

**Optische Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien  
für zukünftige optische und elektronische  
Speicheranwendungen**

Von der Fakultät für Mathematik, Informatik und  
Naturwissenschaften der RWTH Aachen University zur  
Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der  
Naturwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

**Diplom-Physiker  
Stephan Kremers**

aus Heinsberg

Berichter: Universitätsprofessor Dr. Matthias Wuttig  
Universitätsprofessor Dr. Gero von Plessen

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Dezember 2009

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten  
der Hochschulbibliothek online verfügbar.

---

## Kurzfassung

Das einzigartige Eigenschaftsportfolio von Phasenwechselmaterialien führt zu Anwendungen auf dem Gebiet der optischen und in naher Zukunft auch elektrischen Datenspeicherung. Die Materialwahl für optische Datenspeicher, die bereits erfolgreich zur Marktreife gebracht wurden, basierte größtenteils auf empirischen Erkenntnissen. Besonders im Hinblick auf zukünftige erfolgreiche elektronische Anwendungen wäre es wichtig, auf Design-Regeln zur Steuerung bestimmter physikalischer Eigenschaften von Phasenwechsellegierungen zurückzugreifen. Dazu ist ein grundlegendes Verständnis charakteristischer Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien nötig. Diese Arbeit beschäftigt sich vorwiegend mit der Erforschung der optischen Eigenschaften von amorphen und kristallinen Phasenwechselmedien. Die optischen Eigenschaften geben sowohl Auskunft über charakteristische Merkmale der chemischen Bindung, als auch über elektrische Transportparameter. Wenn die freien Ladungsträger genügend Einfluss auf die optischen Eigenschaften nehmen, kann die elektrische Leitfähigkeit bestimmt werden. Für große Streuzeiten (oder auch Stoßzeiten) können zusätzlich Transportparameter wie eben die Streuzeit, der Quotient aus Ladungsträgerkonzentration und effektiver Masse und das Produkt aus Mobilität und effektiver Masse angegeben werden. Falls die Streuzeiten zu klein sind, können trotzdem noch Grenzen für diese Transportparameter ermittelt werden. Für die Bestimmung der optischen Eigenschaften wurde FT-IR Reflektometrie im Infraroten und Ellipsometrie im sichtbaren Spektralbereich in Verbindung mit metallischen Reflektoren als Substrate verwendet. Der Vergleich der optischen mit elektrischen und strukturellen Eigenschaften führt zu einem tiefen Einblick in die Physik der Phasenwechselmaterialien.

Eine Analyse der Polarisierbarkeit verschiedener Phasenwechselmaterialien zeigt, dass die optischen Eigenschaften von amorphen Systemen in Abhängigkeit von der Dichte und der Stöchiometrie gut beschrieben werden können. Die Polarisierbarkeit von kristallinen Systemen ist außerordentlich hoch, was zu der Erkenntnis geführt hat, dass sich die chemische Bindung bei der Kristallisation ändern muss. Zu dem für Halbleiter bekannten kovalenten Bindungscharakter kommen bei der Kristallisation durch verstärkte mittelreichweitige

---

Ordnung resonante Bindungen hinzu. Diese entstehen dadurch, dass es mehr Bindungen gibt (sechs in der NaCl-Struktur), als nach der 8-N-Regel erlaubt sind (drei p-Elektronen). Da kristalline Phasenwechselmaterialien üblicherweise über Leitfähigkeiten von mehr als 10 S/cm verfügen, besitzen die Ladungsträger einen erheblichen Einfluss auf das FT-IR Spektrum und können mit dem Drude-Modell beschrieben werden. Sowohl die Analyse der optischen Spektren, als auch elektrische Messungen ergeben bei Phasenwechselmaterialien Leitfähigkeiten in ähnlicher Größenordnung. Das und die Ermittlung von sehr kurzen Streuzeiten legt die Vermutung nahe, dass Streukanäle für elektrische Ladungsträger in mikroskopischen Materialeigenschaften zu finden sind und nicht etwa bei Korngrenzen. Ladungsträgerkonzentrationen sind mit mehr als  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  sehr groß und liegen nur wenige Größenordnung unter denen von Metallen. Dies ist ein erster Hinweis darauf, dass kristalline Phasenwechselmaterialien degenerierte Halbleiter sind. Da bei der Verwendung von Goldreflektoren Diffusions- und Reaktionsprozesse nachgewiesen wurden, und diese einen marginalen Einfluss auf die Bestimmung der optischen Eigenschaften besitzen, wurde anschließend auf Aluminiumreflektoren oder Siliziumsubstrate zurückgegriffen.

