

УДК 546.22/.24

ОСОБЕННОСТИ ИЗМЕНЕНИЯ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПРИ ФАЗОВОМ ПЕРЕХОДЕ КРИСТАЛЛ–РАСПЛАВ В ОБЪЕМНОМ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

© 2024 г. П. И. Лазаренко^{1, *}

¹Национальный исследовательский университет “МИЭТ”, пл. Шокина, 1, Зеленоград, Москва, 124498 Россия

*e-mail: lpi@org.miet.ru

Поступила в редакцию 12.07.2024 г.

После доработки 06.09.2024 г.

Принята к публикации 06.09.2024 г.

В работе исследован фазовый переход кристалл–расплав в синтезированном поликристаллическом материале $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с пр. гр. $P3m1$ с использованием дифференциальной сканирующей калориметрии и термогравиметрии, а также стенда для измерения температурных зависимостей электрического сопротивления в диапазоне от комнатной температуры до 750°C . Установлены характерные температуры и энтальпия процесса плавления, процесс плавления данного материала классифицирован как фазовый переход типа полупроводник–полупроводник. Сделан вывод о сохранении преимущественно ковалентной составляющей межатомного взаимодействия при переходе кристаллического материала в расплав.

Ключевые слова: фазопеременные материалы, поликристаллический материал, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, фазовые переходы, плавление, электрические свойства

DOI: 10.31857/S0002337X24090045, EDN: LMHSRE

ВВЕДЕНИЕ

Создание искусственных нейронных сетей на основе аналоговой обработки информации и их применение в области глубокого машинного обучения продемонстрировало свою эффективность в самых различных областях – от автоматизированного управления автомобилем до распознавания речи, компьютерного зрения и игры в шахматы [1]. Однако высокая сложность вычислительных задач, выполняемых в процессе обучения, обуславливает исключительную требовательность подобных систем к энергоэффективности и быстродействию элементов вычислительных архитектур, в первую очередь элементов памяти.

Перспективным направлением развития аппаратной реализации электрических, оптических и электрооптических нейроморфных систем является разработка и создание многоуровневых элементов с переключае-

мыми (перестраиваемыми) свойствами на основе функциональных фазопеременных материалов (PCM – phase change material), способных реверсивно изменять свое фазовое состояние [2–4].

Одним из наиболее часто применяемых фазопеременных материалов является халькогенид $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, на основе которого продемонстрирована возможность реализации многоуровневой электрической фазовой памяти [5], прототипов перестраиваемых фотонных интегральных схем [6, 7] и оптических модуляторов [8], различных запоминающих электрооптических элементов [9, 10].

Выбор в качестве функционального материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ обусловлен быстрым изменением его оптических свойств за счет фазовых превращений между аморфным и кристаллическим состояниями (менее 30 нс [11]), энергонезависимым

поддержанием формируемых фазовых состояний [12], значительным контрастом оптических свойств [13], низким уровнем поглощения в аморфном состоянии в ближнем ИК-диапазоне [14], совместимостью со стандартными процессами микроэлектроники [15], возможностью осуществлять переключение фазового состояния в результате внешних воздействий различного типа (тепловое воздействие, излучение, электрическое поле). Однако, несмотря на значительные перспективы, создаваемые в настоящий момент, элементы и устройства для нейроморфных вычислительных систем на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ не полностью отвечают требованиям, предъявляемым к подобного вида устройствам, и могут быть значительно улучшены, в том числе за счет оптимизации операции перевода халькогенидного материала из кристаллического состояния в аморфное (операция RESET).

Принцип операции RESET в фазопеременных элементах основан на процессе плавления. Вначале функциональная область PCM нагревается выше температуры плавления ($\sim 630^\circ\text{C}$ [16]) в результате воздействия тока, лазера или локального нагрева материала, расположенного в контакте с PCM, а дальше быстро охлаждается до температуры ниже температуры кристаллизации ($\sim 170^\circ\text{C}$ [17]). При этом скорость охлаждения должна превышать $5^\circ\text{C}/\text{нс}$, в противном случае расплавленный материал снова закристаллизуется [2].

Высокие температуры и скорости нагрева/охлаждения, достигаемые во время операции RESET, могут приводить к возникновению термических напряжений, протеканию процессов термодиффузии и электропереноса [18], а также значительному окислению поверхности PCM с образованием оксида германия [19]. В результате в элементах могут образовываться пустоты и трещины [20], формироваться области с локальным отклонением от стехиометрического состава, происходить фазовая сегрегация материала [21]. Протекание данных процессов приводит к нарушению воспроизводимой смены фазового состояния функциональной области материала [22],

необратимому изменению свойств и ограничивает количество циклов записи-перезаписи элементов. Таким образом, операция RESET не только определяет максимальную величину энергопотребления разрабатываемых устройств, но и наиболее существенно влияет на стабильность и количество циклов работы элементов.

Первые сведения о системе Ge–Sb–Te относятся к 60-м годам прошлого века, когда были опубликованы работы Н.Х. Абрикосова с соавторами по фазовому равновесию [23, 24], уточненные и расширенные в работах [25, 26]. В дальнейшем был опубликован целый ряд статей, посвященных результатам исследований процесса плавления в одном из наиболее широко применяемых в настоящий момент фазопеременных материалов – $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Однако применение этих результатов для оптимизации операции RESET в электрических элементах памяти, в том числе за счет математического моделирования температурных профилей, значительно осложняется существенным разбросом данных, полученных для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, к примеру, по изменению удельного сопротивления во время процесса плавления [27–30], что может быть связано как с особенностями проведения измерений, так и с режимами формирования материала и структур на его основе. При этом отличия наблюдаются как по абсолютным значениям удельного сопротивления, так и по характеру изменения данных значений. Например, в работе [28] отмечается сохранение полупроводниковых свойств при фазовом переходе из кристалла в расплав, в то время как в работе [27] сообщается о возможности проявления в расплаве $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ металлических свойств. Понимание механизмов и определение параметров процесса плавления являются основополагающими для дальнейшего развития технологии PCM, поскольку открывают возможность направленной оптимизации операции RESET для повышения стабильности работы и сокращения энергопотребления устройств.

