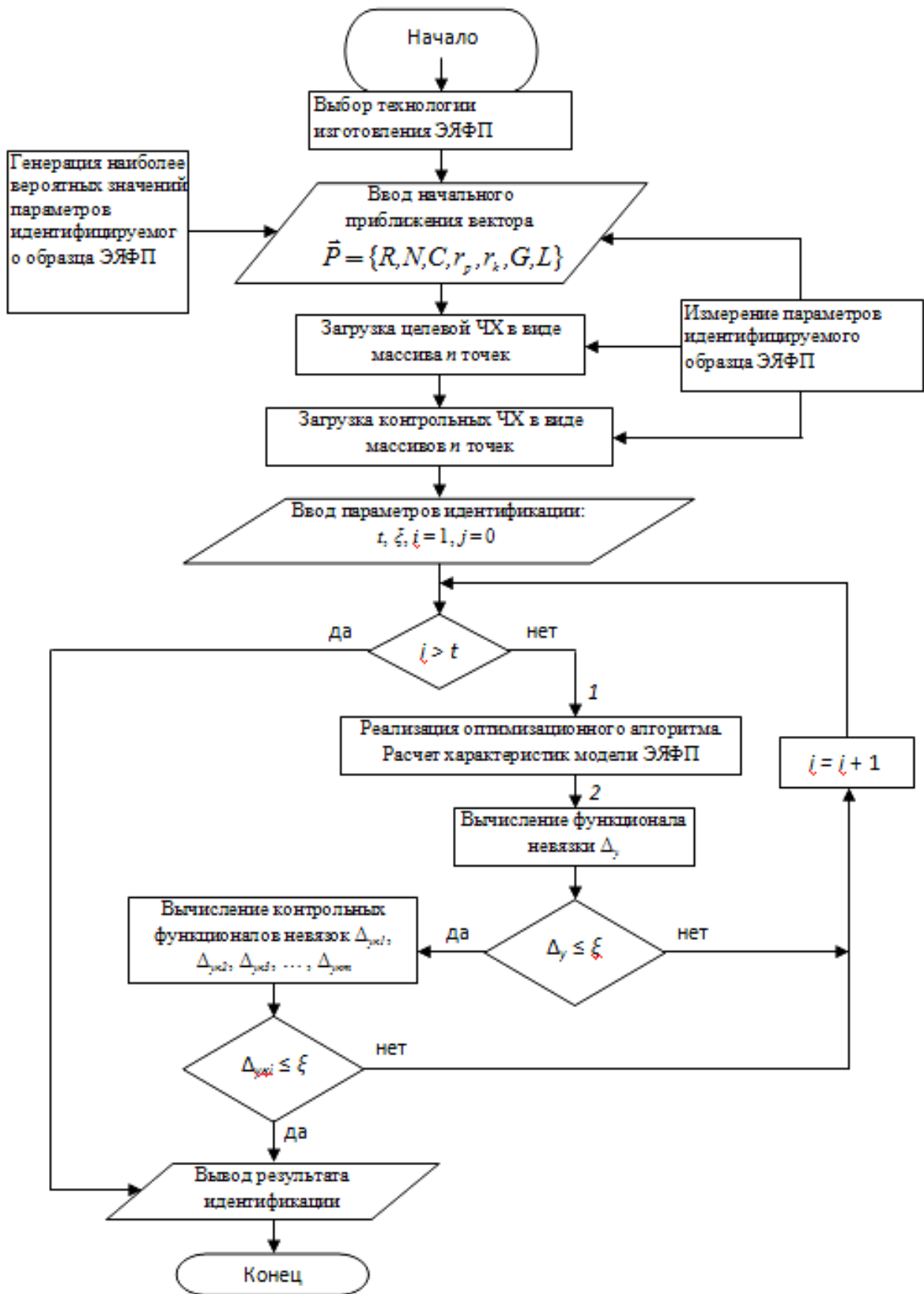


Рис. 4 Блок-схема процесса параметрической идентификации ЭЯФП

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.