Einige Phasenwechselmaterialien, wie beispielsweise GeSbTe-Legierungen, zeigen den Effekt, dass der elektrische Widerstand eines kristallinen Dünnschichtfilms ohne eine Veränderung der Kristallstruktur durch eine verstärkte vorherige thermische Behandlung bis zu zwei Größenordnungen verringert werden kann. Andere Phasenwechselmaterialien, wie beispielsweise GeTe, zeigen diesen Effekt nicht. Die Frage, wie sich die optischen Eigenschaften von diesen Phasenwechselmaterialien abhängig von der thermischen Behandlung verhalten, führt zu weiteren Erkenntnissen hinsichtlich der Physik der Phasenwechselmaterialien. Bei den kristallinen Phasenwechselmaterialien verhalten sich die optischen Eigenschaften analog zu den elektrischen Eigenschaften. Die FT-IR-Spektren von kristallinem  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  oder  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  zeigen sowohl eine systematische Veränderung im Drude-Term, als auch in den Interbandübergängen in Abhängigkeit von der Heiztemperatur. Dies bedeutet, dass die Veränderung der Transportparameter mit einer Änderung des resonanten Bindungscharakters einhergeht. Daraus folgt wiederum, dass in diesem Fall die Kenntnis der chemischen Bindungen hilft, elektrische Transporteigenschaften von Phasenwechselmaterialien zu beschreiben. Kristallines GeTe hingegen zeigt von der Heiztemperatur weitestgehend unabhängige Spektren, analog zu den elektrischen Eigenschaften. Des Weiteren wurden amorphe Systeme abhängig von der Heiztemperatur untersucht. Durch eine thermische Behandlung werden strukturelle Relaxationsprozesse beschleunigt, da für diese Energiebarrieren überwunden werden müssen, was durch den Einfluss der Temperatur begünstigt wird. Die Analyse der FT-IR-Spektren zeigt, dass die Bandlücke der amorphen Phase in Abhängigkeit von der Heiztemperatur steigt. Das Standard Transport Modell bietet damit eine mögliche Erklärung für das Phänomen *Drift*, einen mit der Zeit steigenden Widerstand in amorphen Phasenwechsellegierungen. Zusätzlich konnten optische Messungen an einem teilkristallinen GeTe-Dünnschichtfilm in Kombination mit strukturellen, kalorimetrischen und elektrischen Messungen Aufschluss über das heterogene Kristallwachstum geben.

---

Mit Hilfe eines Kryostaten wurden FT-IR Messungen temperaturabhängig zwischen 5 K und 350 K durchgeführt. Bei diesen Tieftemperaturmessungen konnten strukturelle Veränderungen ausgeschlossen werden. Somit wurde ein rein elektronischer Effekt gemessen. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke ist in amorphen Systemen deutlich größer als in kristallinen Systemen. Die amorphen Systeme besitzen untereinander ähnliche Abhängigkeiten. Gleiches gilt für die kristallinen Systeme. Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke ist wichtig für Simulationen der temperaturabhängigen Leitfähigkeit, sowie für die Interpretation von Seebeck- oder MPC (Modulated Photocurrent) Daten. Freie Ladungsträger können selbst bei 5 K nicht ausgefroren werden. Die Materialien, bei denen die Transportparameter exakt bestimmt werden können, zeigen eine Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit und anderen Transportparametern ähnlich der von Metallen beziehungsweise von degenerierten Halbleitern.



---

# Abstract

## **Optical Properties of Phase Change Materials for Novel Optical and Electrical Storage Applications**

Phase Change Materials offer a unique combination of physical properties, thus they yield successful applications. They are used in re-writable optical data storage and will be in the near future also used in electrical data storage. The alloys, employed up to now in optical data storage are developed empirically. For future applications, especially electrical data storage, it will be important to have design rules to tailor certain physical properties of phase change materials. To find these, a basic knowledge of the characteristic properties of phase change materials is necessary. In this work the optical properties of the amorphous and crystalline phases play a crucial role. Optical properties contain information about the chemical bonding and even about electrical transport parameters. If free carrier have enough influence on the optical properties, the conductivity can be calculated. Additionally, for large Drude relaxation times, this parameter itself, the quotient of the carrier concentration and the effective mass as well as the product of the mobility and the effective mass can be calculated. If the relaxation times are too small, it is still possible to calculate bounds for these transport parameters. The optical properties were measured with FT-IR spectroscopy in the infrared and spectroscopic ellipsometry in the visible region in combination with metallic reflectors. The comparison of optical, electrical and structural properties will lead to deeper insight into the physics of phase change materials.

The analysis of the polarisability of different phase change materials show that the optical properties of amorphous systems can be described very well depending on the density and the stoichiometry. The polarisability of crystalline systems is remarkable high, thus the chemical bonding must have been changed upon crystallisation. After crystallisation, the increase of middle range order in the system cause the formation of resonant bonds, additionally to covalent bonds, which are ordinary for known semiconductors. Resonant bonds arise, when there are more bonds (six in the rock salt structure) than allowed, following the

---

8-N rule (three p-electrons). Crystalline phase change materials usually have conductivities over 10 S/cm, free carriers strongly influence the FT-IR spectrum. They can be described within the Drude model. Both, the analysis of the optical spectra and electrical measurements result in conductivities of the same order of magnitude. This and the extremely short Drude relaxation times lead to the assumption, that the scattering mechanism cannot be explained by grain boundaries, but a microscopic material property. Carrier concentrations are very high (more than  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ) and hence only few orders of magnitude below those of metals. This is a first hint, that crystalline phase change materials are degenerated semiconductors. With gold as metallic reflector, diffusion and reaction processes were confirmed. This has a marginal influence of the optical properties, thus silicon substrates or aluminum reflectors were used afterwards.

Some crystalline phase change materials, for example GeSbTe alloys, show a decrease of the resistivity upon annealing of two orders of magnitude without changing the structure. Other phase change materials, like GeTe, do not show this effect. This important and interesting effect was investigated with different methods. For crystalline phase change materials optical properties and electrical properties show similar dependencies on the annealing temperatures. FT-IR spectra of crystalline  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  or  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  show a systematic trend in the Drude term upon annealing, as well as in the interband transitions. Thus, a change of the electrical transport parameters goes along with a change of resonant bonding. Hence, the knowledge of the chemical bonding helps describing electrical transport of phase change materials. In crystalline GeTe both the spectra and the electrical properties are independent of the annealing conditions. Furthermore, amorphous systems were investigated upon annealing. Structural relaxation processes are accelerated upon annealing, because energy barriers have to be overcome and this process is thermally activated. FT-IR spectra show an increase of the band gap upon annealing. So the standard transport model provide an opportunity to explain *drift*. This phenomenon is an increase of the resistivity with time in amorphous phase change materials. Additionally optical measurements at a semi-crystalline GeTe thin film in combination with structural, calorimetric and electrical measurements give information about the heterogeneous crystal growth mechanism.