Цель данной работы – исследование процесса плавления объемного поликристаллического материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ для

определения особенностей изменения его электропроводности при переходе кристалл–расплав с применением разработанного аппаратно-программного комплекса для измерения электрического сопротивления материала во время нагрева, дифференциальной сканирующей калориметрии, гравиметрического, рентгенофазового и энергодисперсионного анализов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводился путем плавления основных компонентов материала в вакуумированных кварцевых ампулах с применением принудительной гомогенизации расплава. Вакуумирование ампул осуществлялось с использованием турбомолекулярного насоса, что в совокупности с дополнительным прогревом шихты и проведением запайки без остановки процесса откачки позволило достичь разряжения порядка 10^{-4} Па. Синтез выполнялся в резистивной вращающейся печи с многоэтапным нагревом до 950°C , что превышало температуру плавления самого тугоплавкого элемента шихты – германия. Принудительная гомогенизация расплава выполнялась за счет вращения печи в течение 8 ч. Охлаждение ампул проводилось в режиме выключенной печи. Для снятия механических напряжений и обеспечения релаксации структуры перед вскрытием ампул проводился дополнительный релаксационный отжиг сформированных поликристаллических слитков в муфельной печи при 500°C в течение 6 ч.

Исследование элементного состава и проверка однородности распределения элементов по объему синтезированных образцов осуществлялись путем снятия проб в контрольных точках слитков и исследования их состава с использованием оже-электронной спектроскопии (Physical Electronics PHI-670xi) и рентгеноспектрального микроанализа (Carl Zeiss NVision 40 с приставкой Inka). Для обработки данных и упрощения деконволюции оже-спектров использовались результаты, предварительно полученные для эталонных образцов (Ge, Te, Sb, Sb_2Te_3 и GeTe), что позволило провести разделение перекрывающихся сигналов от Te

и Sb и тем самым повысить точность определения состава. Идентификация структуры объемных материалов осуществлялась с помощью метода рентгенофазового анализа (Rigaku SmartLab).

Для определения параметров фазового перехода кристалл–расплав в халькогенидном полупроводнике $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, а также температурных зависимостей свойств материала были задействованы следующие методы: дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), термогравиметрический анализ (ТГА) и измерение температурных зависимостей электрического сопротивления.

Исследования ДСК и ТГА (NETZSCH STA 449 F1) для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ проводились в диапазоне от комнатной температуры до 640°C в потоке азота (20 мл/мин) и воздуха, что позволило провести оценку влияния атмосферы на исследуемый материал. Нагрев проводился со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Для измерения использовались корундовые тигли. Предварительно калориметр был откалиброван по пяти стандартным образцам (In, Cd, Pb, Zn, Sn).

Определение температурных зависимостей электрического сопротивления объемных халькогенидных материалов проводилось от комнатной температуры до 725°C с применением разработанного аппаратно-программного комплекса для измерения электрического сопротивления халькогенидных материалов во время нагрева в твердом и жидком состояниях, представленного на рис. 1 и подробно описанного в [31]. Измерения проводились с применением алундовых ячеек щелевого типа [32], изготовленных методом точного шликерного литья под давлением без дополнительной механической обработки, что обеспечило умеренный расход исследуемого материала, надежный электрический контакт с расплавом, постоянное межэлектродное расстояние и отсутствие химической реакции между материалами ячейки и исследуемым расплавом. Все термодпары, используемые для измерения и контроля температур, предварительно были откалиброваны с помощью калибратора Almatek АТС-320 и мультимет-