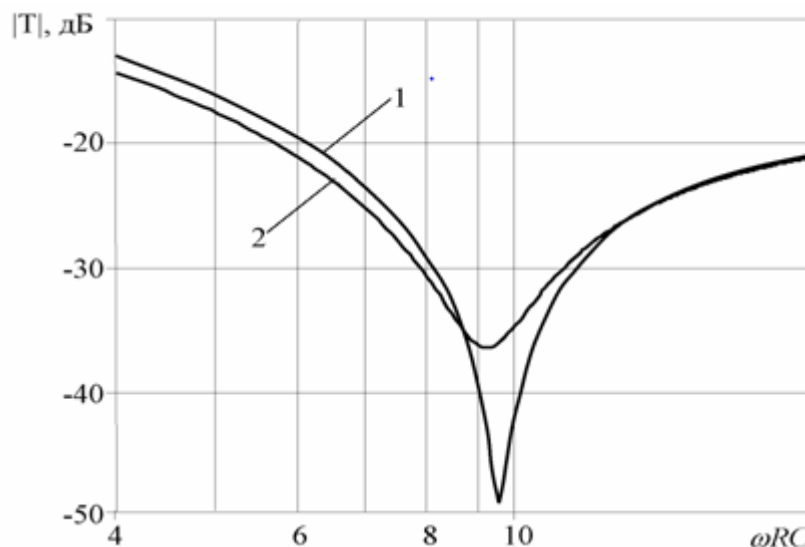


Рис. 5 АЧХ коэффициентов передачи двумерного ЭЯФПЭРП: 1 – программа анализа ЭЯФП; 2 – программа схемотехнического моделирования Spice-модели

В четвертой главе проведены экспериментальные исследования образцов нелегированных и легированных неупорядоченных полупроводников состава GST-225. Для создания образца ЯЭФП был разработан макет установки по синтезу ХСП и легированию. В основе установки использовалась вакуумная установка УВН-2М-2. Для внесения легирующей примеси использовалась установка магнетронного напыления УНИП – 900. Само напыление на мишень происходило в среде аргона. В ходе испытаний были исследованы образцы ХСП нелегированные, легированные азотом и бором (рис. 6).

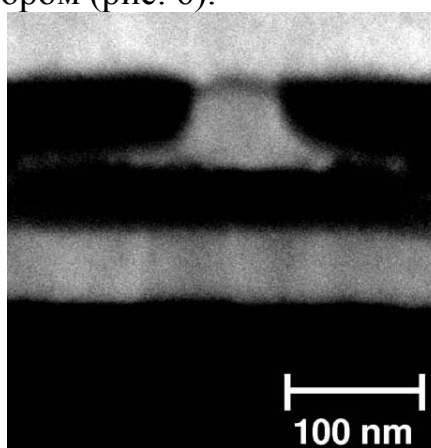


Рис. 6 Снимок ячейки памяти полученный на электронном микроскопе.

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

Нелегированный образец получен в стехиометрическом составе. В легированном азотом образце достигнута необходимая концентрация не менее 5 %, при этом образец выдержал 10^{11} циклов перезаписи. Образец, легированный бором, в своем составе имеет так же не менее 5 % атомов бора, и в результате испытаний образец выдержал 10^7 циклов перезаписи. Оба легированных образца превзошли нелегированный на несколько порядков.

Для проверки адекватности результатов работы программы анализа был спроектирован экспериментальный ЭЯФП со структурой слоев вида ЭЯФП 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 7.

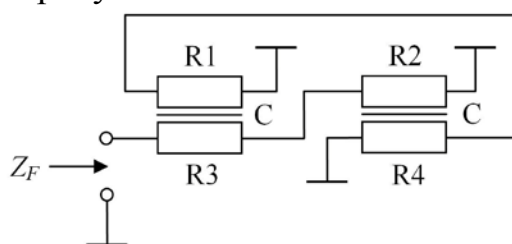


Рис. 7. Схема замещения синтезированного ЭЯФП

В схеме используются два одинаковых идеализированных ЭЯФП 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 $\theta = \sqrt{j\omega\omega R(1+N)}$ показан на рисунке 8.

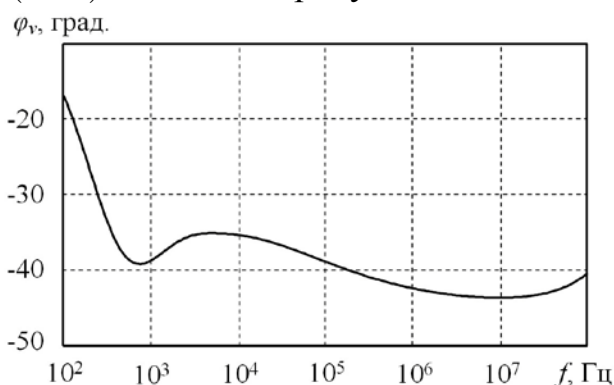


Рис. 8. ФЧХ входного импеданса Z_F синтезированного ЭЯФП

Статистические данные результатов измерения технических параметров экспериментальных ЭЯФП, контрольных резисторов и конденсаторов, которые можно непосредственно измерить с помощью измерителей сопротивления и емкости, приведены на рис. 9. Статистическая выборка состояла из 17 образцов, изготовленных в ходе выполнения работы.

Графики ФЧХ входного импеданса ЭЯФП экспериментальных образцов представлены на рис. 9.