With the aid of a cryostat, FT-IR measurements can be performed temperature-dependent in the range of 5-350 K. Because structural changes of the film can be excluded, a purely electronic effect was measured. The temperature-dependency of the bandgap is clearly larger in amorphous systems in comparison to crystalline systems. Among each other these dependencies are rather similar. The knowledge of the temperature-dependency of the bandgap is important for simulations of the temperature-dependent conductivity plus the interpretation of Seebeck- or MPC (modulated photocurrent) data. Furthermore, there is no freeze out of free carriers at 5 K. Materials, where transport parameters could be determined exactly, show temperature-dependencies of the conductivity and other transport parameters similar to metals or degenerated semiconductors, respectively.

---

# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	vii
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Die Materialklasse der Phasenwechselmaterialien . . . . .	2
1.2 Anwendungen von Phasenwechselmaterialien . . . . .	4
1.3 Physikalische Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien . . . . .	6
1.4 Ziel der Arbeit . . . . .	9
<b>2 Grundlagen</b>	<b>13</b>
2.1 Prinzip des Phasenwechsels . . . . .	13
2.2 Die Geschichte der Phasenwechselmaterialien . . . . .	18
2.2.1 Die Entwicklung der PC-Materialien bis in die 90er Jahre . . . . .	18
2.2.2 Die Entwicklung der PC-Materialien bis heute . . . . .	21
2.3 Optische Eigenschaften . . . . .	28
2.3.1 Mathematische Beschreibung der optischen Eigenschaften . . . . .	29
2.3.2 Optische Eigenschaften von Isolatoren, Halbleitern und Metallen . . . . .	32
2.3.3 Optische Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien . . . . .	48
2.4 Experimentelle Aufbauten und Methoden . . . . .	50
2.4.1 Ellipsometrie . . . . .	50
2.4.2 Infrarot-Spektroskopie . . . . .	56
2.4.3 Analyse der optischen Spektren . . . . .	65
2.4.4 Profilometer . . . . .	71
2.4.5 Weitere Methoden . . . . .	72
<b>3 Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>75</b>
3.1 Resonanzbindung . . . . .	76
3.1.1 Die Besonderheit der kristallinen Phase bei Phasenwechsellegierungen . . . . .	76
3.1.2 Resonanzbindung verschiedener Phasenwechsellegierungen . . . . .	90
3.2 Spektroskopie der freien Ladungsträger . . . . .	95
3.2.1 Drude-Analyse in kristallinen Phasenwechselmaterialien . . . . .	96

3.2.2	Typische Metalle und Antimon . . . . .	98
3.2.3	Diffusion als Problem bei der Probenherstellung . . . . .	106
3.3	Phasenwechselmaterialien in Abhängigkeit von der Heiztemperatur . . . . .	112
3.3.1	Optische und elektrische Eigenschaften der kristallinen Phase . . . . .	113
3.3.2	Drift . . . . .	130
3.3.3	Kristallisation von GeTe-Dünnschichten . . . . .	140
3.4	FT-IR-Messungen bei tiefen Temperaturen . . . . .	148
3.4.1	Vorstudien an $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ . . . . .	148
3.4.2	Temperaturabhängigkeit der Bandlücke in Phasenwechselmedien . . . . .	151
3.4.3	Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportparameter . . . . .	163
4	Zusammenfassung und Ausblick . . . . .	183
	Anhang . . . . .	189

---

# Abbildungsverzeichnis

1.1	Phasenwechselmaterialien . . . . .	4
2.1	Prinzip des Phasenwechsels . . . . .	14
2.2	Threshold Switching . . . . .	19
2.3	Qualitativer Verlauf der dielektrischen Funktion . . . . .	33
2.4	Bandstruktur von GeTe . . . . .	36
2.5	Vergleich verschiedener Oszillatoren . . . . .	40
2.6	Simulierte Reflexion bei verschiedenen Stoßzeiten . . . . .	45
2.7	Strahlengang im Ellipsometer . . . . .	51
2.8	Messgrößen des Ellipsometers . . . . .	52
2.9	Transmission und Reflexion . . . . .	53
2.10	Strahlengang innerhalb des FT-IR-Spektrometers . . . . .	58
2.11	Kryostat und Zubehör . . . . .	62
2.12	FT-IR Spektrometer und Kryostat . . . . .	66
2.13	Reflexion bei Dünnschichten . . . . .	68
2.14	Simulation von Reflexionsspektren in einem einfachen Schichtsystem . . . . .	70
3.1	Schichtsystem für optische Messungen . . . . .	77
3.2	FT-IR-Reflexionsspektren und optische Eigenschaften von AgInTe <sub>2</sub> . . . . .	80
3.3	FT-IR-Reflexionsspektrum eines Ge <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub> Te <sub>4</sub> -Films . . . . .	81
3.4	Typische Ellipsometerspektren von Phasenwechselmaterialien . . . . .	83
3.5	Vergleich der dielektrischen Funktionen verschiedener PC-Materialien . . . . .	85
3.6	Veranschaulichung von resonanten Bindungen . . . . .	89
3.7	Aluminium: Ellipsometriespektrum und optische Eigenschaften . . . . .	99
3.8	Silber: Ellipsometriespektrum und optische Eigenschaften . . . . .	100
3.9	Gold: Ellipsometriespektrum und optische Eigenschaften . . . . .	101
3.10	Antimon: optische Spektren und optische Eigenschaften . . . . .	104
3.11	Aluminium Substrat . . . . .	107
3.12	Silizium Substrat . . . . .	108