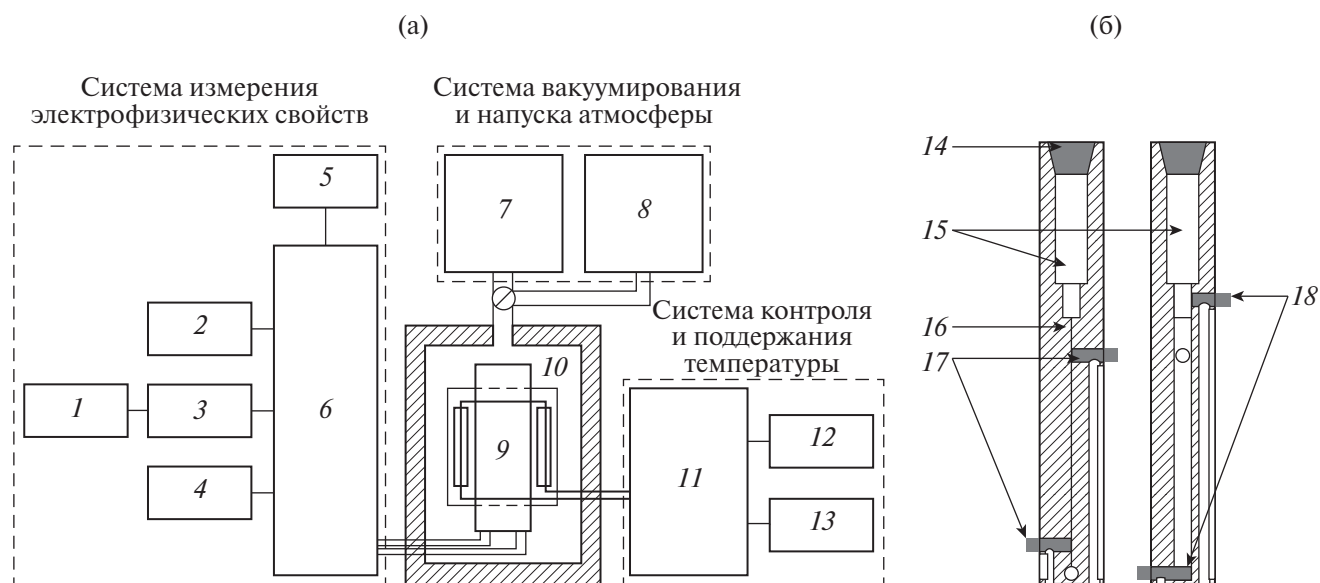


Рис. 1. Принципиальная схема АПК (а) и схематичное изображение измерительной ячейки (б) для исследования температурной зависимости электрического сопротивления полупроводниковых материалов в твердом и расплавленном состояниях: 1 – вольтметр, 2 – источник постоянного тока, 3 – мультиплексор, 4 – мультиметр, 5 – эталонный резистор, 6 – переключатель электрических контактов, 7 – вакуумный пост, 8 – система напуска, 9 – измерительная ячейка, 10 – резистивная нагревательная печь, 11 – вольтметр, 12 – автоматизированный контроллер, 13 – регулятор мощности, 14 – графитовая крышка, 15 – загрузочный контейнер, 16 – ячейка щелевого типа, 17 и 18 – графитовые контакты.

ра Keithley 2002, что позволило обеспечить погрешность измерения температуры на уровне не более $\pm 1^\circ\text{C}$.

В качестве электродов использовались предварительно обработанные стержни графита, заводимые в измерительную ячейку по специальным каналам и обеспечивающие подачу электрического тока и измерение падения напряжения. Электрическое сопротивление исследуемого материала измеряли с применением источника постоянного тока, подключенного к крайним измерительным электродам и формирующего электрический ток в цепи, а также вольтметра, обеспечивающего измерение величины падения напряжения на образце и на эталонном резисторе. Разрешение используемого вольтметра по напряжению составляло 0.1 мкВ.

Заполнение рабочей зоны ячейки материалом и надежность подведения графитовых контактов проверялись по величине электрического тока в измерительной цепи. Для защиты исследуемого материала от окисления проводилась откачка воздуха из камеры с применением вакуумного поста на основе форвакуумного насоса и последующее ее заполнение аргоном.

Калибровка аппаратно-программного комплекса и изготовленных ячеек была проведена по результатам измерений температурных зависимостей электрического сопротивления объемных поликристаллических Se и Te [31]. Проведенные испытания показали, что разброс температуры на противоположных концах измерительной ячейки не превышает 10°C во всем исследуемом диапазоне температур.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе была проведена характеристика элементного состава и структуры синтезированного материала. Исследования проб материала методом оже-электронной спектроскопии позволили определить, что элементный состав после зачистки поверхности ионами Ar^+ соответствует $\text{Ge}_{22.1}\text{Sb}_{21.2}\text{Te}_{56.7}$, что близко к $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Последовательное поэтапное травление и измерение оже-спектров подтвердили, что снятые пробы обладают равномерным профилем распределения элементов по глубине (рис. 2а). Равномерное распределение основных элементов материала по поверхности снятых проб было подтверждено кар-

тированием с применением метода энерго-дисперсионного микроанализа (рис. 2б–д).

Следует отметить, что в оже-спектрах, полученных с необработанной поверхности проб, дополнительно наблюдается интенсивный пик вблизи 273 эВ, характерный для углерода, а пики германия, сурьмы и теллура отличаются по форме и энергетическому положению от пиков, полученных после ионной зачистки поверхности проб и последующего травления. Это свидетельствует об обогащении приповерхностной области оксидами основных элементов и углеродными загрязнениями, которые могли возникнуть после вскрытия ампул и нахождения проб на воздухе. В связи с этим последующие операции транспортировки и хранения образцов проводились с применением эксикаторов.

Структуру $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ определяли методом рентгенофазового анализа. Рентгенограмма материала представлена на рис. 2е. Идентификация рефлексов выполнялась по положению их максимумов с использованием базы данных ICDD. В результате установлено, что материал обладает гексагональной структурой с пр. гр. $P3m1$, стабильной для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Исследования проб подтвердили однородность фазового и элементного состава по объему полученных слитков.

На следующем этапе работ были выполнены исследования поведения материала во

время нагрева. Синхронный термический анализ $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ позволил зафиксировать изменение теплового потока и массы образцов во время нагрева от комнатной температуры до 640°C (рис. 3). Результаты измерений, проводившихся в атмосферах воздуха (рис. 3а) и аргона (рис. 3б), продемонстрировали значительные отличия.

Применение материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в электрической памяти и различных устройствах фотоники предполагает многократное изменение его фазового состояния. Процессы окисления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ могут приводить к перераспределению химических элементов и оказывать существенное влияние на временную стабильность оптических и электрофизических параметров $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, что особенно критично может проявляться в случае эксплуатации и нагрева целого ряда элементов, спроектированных без специальных защитных покрытий, в атмосфере воздуха.

Исследования материала методами ДСК и ТГА, проведенные на воздухе, не выявили каких-либо изменений в диапазоне от комнатной температуры до 230°C . Однако нагрев выше 230°C привел к изменениям ДСК- и ТГА-кривых, которые можно разделить на несколько температурных диапазонов.