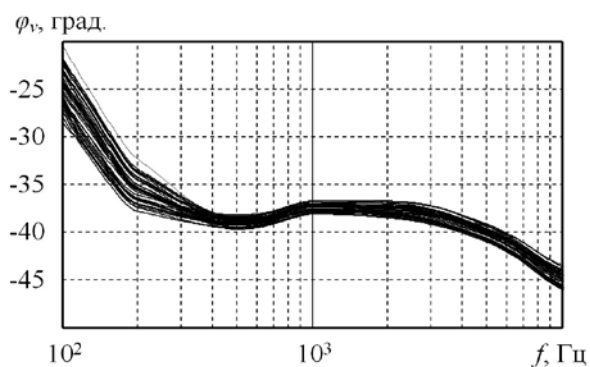


Рис. 9 ФЧХ входного импеданса ЭЯФП экспериментальных образцов

Несмотря на имеющийся разброс кривых, связанный с разбросом номиналов слоев и коэффициентов N , видно, что до частот порядка 5×10^3 Гц характер кривых таков же, как и для рассчитанной математической модели. Это примерно в два раза сокращает диапазон рабочих частот постоянства фазы по сравнению с заданным диапазоном.

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 ЭЯФП полученных экспериментальным путем.

Основные полученные результаты работы:

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.

Список публикаций по теме диссертации:

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК.

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

В других изданиях:

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. Lacaíta, L.A. Phase change memories: State-of-art, challenges and perspectives / A. L. Lacaíta // Sol. St. Electron. – 2006. – v.50. - № 1. – p. 24.
3. Redaelli, A. Threshold switching and phase transition numerical models for phase change memory simulations / A. Redaelli, A. Pirovano, A. Benvenuti, L.A. Lacaíta //J. Appl. Phys. – 2008. – v.103. – p. 111 101.
4. Burr, G.W. Phase change memory technology / G.W. Burr, M.J. Breitwisch, M. Franceschini, D. Garetto, K. Gopalakrishnan, B. Jackson, B. Kurdi, C. Lam, L.A. Lastras, A. Padilla, B. Rajendran, S. Raoux, R.S. Shenoy //J. Vac. Sci. Technol. B. – 2010. – v. 28 (2). – p. 223.
5. Fons, P. Phase transition in crystalline GeTe: Pitfalls of averaging effects / P. Fons, A.V. Kolobov, M. Krbal, M. Tominaga, K.S. Andrikopoulos, S.N. Yannopoulos, G.A. Voyiatzis, T. Uruga // Phys. Rev B. – 2010 – v.82. – p.155209.
6. Matsunaga, T. The order-disorder transition in GeTe: Views from different length-scales / T. Matsunaga, P. Fons, A.V. Kolobov, J. Tominaga, N. Yamada // Appl. Phys. Lett. – 2011. – v. 99. – P.231907.
7. Lee, T.-Y. Separate domain formation in Ge₂Sb₂Te₅-SiO_x mixed layer / T.-Y. Lee, S.-S. Yim et al.// Appl. Phys. Lett. – 2006. – v. 89. – p.163 503.
8. Rivera-Rodriguez, C. Study of laser crystallization and recording properties of oxygen doped Ge: Sb: Te films / C. Rivera-Rodriguez, E. Prokhorov, Yu. Kovalenko, E. Morales-Sanchez, J. Gonzalez-Hernandez // Appl. Surf. Sci. – 2005. – v. 247. – p. 545.
9. Kim, S.M. Electrical properties and crystal structures of nitrogen-doped Ge₂Sb₂Te₅ thin film for phase change memory / S.M. Kim, M.J. Shin, D.J. Choi, K.N. Lee, S.K. Hong, Y.J. Park // Thin Sol. Films. - 2004. – v. 469–470. – p.322.
10. Street, R. A. States in the Gap in Glassy Semiconductors / R. A. Street, N. F. Mott // Phys. Rev. Lett. – 1975. – v. 35. - № 19. – P. 1293-1296.
11. Абакумов, В. Н. Термополевая ионизация примесей многомодовое рассмотрение / В. Н. Абакумов, В. Карпус, В. И. Перель, И. Н. Яссиевич // ФТТ. – 1988. – т. 30. - № 8. – С. 2498-2504.
12. Абакумов, В. Н. Безызлучательная рекомбинация в полупроводниках / В. Н. Абакумов, В. И. Перель, И. Н. Яссиевич – СПб.: ПИЯФ. – 1997.

Технический редактор А.В. Жильцов
Подписано в печать 15.10.2015. Формат 60 × 84 ¹/₁₆.
Усл. печ. л. 1,25. Тираж 100 экз. Заказ № 473.
Тверской государственный университет
Редакционно-издательское управление
Адрес: Россия, 170100, г. Тверь, ул. Желябова, 33.
Тел. РИУ: (4822) 35-60-63.