3.13	Auswirkung möglicher Diffusion auf optische Eigenschaften von $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	110
3.14	Schichtwiderstandsmessungen von GeTe und $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	116
3.15	XRD-Peakbreite von GeTe und $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	118
3.16	FT-IR-Reflexion von GeTe und $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	121
3.17	Optische Eigenschaften von GeTe und $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	122
3.18	$\sigma(T_{\text{Heiz}})$ von GeTe und $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	125
3.19	$E_g$ und $\epsilon_\infty$ von GeTe und $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	126
3.20	GeTe: Drift in der amorphen Phase	132
3.21	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ : Drift in der amorphen Phase	133
3.22	Absorption von amorphen GeTe und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	134
3.23	$\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ : Drift in der amorphen Phase	136
3.24	Absorption von amorphen $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$	137
3.25	$E_g(T_{\text{Heiz}})$ - $E_g(\text{as dep})$ von GeTe, $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$	137
3.26	DSC: Kristallisation von GeTe	141
3.27	XRD: teilkristallines GeTe	142
3.28	Vergleich optischer Spektren von GeTe	144
3.29	Anpassung des teilkristallinen GeTe	146
3.30	Vorstudien: $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ amorph und kristallin	150
3.31	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: GeTe (amorph)	152
3.32	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (amorph)	153
3.33	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (amorph)	154
3.34	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (NaCl-Phase)	155
3.35	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (NaCl-Phase), Al-Substrat	156
3.36	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ (NaCl-Phase), Si-Substrat	157
3.37	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: GeTe (rhomboedrischen)	158
3.38	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (hexagonal)	159
3.39	Temperaturabhängigkeit der Bandlücke der PC Materialien	164
3.40	Stärke der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke	165
3.41	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: TCO (dotiertes ZnO)	168
3.42	Drude-Merkmal in InSb	170
3.43	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ (hexagonal), Al-Substrat	172
3.44	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ (hexagonal), Al-Substrat	173
3.45	Temperaturabhängige FT-IR-Spektren: $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ (hexagonal), Si-Substrat	174
3.46	Leitfähigkeit und Stoßzeit in Abhängigkeit von der Temperatur	176
3.47	Ladungsträgerkonzentration und Mobilität in Abhängigkeit von der Temperatur	177
3.48	Spezifischer Widerstand $\rho = 1/\sigma$ in Abhängigkeit von der Temperatur	178
3.49	Leitfähigkeit $\sigma$ der Systeme mit nicht entkoppelbarem Drude-Term	180
0.1	InSb	190
0.2	$\text{Sn}_1\text{Sb}_2\text{Se}_4$	191
0.3	$\text{SnSe}_2$	192

---

0.4	$\text{Si}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	193
0.5	$\text{GeTe}$	194
0.6	$\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$	195
0.7	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	196
0.8	$\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$	197
0.9	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$	198
0.10	$\text{Ge}_3\text{Sb}_4\text{Te}_8$	199
0.11	$\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$	200
0.12	$\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$	201
0.13	$\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$	202
0.14	$\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$	203
0.15	$\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$	204



---

# Tabellenverzeichnis

3.1	Clausius-Mossotti-Analyse der GeSbTe-Legierungen . . . . .	87
3.2	PC-Materialien: Werte für $\epsilon_\infty$ und $E_g$ . . . . .	91
3.3	PC-Materialien: $\sigma$ , $\tau$ , $\frac{n}{m^*}$ und $\mu \cdot m^*$ . . . . .	102
3.4	Metalle und Sb: $\sigma$ , $\tau$ , $\frac{n}{m^*}$ und $\mu \cdot m^*$ . . . . .	105
3.5	Elektrische und optische Eigenschaften von GeTe und $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ . . . . .	127
3.6	Werte und Temperaturabhängigkeiten der Bandlücke verschiedener Systeme .	163
3.7	ZnO: $\sigma$ , $\tau$ , $n/m^*$ und $\mu m^*$ . . . . .	167
3.8	Temperaturkoeffizient $\alpha$ des Widerstands . . . . .	179

## Einleitung

Die Materialklasse der Phasenwechselmaterialien ist von großem wissenschaftlichen Interesse und bietet viele spannende Fragestellungen. Auch aus ökonomischer Sicht ist die Erforschung von Phasenwechselmaterialien lohnenswert. Der Grund sind neben der steigenden Nachfrage die steigenden Anforderungen an elektrischen und optischen Datenspeicher. Diese Dissertation beschäftigt sich deshalb hauptsächlich mit der Erforschung verschiedener Materialeigenschaften von unterschiedlichen Systemen, die man dieser Materialklasse zuordnen kann. Eine Vision der wissenschaftlichen Arbeiten auf diesem Gebiet ist es, auf Grundlage eines umfassenden Verständnis der Materialeigenschaften Design-Regeln aufzustellen, welche passend zur entsprechenden Anwendung das optimale Phasenwechselmaterial voraussagen. In der Einleitung wird deshalb zunächst erläutert, welche Materialeigenschaften ein Phasenwechselmaterial auszeichnen. Somit wird ein Überblick darüber gegeben, mit welchen Material-Systemen sich die Dissertation beschäftigt. Anschließend wird ein kleiner Einblick in den Anwendungsbereich dieser Materialklasse gegeben. Die Anforderungen der Anwendungen werden skizziert und es wird dargelegt, welche Anwendungen bereits mit Hilfe dieser Materialien realisiert wurden, und welche geplant sind. Anschließend wird die Materialklasse aus physikalischer Sicht beleuchtet und dargelegt, was sie mit anderen Materialklassen gemeinsam hat und wo sie sich grundlegend unterscheidet. Es wird besonders darauf eingegangen, wie die Erforschung der optischen Eigenschaften helfen kann, der genannten Vision, dem Erstellen von spezifischen Design-Regeln, ein Stück weit näher zu kommen. Eine Auflistung der konkreten Ziele der Dissertation folgt deshalb am Schluss der Einleitung.