В первом диапазоне, от 230 до $\sim 485^\circ\text{C}$, наблюдается постепенное увеличение мас-

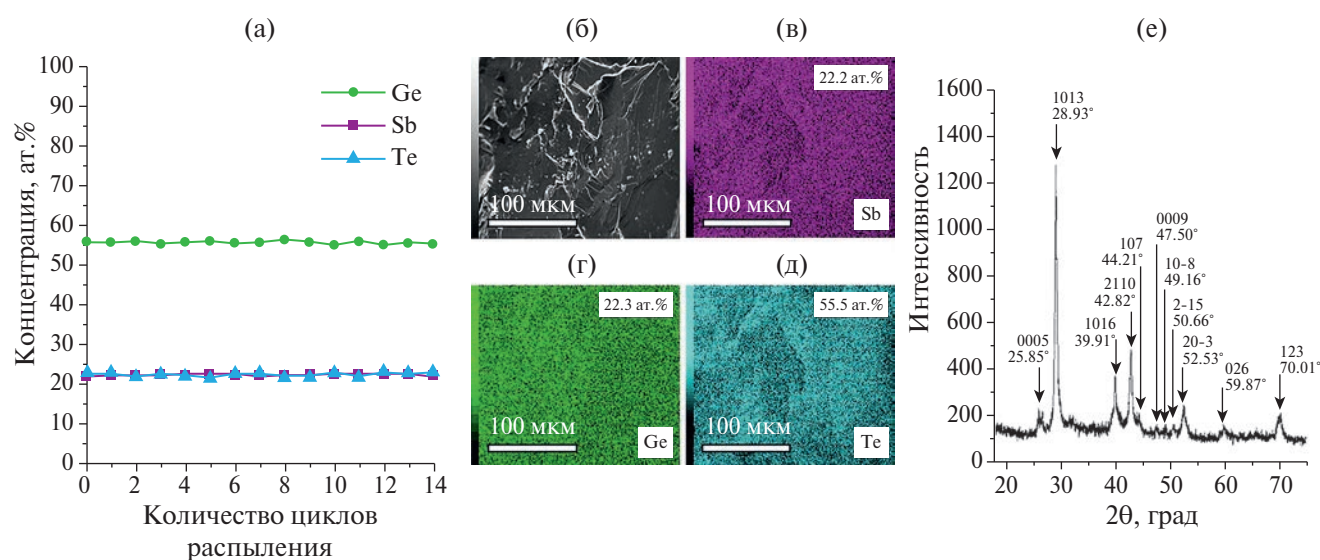


Рис. 2. Профили распределения элементов по глубине снятых проб (а), карты распределения элементов по поверхности скола слитка (б–д), рентгенограмма синтезированного материала (е).

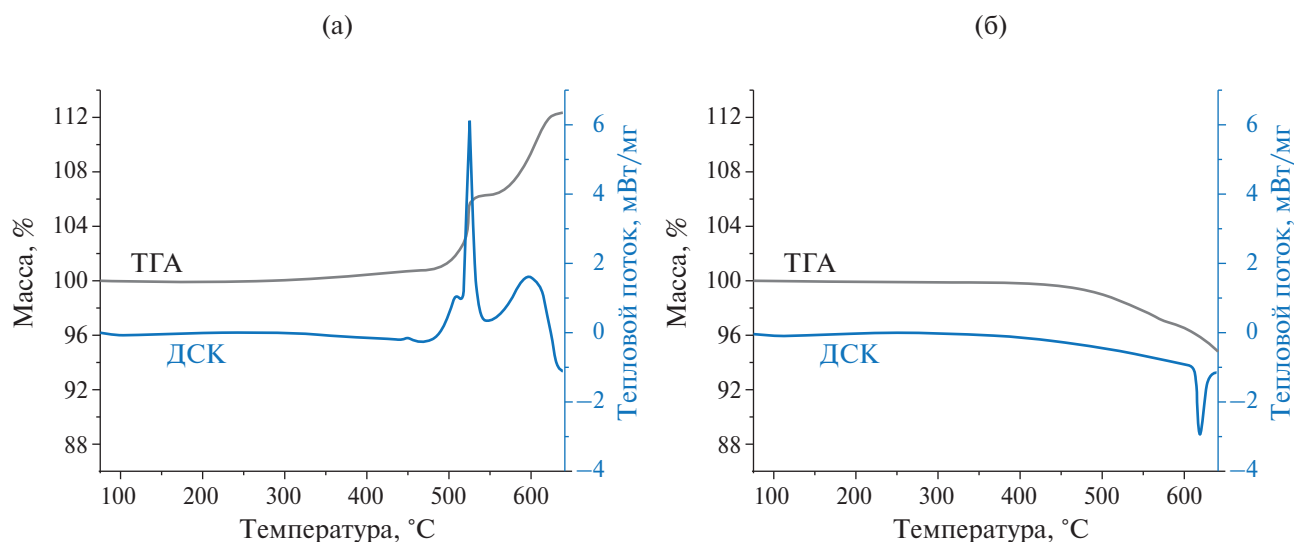


Рис. 3. ДСК- и ТГА-кривые, полученные при нагреве $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в потоке воздуха (а) и аргона (б).

сы образца приблизительно на 1% без существенного изменения теплового потока. Во втором диапазоне, от 485 до 535°C, скорость изменения массы образца значительно увеличивается. Общее увеличение массы образца в этом интервале составляет более 5%, а на ДСК-кривой наблюдается высокоинтенсивный экзотермический пик сложной формы. В третьем диапазоне, от 535 до 640°C, масса материала продолжает увеличиваться (приблизительно на 6% в интервале 115°C) и сопровождается появлением дополнительного широкого экзотермического пика на ДСК-кривой.

