

EINFLUSS DER CHEMISCHEN SUBSTITUTION AUF DIE
LOKALE STRUKTUR, DIE OPTO-ELEKTRONISCHEN
EIGENSCHAFTEN UND DAS SCHALTVERHALTEN VON
PHASENWECHSELMATERIALIEN

DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES

DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT

DER CHRISTIAN-ALBRECHTS-UNIVERSITÄT ZU KIEL

VORGELEGT VON

CHRISTINE KOCH

KIEL, 2018

ERSTER GUTACHTER: Prof. Dr. Wolfgang Bensch

ZWEITER GUTACHTER: Prof. Dr. Norbert Stock

TAG DER MÜNDLICHEN PRÜFUNG: 14.2.2019

KURZDARSTELLUNG

Phasenwechselmaterialien werden in optischen und elektrischen Datenspeichern eingesetzt. Der Schaltvorgang zum Schreiben der Daten erfolgt mit kurzen, intensiven Laser- oder Strompulsen zwischen einer amorphen und einer kristallinen Phase. Die optischen und elektrischen Eigenschaften dieser beiden Phasen unterscheiden sich signifikant voneinander, sodass die Daten mit schwachen Laser- oder Strompulsen ausgelesen werden können. Trotz intensiver Forschung konnten in den letzten Jahren keine neuen Verbindungen für den Einsatz in den nächsten Datenspeichergenerationen entwickelt werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden dünne Filme von Phasenwechselmaterialien mit Cosputtern oder Coverdämpfen auf unterschiedlichen Substraten hergestellt. Neben den literaturbekannten Verbindungen GeTe , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$, $\text{Sn}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ und SnSb_2Se_4 wurden insgesamt neun weitere Materialien durch chemische Substitution einzelner Elemente synthetisiert, sodass sowohl im Anionen- als auch im Kationenteilgitter Modifikationen erfolgten. Durch die Substitution wurden die Hybridisierung und die Ionizität der chemischen Bindungen verändert, welche für die Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien essentiell und in der sogenannten *Schatzkarte* zur Identifizierung geeigneter Materialien aufgetragen sind.

Das Ziel der Arbeiten war Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufzuzeigen und die bisher unbekanntes Verbindungen umfassend zu charakterisieren. Für alle Materialien wurden die Phasenwechseltemperaturen, die Kristallstrukturen, die optischen Konstanten, die elektronischen Bandlücken, der optische und elektrische Kontrast sowie das magnetoresistive Verhalten bestimmt. Laserschaltversuche mit einem Femtosekundenlaser dienten zur Überprüfung der Reversibilität des Phasenwechsels und der Schaltgeschwindigkeit.

Bei den Untersuchungen konnten Materialien mit erhöhten Schalttemperaturen identifiziert werden, deren elektrischer Kontrast um den Faktor 100 größer ist als für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (DVD-RW-Material). Daten, die mit diesem neuen Material gespeichert würden, wären also weitaus sicherer auslesbar und deutlich langzeitstabiler.

Zusätzlich wurden mit $\text{Ge}_6\text{Sn}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ und $\text{Ge}_4\text{Sn}_4\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ Materialien identifiziert, welche eine bis zu achtzigfache Schreibgeschwindigkeit im Vergleich zu $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$ aufweisen. Für diese Materialien konnte die Bildung einer zusätzlichen kristallinen Phase nachgewiesen werden. Diese Phase kann reversibel geschaltet werden und weist einen definierten elektrischen Zustand auf, wodurch äußerst interessante Kandidaten für zukünftige Anwendungen in elektrischen Multi-Level-Speichern dargestellt werden konnten.

Weiterhin wurde ein ungewöhnlicher negativer Magnetwiderstandseffekt beobachtet, der sowohl von der chemischen Zusammensetzung des Materials als auch von der Temperaturbehandlung beeinflusst wird.

Insgesamt konnten verschiedene Trends und Struktur-Eigenschaftsbeziehungen aufgedeckt werden, die beim Design zukünftiger Datenspeichermaterialien helfen können.

ABSTRACT

Phase change materials are used in optical and electrical data storage devices. These materials can rapidly and reversibly be switched between an amorphous and a crystalline state by applying short, intense laser pulses or high electrical current pulses. The optical and electrical properties of the two phases are remarkably different so that laser and current pulses can be used to read out information. Despite intense research, no new materials have yet been developed for the use in new generation data storage devices.

All materials characterized in this work were prepared as thin films using sputter deposition or co-evaporation on different substrates. In addition to the well-known compounds GeTe, Ge₂Sb₂Te₅, Ge₈Sb₂Te₁₁, Sn₈Sb₂Te₁₁ and SnSb₂Se₄, nine new compounds were synthesized via chemical substitution of single elements, resulting in modified anionic and cationic sublattices. Consequently, the hybridization and ionicity of bonding, which are essential for the materials properties, were altered and used to upgrade the so-called *treasure map* to identify suitable phase change materials.

The aim of this work was to characterize the new compounds and to reveal structure-property relations. For each material, the phase change temperatures, the crystal structures, the optical constants, the electronic band gaps, the optical and electrical contrast as well as the magnetoresistive behavior were determined. Femtosecond lasers were used to investigate the reversibility of phase changes and switching speeds.

Materials with elevated transition temperatures were identified and the electrical contrast was increased by two orders of magnitude compared to the DVD-RW material Ge₂Sb₂Te₅. These improved properties would greatly enhance the long-term stability and readability of data storage devices.

Furthermore, Ge₆Sn₂Sb₂Te₁₁ and Ge₄Sn₄Sb₂Te₁₁ proved to be materials with switching speeds up to eighty times higher than Ge₈Sb₂Te₁₁. For these materials, an additional intermediate crystalline state was detected. This phase can be switched reversibly and shows a well-defined electrical state. As a result, the material represents a promising candidate for future applications in electrical multi-level data storage devices.

Additionally, an unusual negative magnetoresistance effect was observed, which is influenced by the chemical composition as well as the annealing conditions of the material.

In summary, various trends and structure-property relations have been discovered which can help to design future data storage materials.