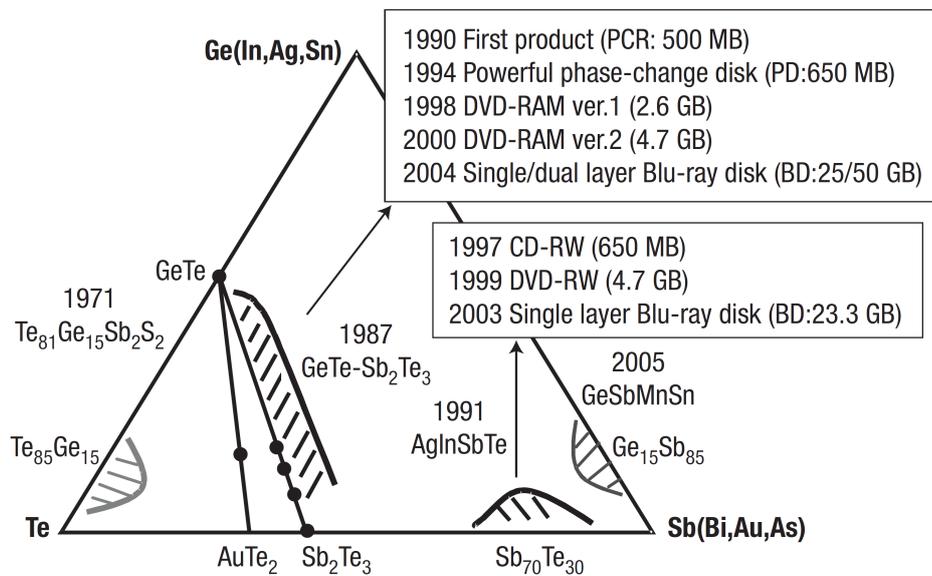
### 1.1 Die Materialklasse der Phasenwechselmaterialien

In der Festkörperphysik spielen Phasenwechsel oft eine wichtige Rolle. Allerdings sind damit die unterschiedlichsten Übergänge gemeint, welches dazu führt, dass der Begriff vielfach belegt ist und deshalb zu Verwirrungen führen kann. Zum Beispiel werden Phasenübergangsmaterialien (im Englischen *phase change materials*) als Latentwärmespeicher verwendet. Hier sind unter anderem Materialien wie Paraffine oder Fettsäuren gemeint [1], die thermische Energie mit vielen Wiederholzyklen und für lange Zeiten speichern können. Der Phasenwechsel ergibt sich meist aus einem Übergang der festen in die flüssigen Phase und der Effekt nutzt das Speichern der Schmelzwärme aus. Auch in völlig anderen interessanten Gebieten der Festkörperphysik, wie der Erforschung von Formgedächtnislegierungen, spricht man von Phasenübergängen. Beispiele für bestimmte Formgedächtnislegierungen sind Ti-Ni, Cu-Zn oder Cu-Al-Ni. Werden diese Legierungen bei niedriger Temperatur verformt, so kann die Verformung aufgehoben werden, indem man mit Hilfe eines Phasenübergangs bei einer bestimmten Temperatur die Originalform wiederherstellt [2]. Diese Dissertation beschäftigt sich mit einer völlig anderen Materialklasse. Hier wird der Phasenübergang zwischen der amorphen und kristallinen Phase betrachtet. Verwenden kann man die Existenz und das Hin- und Herschalten zwischen diesen Phasen in der Speicherindustrie, denn diese beiden Phasen können jeweils eine Null und eine Eins in einem digitalen Speichermedium realisieren. Als Phasenwechselmaterial, Phasenwechselmedium oder PC-Material (ebenfalls aus dem Englischen *phase change*) ist im Folgenden immer diese Materialklasse gemeint, die nun beschrieben wird.

Die Existenz der amorphen-, beziehungsweise der kristallinen Phase ist für einen Festkörper zunächst nichts Besonderes. Eine kristalline Phase zeichnet sich dadurch aus, dass es energetisch am günstigsten für den Festkörper ist, diese anzunehmen. Allerdings benötigen die Atome auch die Gelegenheit, sich entsprechend zu arrangieren, das heißt zusätzlich zu rein energetischen Aspekten muss man noch die kinetischen betrachten. Daher treten unterschiedliche Systeme manchmal ausschließlich amorph auf, wie zum Beispiel verschiedene organische Festkörper mit großen unsymmetrischen Molekülen, und andere kristallin, wie zum Beispiel viele elementare Festkörper. Trotzdem gilt für viele Materialien, dass sie prinzipiell in beiden Phasen auftreten können. Da die amorphe Phase energetisch ungünstiger ist, ist sie allerdings oft nicht langzeitstabil. Wenn die amorphe Phase dennoch auf Jahrzehnte stabil ist, dann begründet sich die Stabilität oft darin, dass es große Energiebarrieren beim Phasenübergang zu überwinden gibt. Das hat zur Folge, dass die beiden Phasen nur schwer ineinander über zuführen sind. Phasenwechselmaterialien zeichnen sich allerdings erstens dadurch aus, dass sie prinzipiell auf einer Nanosekunden-Zeitskala von einer in die andere Phase geschaltet werden können, zweitens zwei langzeitstabile Phasen aufweisen, und drittens einen hohen Kontrast zwischen den beiden Phasen bezüglich verschiedener physikalischer Eigenschaften besitzen (wie zum Beispiel Reflexion oder spezifischer Wider-

stand). Wie oben beschrieben, schließen sich normalerweise besonders die beiden Eigenschaften *schnell* und *stabil* bereits bei vielen Materialien aus. Ebenso ist es verwunderlich, dass zwei Phasen, die *schnell* gewechselt werden können, einen hohen *Kontrast* bezüglich verschiedenster Materialeigenschaften aufweisen können. Diese außergewöhnliche Kombination von Materialeigenschaften kennzeichnet die Materialklasse als Phasenwechselmaterialien.