Наблюдаемые изменения могут быть обусловлены процессом окисления, приводящим к увеличению массы образца, перераспределению химических элементов и образованию новых фаз. В работах [33, 34] отмечается, что во время термообработки тонкопленочных образцов $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ на воздухе в первую очередь окисляются атомы германия. Это приводит к появлению не только дополнительной фазы оксида германия в приповерхностной области пленки, но и фазы измененного состава квазибинарного разреза $\text{GeTe}-\text{Sb}_2\text{Te}_3$ [19, 35], что объясняет появление целого набора экзотермических пиков на ДСК-кривой и отсутствие в исследуемом температурном диапазоне эндотермического пика, характерного для процесса плавления.

ТГА-кривые, полученные при нагреве материала в атмосфере аргона, не выявили увеличения массы образца. В диапазоне от комнатной температуры до 450°C изменений массы и теплового потока не зафиксировано, что свидетельствует о стабильности материала в данном температурном диапазоне в атмосфере инертного газа. Последующее увеличение температуры до 640°C приводит к монотонному уменьшению массы на 5%, что можно соотнести с протеканием процессов сублимации или испарения части материала. При этом на ДСК-кривой наблюдается только один ярко выраженный эндотермический пик, а какие-либо экзотермические пики отсутствуют.

Эндотермический пик с максимумом вблизи 619.5°C обусловлен плавлением $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Характерные температуры начала (613.2°C) и окончания (628.2°C) процесса плавления, определенные по эндотермическому пику (рис. 4), совпадают с результатами [36, 37]. По площади теплового эффекта было оценено, что энтальпия зафиксированного процесса плавления для синтезированного материала составляет 111.1 Дж/г (667.7 Дж/см³), что несколько отличается от публикуемых данных (например, 610–625 Дж/см³ [38]).

Сравнение результатов ДСК и ТГА, полученных при различных условиях, свидетельствует о значительном влиянии атмосферы

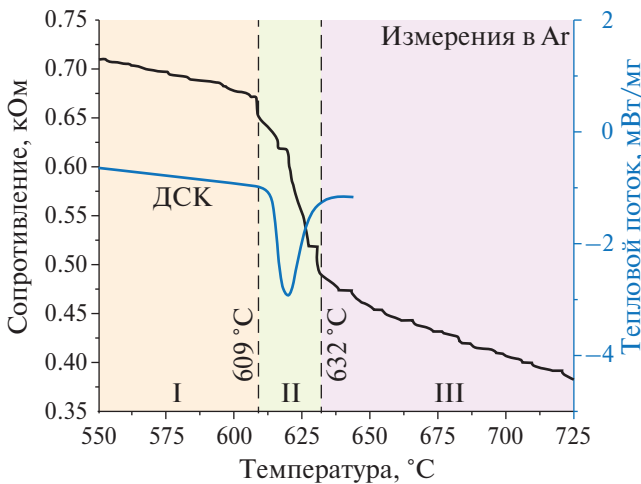


Рис. 4. Температурная зависимость электрического сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в сопоставлении с результатами ДСК-анализа (б).

на происходящие во время нагрева процессы, в том числе на процесс плавления. Фазовое разделение в материале, являющееся следствием окисления во время термообработки на воздухе, непосредственно влияет на его стабильность. В связи с этим последующие исследования проводились в инертной атмосфере, что обеспечивало исключение контакта исследуемого материала с воздушной средой.

На рис. 4 представлена температурная зависимость электрического сопротивления для $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в кристаллическом и расплавленном состояниях, сопоставленная с ДСК-кривой. На полученной экспериментальной кривой можно выделить три участка, обозначенных I, II, III.

В диапазоне от комнатной температуры до 609°C (I) происходит увеличение тока за счет монотонного снижения сопротивления, что типично для полупроводниковых материалов.

На участке II, соответствующем температурному диапазону от 609 до 632°C , наблюдается изменение угла наклона температурной зависимости сопротивления относительно диапазона I. Зафиксированное уменьшение сопротивления соотносится с диапазоном протекания процесса плавления материала на ДСК-кривой, а общий ход кривой согласуется с данными [28]. Уменьшение сопротивления на данном участке может быть

обусловлено постепенным увеличением доли материала в расплавленном состоянии, обладающего более высокой по сравнению с кристаллической фазой $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ электропроводностью.

Вблизи температуры 632°C наблюдается резкое уменьшение сопротивления, характеризующее начало участка III. Участок III на температурной зависимости, в границах от 632 до 720°C , характеризуется дальнейшим уменьшением сопротивления материала и увеличением электрического тока. Полученная зависимость сопротивления расплава может быть описана уравнением Аррениуса, что позволило оценить энергию активации электропроводности в жидкой фазе материала (0.190 эВ). Соотношение токов, протекающих через объем материала в твердой (при 609°C) и жидкой (при 632°C) фазах, $I_{\text{ТВ}}/I_{\text{Ж}}$, являющееся мерой изменения электропроводности при плавлении, составило 0.73 , что близко по модулю к значениям, полученным ранее для бинарных соединений Sb_2Te_3 и GeTe [39]. Поскольку электрическое сопротивление является структурно-чувствительной характеристикой, небольшая величина его изменения во время плавления свидетельствует о незначительных изменениях характера химических связей при плавлении. Тем не менее данное изменение должно учитываться при разработке стратегии переключения и выборе транзисторов, управляющих работой элементов.

По характеру изменения свойств при переходе из твердого состояния в жидкое все полупроводники условно можно разделить на две группы. Варианты изменения свойств полупроводника при переходе в расплавленное состояние представлены и подробно описаны в монографии А. Регеля и В. Глазова [39]. Для первой группы полупроводниковых материалов характерно изменение свойств по типу полупроводник–металл. В таких полупроводниках при плавлении наблюдается резкое увеличение электрического сопротивления, а температурный коэффициент сопротивления является нулевым или положительным. Для второй группы полупроводниковых материалов характерен

переход свойств типа полупроводник—полупроводник. В этом случае может наблюдаться как рост, так и падение электрического сопротивления при плавлении, а также отрицательный температурный коэффициент его изменения в расплавленном состоянии.

Полученные результаты позволяют отнести $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ко второй группе материалов, демонстрирующих плавление по типу полупроводник—полупроводник. Сохранение полупроводниковых свойств в расплавах зачастую объясняется сохранением преимущественно ковалентной химической связи между атомами [39]. Сохранение типа химической связи после плавления материала $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ дополнительно подтверждается результатами работы [40], в которой с помощью метода тонкой структуры спектров поглощения рентгеновского излучения (XAFS) была продемонстрирована близость структурных параметров соединения в аморфном и расплавленном состояниях. Таким образом, процесс плавления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ можно описать переходом полупроводник—полупроводник с сохранением преимущественно ковалентного типа химической связи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Процесс плавления поликристаллического $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ с пр. гр. $P\bar{3}m1$ характеризуется энтальпией 111.1 Дж/г (667.7 Дж/см³) и сопровождается изменением электрического сопротивления в температурном диапазоне от 609 до 632°C.

Существенное влияние на переход кристалл—расплав оказывает атмосфера. В случае нагрева на воздухе необратимые изменения в материале начинаются с температуры 230°C, что в результате приводит к появлению целого набора дополнительных экзотермических пиков на ДСК-кривых вблизи температуры плавления и свидетельствует о фазовом разделении материала. Фазовое разделение материала однозначно является негативным фактором, который будет оказывать влияние на стабильность материала и воспроизводимость операции RESET.

Общий вид температурной зависимости сопротивления $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ позволяет клас-

сифицировать процесс плавления данного материала как фазовый переход типа полупроводник—полупроводник, что в совокупности с небольшой величиной соотношения токов, протекающих через объем материала в твердой и жидкой фазах, свидетельствует о незначительных изменениях характера химических связей во время плавления и сохранении преимущественно ковалентной составляющей межатомного взаимодействия при переходе кристалл—расплав. Близость структурных параметров соединения $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ в аморфном и расплавленном состояниях и незначительное изменение характера связи могут способствовать реализации быстрых и воспроизводимых переключений между кристаллическим и аморфным состояниями во время операции RESET.