Diese Definition für Phasenwechselmaterialien grenzt die Wahl der Elemente oder der Stöchiometrie für bestimmte Legierungen nicht prinzipiell ein, was eine unendlich große Auswahl an Variationsmöglichkeiten bietet. Es wurden allerdings empirisch einige Legierungen als Phasenwechselmaterialien identifiziert. Der reversible Phasenwechsel mit Hilfe elektrischer Pulse wurde erstmals von Ovshinsky 1968 durchgeführt [3], jedoch waren die Geschwindigkeiten, mit denen die Phase gewechselt werden konnten, bei seinen Legierungen eher im ms-, als im ns-Bereich. Deshalb zählen diese Legierungen nicht zu den echten Phasenwechselmaterialien mit obiger Definition. Physikalische Details zum Phasenwechsel folgen im Kapitel 2.1. 1986 wurde damit begonnen, einzelne Legierungen mit Hilfe von Laserpulsen in die verschiedenen Phasen zu schalten. GeTe war eine der ersten Legierungen, die als *gutes* Phasenwechselmaterial für optische Datenspeicher in Betracht gezogen wurde [4]. Es wurden aber auch Systeme wie  $\text{Ge}_{11}\text{Te}_{60}\text{Sn}_4\text{Au}_{25}$  getestet [5]. Die erhaltenen Kenntnisse über die Struktur dieser Systeme führte schließlich zu GeSbTe-Verbindungen, die deutlich besser für die Anwendung geeignet sind [6]. In diesen Legierungen liegt neben der energetisch günstigsten trigonalen eine NaCl-Phase vor, welche zwar prinzipiell metastabil, jedoch bei tiefen Temperaturen ebenfalls über Jahrzehnte stabil ist. Yamada et al. gibt die Existenz dieser metastabilen Phase als Voraussetzung eines guten Phasenwechselmaterials an. Mittlerweile ist bekannt, dass es auch Materialien ohne eine metastabile Phase gibt, die oben genannte Eigenschaftskombination besitzen und daher gute Phasenwechselmaterialien sind. In Abbildung 1.1 erhält man mit Hilfe eines ternären Phasendiagramms einen Überblick der bekannten Legierungen, die sich prinzipiell als Phasenwechselmedien eignen [7]. Im Rahmen dieser Dissertation werden unter anderem drei Materialfamilien betrachtet. Zum Einen gibt es die Materialien entlang der pseudobinären Linie GeTe-Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub>, die Legierungen wie beispielsweise Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> oder Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> umfassen. Hier gibt es einige Studien, die belegen, dass diese Legierungen gute Phasenwechselmaterialien sind [8, 9, 10]. Allerdings ist man nicht zwingend auf diese Linie beschränkt. Stöchiometrische Variationen, die nicht auf dieser Linie liegen, können trotzdem gute und vielleicht sogar bessere Phasenwechselmedien sein [11]. Eine weitere Materialfamilie findet man bei unterschiedlichst dotiertem Sb<sub>2</sub>Te. Diese sind Materialien, welche meist keine metastabile Phase besitzen, und sich trotzdem als hervorragende PC-Materialien herausstellen. Beispiele sind AgInSbTeGe in verschiedenen Zusammensetzungen [12] oder andere Variationen der Dotanden Ag und In, wie Ag<sub>3</sub>In<sub>4</sub>Sb<sub>64</sub>Te<sub>29</sub> oder Ag<sub>6</sub>In<sub>5</sub>Sb<sub>56</sub>Te<sub>33</sub> [13]. Bei Philips beispielsweise kommen auch andere Stöchiometrien von dotierten SbTe-Legierungen zum Einsatz, wie zum Beispiel dotiertes Sb<sub>3,6</sub>Te [14]. Eine weitere Familie von PC-Materialien findet man bei



**Abbildung 1.1:** Ternäres Phasendiagramm [7], in dem bekannte Phasenwechselmaterialien aufgeführt werden. Es wird jeweils das Jahr benannt, in dem entdeckt wurde, dass das Material für optische Datenspeicher geeignet ist.

GeSb-Legierungen mit deutlich höherem Antimon- als Germanium-Anteil [15]. Auch hier gibt es zahlreiche Variationsmöglichkeiten durch Dotierung. Somit ist deutlich erkennbar, dass es zahlreiche funktionierende Phasenwechsellegierungen mit vielen Möglichkeiten bezüglich der Dotierung oder der Stöchiometrie gibt. Im Vergleich zu anderen physikalischen Effekten ist dies schon etwas Besonderes, da andere Effekte nur bei ganz bestimmten Elementen und ganz bestimmten Dotierungen auftreten. Bei den Phasenwechselmaterialien erstaunt, dass beispielsweise bei 5-10% „Dotierung“ eines fremden Stoffes die besondere Eigenschaftskombination durchaus erhalten bleiben kann. In diesem Fall spricht man normalerweise nicht mehr von Dotierung, sondern eher vom Bilden einer Legierung. Bei gewöhnlichen Halbleitern zum Beispiel führt eine starke Dotierung zu einer großen Änderung vieler Materialeigenschaften wie beispielsweise des elektrischen Widerstandes.