Полученные результаты должны учитываться при разработке конструкции и выборе схемотехнических решений при создании оптических, электрооптических и электрических устройств, реализуемых на основе $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Автор статьи благодарит С.А. Козюхина и А.А. Шерченкова за полезные обсуждения полученных экспериментальных результатов, а также сотрудников НИУ МИЭТ и ИОНХ РАН Е.П. Кириленко, А.В. Бабица, В.В. Веретенникова и И.С. Морозова за техническую помощь в проведении измерений.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 20-79-10322, <https://rscf.ru/project/20-79-10322/> (синтез, исследование состава, структуры и тепловых свойств $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) в научно-исследовательской лаборатории “Материалы и устройства активной фотоники” при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (FSMR-2022-0001, исследование электрофизических свойств).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Silver D., Huang A., Maddison C., Guez A.* Mastering the Game of Go with Deep Neural Networks and Tree Search // *Nature*. 2016. V. 529. P. 484–489.
<https://doi.org/10.1038/nature16961>
2. *Козюхин С.А., Лазаренко П.И., Попов А.И., Еременко И.Л.* Материалы фазовой памяти и их применение // *Успехи химии*. 2022. Т. 91. № 9. С. 1–38.
<https://doi.org/10.1070/RCR5033>
3. *Guo P., Sarangan A.M., Agha I.* A Review of Germanium-Antimony-Telluride Phase Change Materials for Non-Volatile Memories and Optical Modulators // *Appl. Sci.* 2019. V. 9. № 530. P. 1–26.
<https://doi.org/10.3390/app9030530>
4. *Lotnyk A., Behrens M., Rauschenbach B.* Phase Change Thin Films for Non-Volatile Memory Applications // *Nanoscale Adv.* 2019. V. 1. № 10. P. 3836–3857.
<https://doi.org/10.1039/C9NA00366E>
5. *Song Z., Cai D., Cheng Y., Wang L., Lv S., Xin T., Feng G.* 12-state Multi-Level Cell Storage Implemented in a 128 Mb Phase Change Memory Chip // *Nanoscale*. 2021. V. 13. № 9. P. 10455–10461.
<https://doi.org/10.1039/D1NR00100K>
6. *Lazarenko P., Kovalyuk V., An P., Prokhotsov A., Golikov A., Sherchenkov A., Kozyukhin S., Fradkin I., Chulkova G., Goltsman G.* Size Effect of the Ge₂Sb₂Te₅ Cell Atop The Silicon Nitride O-ring Resonator on the Attenuation Coefficient // *APL Mater.* 2021. V. 9. № 12. P. 1–8.
<https://doi.org/10.1063/5.0066387>
7. *Lazarenko P., Kovalyuk V., An P., Kozyukhin S., Takátse V., Golikov A., Glukhenkaya V., Vorobyov Y., Kulevoy T., Prokhotsov A., Sherchenkov A., Goltsman G.* Low Power Reconfigurable Multilevel Nanophotonic Devices Based on Sn-doped Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films // *Acta Mater.* 2022. V. 234. P. 117994.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.117994>
8. *Заботнов С.В., Кашкаров П.К., Колобов А.В., Козюхин С.А.* Структурные превращения и формирование микро- и наноструктур в тонких пленках халькогенидных стеклообразных полупроводников // *Российские нанотехнологии*. 2023. Т. 18. № 6. С. 723–736.
<https://doi.org/10.56304/S1992722323060158>
9. *Abdollahramezani S., Hemmatyar O., Taghinejad M., Taghinejad H., Krasnok A.E., Eftekhari A.A., Teichrib C., Deshmukh S., El-Sayed M.A., Pop E., Wuttig M., Alu A., Cai W., Adibi A.* Electrically Driven Reprogrammable Phase-Change Metasurface Reaching 80% Efficiency // *Nat. Commun.* 2022. V. 13. № 1. P. 1696.
<https://doi.org/10.1038/s41467-022-29374-6>
10. *Zhang Y., Fowler C., Liang J., Azhar B., Shalaginov M.Y., Deckoff-Jones S., An S., Chou J.B., Roberts C.M., Liberman V., Kang M., Ríos C., Richardson K.A., Rivero-Baleine C., Gu T., Zhang Z., Hu J.* Electrically Reconfigurable Non-Volatile Metasurface Using Low-Loss Optical Phase-Change Material // *Nat. Nanotechnol.* 2021. V. 16. № 6. P. 661–666.
<https://doi.org/10.1038/s41565-021-00881-9>
11. *Cheng H.Y., Carta F., Chien W., Lung H., Brightsky M.J.* 3D Cross-Point Phase-Change Memory for Storage-Class Memory // *J. Phys D.: Appl. Phys.* 2019. V. 52. № 47. P. 473002.
<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ab39a0>
12. *Ielmini D., Lacaíta A.L.* Phase Change Materials in Non-Volatile Storage // *Mater. Today*. 2011. V. 14. № 12. P. 600–607.
[https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(11\)70301-7](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(11)70301-7)
13. *Лазаренко П.И., Воробьев Ю.В., Федянина М.Е., Шерченков А.А., Козюхин С.А., Якубов А.О., Кукин А.В., Зыбина Ю.С., Сагунова И.В.* Особенности определения оптической ширины запрещенной зоны тонких пленок материалов фазовой памяти // *Перспективные материалы*. 2019. № 10. С. 14–25.
<https://www.doi.org/10.30791/1028-978X-2019-10-14-25>
14. *Burtsev A.A., Kiselev A.V., Ionin V.V., Eliseev N.N., Fedyanina M.E., Mikhalevsky V.A., Nevzorov A.A., Novodvorsky O.A., Lotin A.A.* Controlled Optical Contrast Caused by Reversible Laser-Induced Phase Transitions in GeTe and Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films in the Spectral Range from 500 to 20,000 nm // *J. Russ. Laser Res.* 2023. V. 44. № 6. P. 700–706.
<https://doi.org/10.1007/s10946-023-10180-4>
15. *Zhang W., Mazzarello M., Ma E.* Phase-Change Materials in Electronics and Photonics // *MRS*

- Bull. 2019. V. 44. P. 686–690.
<https://doi.org/10.1557/mrs.2019.201>
16. Шелимова Л.Е., Карпинский О.Г., Константинов П.П., Кретова М.А., Авилов Е.С., Земсков В.С. Состав и свойства слоистых соединений в системе GeTe–Sb₂Te₃ // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. № 4. С. 421–427.
 17. Федянина М.Е., Лазаренко П.И., Воробьев Ю.В., Козюхин С.А., Дедкова А.А., Якубов А.О., Левицкий В.С., Сагунова И.В., Шерченков А.А. Влияние степени кристалличности на дисперсию оптических параметров тонких пленок фазовой памяти Ge₂Sb₂Te₅ // Изв. вузов. Электроника. 2020. Т. 25. № 3. С. 203–218.
 18. Joo Y.C., Yang T.Y., Cho J.Y., Park Y.J. Electromigration in Molten-phase Ge₂Sb₂Te₅ and Effects of Doping on Atomic Migration Rate // J. Korean Ceram. Soc. 2012. V. 49. № 1. P. 43–47.
<https://doi.org/10.4191/kcers.2012.49.1.043>
 19. Tripathi S., Kotula P., Singh M. K., Ghosh C., Bakan G., Silva H., Carter C. B. Role of Oxygen on Chemical Segregation in Uncapped Ge₂Sb₂Te₅ Thin Films on Silicon Nitride // J. Solid State Sci. Technol. 2020. V. 9. № 5. P. 54007.
<https://doi.org/10.1149/2162-8777/ab9a19>
 20. Baek K., Song K., Son S.K., Oh J.W., Jeon S.J., Kim W. Microstructure-Dependent DC Set Switching Behaviors of Ge–Sb–Te-based Phase-Change Random Access Memory Devices Accessed by *in situ* TEM // NPG Asia Mater. 2015. V. 7. № 6. P. 1–10.
<https://doi.org/10.1038/am.2015.49>
 21. Xu Q., Lian E., Yeoh Ph., Skowronski M. Segregation-induced Ge Precipitation in Ge₂Sb₂Te₅ and N-doped Ge₂Sb₂Te₅ Line Cells // AIP Adv. 2022. V. 12. № 6. P. 1–7.
<https://doi.org/10.1063/5.0087570>
 22. Oh S.H., Baek K., Son S.K., Song K., Oh J.W., Jeon S.J., Lee K.J. *In Situ* TEM Observation of Void Formation and Migration in Phase Change Memory Devices with Confined Nanoscale Ge₂Sb₂Te₅ // Nanoscale Adv. 2020. V. 2. № 9. P. 3841–3848.
<https://doi.org/10.1039/D0NA00223B>
 23. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. Исследование диаграммы состояния Sb₂Te₃–GeTe // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1965. Т. 1. № 2. С. 204–208.
 24. Абрикосов Н.Х., Данилова-Добрякова Г.Т. Исследование тройной системы Ge–Sb–Te // Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1970. Т. 6. № 3. С. 475–481.
 25. Legendre B., Hancheng B., Bordas S., Clavaguera-Mora M.T. Phase Diagram of the Ternary System Ge–Sb–Te: I. The Subternary GeTe–Sb₂Te₃–Te // Thermochim. Acta. 1984. V. 78. P. 141–157.
 26. Косяков В.И., Шестаков В.А., Шелимова Л.Е., Кузнецов Ф.А., Земсков В.С. Топология фазовой диаграммы системы Ge–Sb–Te // Неорган. материалы. 2000. Т. 36. № 10. С. 1196–1209.
 27. Muneer S., Scoggin J., Dirisaglik F., Adnane L., Cywar A., Bakan G., Cil K., Lam C., Silva H., Gokirmak A. Activation Energy of Metastable Amorphous Ge₂Sb₂Te₅ from Room Temperature to Melt // AIP Adv. 2018. V. 8. № 6. P. 65–70.
<https://doi.org/10.1063/1.5035085>
 28. Endo R., Maeda S., Jinnai Y., Lan R., Kuwahara M., Kobayashi Y., Susa M. Electric Resistivity Measurements of Sb₂Te₃ and Ge₂Sb₂Te₅ Melts Using Four-Terminal Method // Jpn. J. Appl. Phys. 2010. V. 49. № 6. P. 065802.
<https://doi.org/10.1143/JJAP.49.065802>
 29. Cil K., Dirisaglik F., Adnane L., Wennberg M., King A., Faraclas A., Akbulut M. B., Zhu Y., Lam C., Gokirmak A., Silva H. Electrical Resistivity of Liquid Ge₂Sb₂Te₅ Based on Thin-Film and Nanoscale Device Measurements // IEEE Trans. Electron. Devices. 2013. V. 60. № 1. P. 433–437.
<https://doi.org/10.1109/ted.2012.2228273>
 30. Wei S., Coleman G., Lucas P., Angell A. Glass Transitions, Semiconductor-Metal Transitions, and Fragilities in Ge–V–Te (V = As, Sb) Liquid Alloys: The Difference One Element Can Make // Phys. Rev. Appl. 2017. V. 8. P. 049901.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.7.034035>
 31. Лазаренко П.И. Измерительный комплекс для исследования температурных зависимостей электрического сопротивления халькогенидных материалов в твердом и жидком состояниях // Изв. вузов. Электроника. 2024. Т. 29. № 2. С. 158–167.
<https://doi.org/10.24151/1561-5405-2024-29-2-158-167>

32. *Казанджан Б.И.* Методика исследования эффекта Холла в жидких полупроводниках // Заводская лаборатория. 1979. Т. 45. № 5. С. 433–435.
33. *Golovchak R., Choi Y.G., Kozyukhin S., Chigirinsky Yu., Kovalskiy A., Xiong-Skiba P., Trimble J., Pafchek R., Jain H.* Oxygen Incorporation into GST Phase-change Memory Matrix // *Appl. Surf. Sci.* 2015. V. 332. P. 533–541.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.203>
34. *Noe P., Sabbione C., Bernier N., Castellani N., Fillot F., Hippert F.* Impact of Interfaces on Scenario of Crystallization of Phase Change Materials // *Acta Mater.* 2016. V. 110. № 16. P. 142–148.
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.03.022>
35. *Kim Y., Park S., Baeck J.H., Noh M.K.* Phase Separation of a $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Alloy in the Transition from an Amorphous Structure to Crystalline Structures // *J. Vac. Sci. Technol., A.* 2006. V. 24. № 4. P. 929–933.
<https://doi.org/10.1116/1.2198869>
36. *Zhang T., Bo L., Song Z.-T., Liu W.-L.* Phase Transition Phenomena in Ultra-thin $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Films // *Chin. Phys. Lett.* 2005. V. 22. № 7. P. 1803–1805.
<https://doi.org/10.1088/0256-307X/22/7/067>
37. *Yamada N., Ohno E., Nishiuchi K., Akahira N., Masatoshi T.* Rapid-phase Transitions of $\text{GeTe-Sb}_2\text{Te}_3$ Pseudobinary Amorphous Thin Films for an Optical Disk Memory // *J. Appl. Phys.* 1991. V. 69. № 5. P. 2849–2856.
<https://doi.org/10.1063/1.348620>
38. *Yu W., Yi X., Wright C.D.* Analysis of Crystallization Behavior of $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Used in Optical and Electrical Memory Devices // *J. Chem. Pharm. Res.* 2014. V. 6. № 7. P. 415–424.
39. *Регель А.Р., Глазов В.М.* Физические свойства электронных расплавов. М.: Наука, 1980. 296 с.
40. *Kolobov A.V., Fons P., Krbal M., Simpson R.E., Hosokawa S., Uruga T., Tanida H., Tomimaga J.* Liquid $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ Studied by Extended X-Ray Absorption // *Appl. Phys. Lett.* 2009. V. 95. № 24. P. 241902.
<https://doi.org/10.1063/1.3272680>