## 1.2 Anwendungen von Phasenwechselmaterialien

Die Datenspeicherung bietet bis heute das wichtigste Anwendungsgebiet für Phasenwechselmaterialien. Dabei werden die *Null* und *Eins* jeweils mit den beiden Phasen realisiert. Durch das reversible Schalten zwischen den Phasen ist ein Löschen und Wiederbeschreiben möglich. Optische oder elektrische Datenspeicher, die auf Phasenwechselmaterialien basie-

ren sind nicht flüchtig, da bei Raumtemperatur beide Phasen langzeitstabil sind. Die Realisierung vom Schreiben, Löschen und Lesen mit Hilfe des Phasenwechsels folgt im nächsten Kapitel 2.1. Um die Erfolgchancen der möglichen Produkte zu bewerten, bei denen Phasenwechselmedien zum Einsatz kommen können, wird eine Zusammenfassung aller alternativen konventionellen und neuen Datenspeicher (wie zum Beispiel CD, DVD, DRAM, SRAM, Flash, FeRAM oder MRAM) benötigt, welche aber in zahlreichen Arbeiten bereits umfassend dargelegt wurde [13, 16, 17]. Da die Anwendung selbst nicht im Fokus dieser Dissertation steht, wird an dieser Stelle darauf verzichtet. Die genannten Arbeiten enthalten ebenfalls eine detaillierte Beschreibung der Funktionsweise der Bauelemente, mit deren Hilfe die jeweiligen Anwendungen realisiert werden können. Dieser Abschnitt soll lediglich eine Übersicht darüber geben, welche Anwendungen mit Hilfe von Phasenwechselmaterialien möglich sind.

Die folgende Zusammenfassung ergibt sich größtenteils aus oben genannten Quellen [13, 16, 17]. Es gibt verschiedene minimale Anforderungen an die Phasenwechselmedien selbst, die Voraussetzungen für einen erfolgreichen Einsatz im Massenspeichermarkt sind. Diese Anforderungen sind unter anderem eine sehr hohe Datendichte, eine hohe Temperaturstabilität der gespeicherten Information, einer ausreichende Unterscheidbarkeit der unterschiedlichen *Bits*, Schnelligkeit beim Schreiben, Lesen und Löschen der Information und eine Wiederbeschreibbarkeit sollte für viele Schreibzyklen gewährleistet sein. Eine Beschreibung der physikalischen Eigenschaften, welche für die jeweilige Anforderung die zu optimierende physikalische Größe darstellt, wird in Kapitel 2.1 folgen.

Die Entwicklung der optischen Datenspeicher kann man ebenfalls Abbildung 1.1 entnehmen. Die erste auf dem Markt erfolgreiche wiederbeschreibbare *Compact-Disc-ReWriteable* (CD-RW) konnte eine Datenmenge von 650 MB speichern, welches 1994 einer Speicherkapazität entsprach, die in der Größenordnung von handelsüblicher Festplatten lag. Diese wiederbeschreibbare CD wurde auf Basis von GeSbTe-Legierungen, wie zum Beispiel  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , hergestellt. Drei Jahre später gab es ähnliche Medien auf Basis von dotiertem  $\text{Sb}_2\text{Te}$  Verbindungen, wie zum Beispiel  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ . In den Jahren 1998-2000 folgten die ersten wiederbeschreibbaren DVDs mit beiden Materialfamilien [18], ab 1999 mit einer Speicherkapazität von 4,7 GB. Die DVD ist die Nachfolgerin der CD, wird aber nach und nach von der dritten Generation, der Blu-Ray Disc abgelöst. Die ersten Produkte sind seit 2003 auf dem Markt, die Blu-Ray setzte sich aber erst Anfang 2008 gegen die konkurrierende HD-DVD durch. Sie besitzt als einlagige Version eine Speicherkapazität von 23,3 GB. Eine vierte Generation von optischen Datenspeichern, die Kapazitäten von bis zu 250 GB möglich machen sollen, wird bereits entwickelt.

Um die Jahrtausendwende begannen die ersten Firmen mit der Forschung und Entwicklung von elektronischen Datenspeichern auf Basis von Phasenwechselmedien (*Phase Change Random Access Memory* PCRAM). Schon 2004 hatte Samsung 64 Mbit PCRAM-Datenreihen

hergestellt. Ein Jahr später folgten 246 Mbit-Datenreihen. Seit 2006 wirbt Samsung mit einem 512 Mbit PCRAM-Prototyp. Im gleichen Jahr, nur wenige Monate vor Samsung, begann BAE Systems mit dem Verkauf von kommerziellen PCRAM. Intel und STMicroelectronics zeigten quasi zeitgleich ihren ersten 128 Mbit Chip. Schon sehr bald könnte PCRAM eine echte Alternative zum Flash-Speicher werden, und dies mit besserer Skalierbarkeit und schnellerem Datentransfer. Im Vergleich zu den optischen Speichern besteht bei den elektronischen Datenspeichern auf Basis der Phasenwechselmedien noch deutlich mehr Forschungs- und Entwicklungspotential.

Die ersten Realisierungen dieser PRAM Bausteine wurden mit Phasenwechselmaterialien unternommen, die sich als gute Materialien in optischen Speichern erwiesen haben. Aber wie bereits in Abschnitt 1.1 gezeigt, gibt es eine Vielzahl von Möglichkeiten. Da die Herausforderung bezüglich Eigenschaftskontrast zwischen amorpher- und kristalliner Phase bei den optischen Datenspeichern (Reflexion) höher ist, als bei den elektrischen Datenspeichern (Widerstand), können durchaus PC-Materialien in Frage kommen, die bereits bei optischen Datenspeichern ausgeschlossen wurden. Für die optischen Datenspeicher wurden empirisch Materialien gefunden, die zu erfolgreichen Produkten führen, ohne wirklich ein umfassendes Verständnis dieser Materialklassen zu besitzen. Für die Entwicklung von elektronischen Datenspeichern würde es sich lohnen, von der empirischen Herangehensweise für das Finden guter Phasenwechselmaterialien abzuweichen. Auf Basis eines umfassenden Verständnisses können Design-Regeln erstellt werden, mit deren Hilfe elektronische Datenspeicher mit der bestmöglichen Voraussetzung, was das gewählte Material anbelangt, entwickelt werden können. Deshalb werden im folgenden Abschnitt einmal grundsätzlich verschiedene physikalischen Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien beleuchtet, um sich ein Bild über diese Materialien zu machen. So wird deutlich, welche systematische Erforschung dieser Eigenschaften zu den gewünschten Design-Regeln führt.

### 1.3 Physikalische Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien

Dieser Abschnitt dient dazu, sich ein Bild von verschiedenen Materialeigenschaften von Phasenwechselmaterialien zu machen. Das ermöglicht eine Bewertung, ob physikalische Eigenschaften im Vergleich zu anderen Materialklassen wie zum Beispiel Isolatoren, Metallen oder klassischen Halbleitern eher gewöhnlich oder außergewöhnlich sind. Auf diesem Weg soll herausgearbeitet werden, wie schwierig eine einfache Zuordnung zu einer der oben genannten Klassen ist und wie die Ziele dieser Dissertation, die im nächsten Abschnitt folgen werden, bei einem umfassenden Verständnis von Phasenwechselmaterialien helfen können. Materialeigenschaften, die hier betrachtet werden, sind Struktur und Wachstum, elektrische und optische Eigenschaften der Dünnschichten.

**Struktur und Wachstum:** Die Vielfalt an unterschiedlichen Gitterstrukturen macht es schwierig, die Besonderheit der vorkommenden Strukturen der Phasenwechselmaterialien herauszuarbeiten. Dennoch wird in einem kurzen Abschnitt versucht, verschiedene Gittertypen von bestimmten Materialsystemen gegenüber zu stellen [19]. Metalle erstarren in der Regel in kubischer oder in hexagonaler Kristallform. Die häufigsten Typen sind die dichtgepacktesten Varianten fcc, wie zum Beispiel Al, Ag oder Au, und hcp, wie zum Beispiel Mg oder Cd. Die bekanntesten kovalenten Halbleiter wie Silizium oder Germanium treten in der Zinkblende- beziehungsweise Diamantstruktur auf, ionische Isolatoren haben oft eine kubische Kristallstruktur, wie zum Beispiel die NaCl- oder CsCl-Struktur. Besondere Erwähnung beim Vergleich mit Phasenwechselmedien verdient die NaCl-Struktur, in der viele Phasenwechselmaterialien in erster Näherung kristallisieren. Dies ist überraschend, da die Bindung in Phasenwechselmaterialien nur einen sehr kleinen ionischen Charakter hat. Die Struktur von Phasenwechselmedien lässt daher bereits vermuten, dass eine Zuordnung zu einer von diesen genannten Materialklassen nicht ohne weiteres möglich ist. Unter anderem konnten verschiedene Arbeiten [6, 20, 21] zeigen, dass bei den GeSbTe-Legierungen eine metastabile NaCl-Phase ( $Fm3m$ ) auftritt. Auf dem einen Untergitter befinden sich Te-Atome und auf dem anderen befinden sich Leerstellen, Ge- und Sb-Atome. Eine thermisch stabile hexagonale Phase ( $p3m$ ) existiert ebenfalls sowohl für diese Materialfamilie, als auch bei den dotierten  $Sb_2Te$ -Systemen. Trotz der strukturellen Ähnlichkeit zeigen jedoch andere Eigenschaften, dass kristalline Phasenwechselmedien wenig mit ionischen Festkörpern gemein haben. Dies wird im Abschnitt 2.2 noch weiter ausgeführt. Phasenwechselmaterialien werden in der Anwendung als Dünnschicht verwendet, und treten daher in der Regel polykristallin auf. Korngrößen in kristallisierten Phasenwechselmaterialien haben eine Größenordnung von ca. 10 nm [22]. Für die meisten Sputterschichten aus Phasenwechselmaterialien gilt, dass sie nicht oder nur wenig texturiert sind.

**Elektrische Eigenschaften:** Es folgt eine sehr kurze Übersicht über die elektrischen Eigenschaften von Phasenwechselegierungen im Vergleich zu anderen Materialklassen. Metalle haben bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten in der Größenordnung von  $10^5$ - $10^6$  S/cm [23, 24]. Sehr stark dotierte Halbleiter, wie beispielsweise Sb-dotiertes Germanium, verhalten sich ebenfalls ziemlich metallisch und können Leitfähigkeiten von bis zu  $10^2$  S/cm erreichen [25]. Bei Nicht-Metallen ist aber normalerweise die Leitfähigkeit deutlich temperaturabhängig, weshalb die Angabe der Leitfähigkeiten nur Richtwerten entspricht. Halbleiter besitzen Werte für die Raumtemperatur-Leitfähigkeit von  $10^{-9}$ - $10^{-3}$  S/cm, ionische Kristalle besitzen Leitfähigkeiten von  $10^{-8}$ - $10^{-2}$  S/cm. Die begriffliche Trennung von Halbleitern und Isolatoren ist daher etwas künstlich und man sieht meist die Materialien mit optischen Bandlücken von  $<2$  eV als Halbleiter an. Es gibt allerdings auch Isolatoren wie zum Beispiel Polystyrol, die Leitfähigkeiten von bis zu  $10^{-18}$  S/cm und weniger besitzen können. Die Leitfähigkeiten von kristallinen Phasenwechselmedien variieren meist zwischen  $10^1$ - $10^3$  S/cm, von amorphen sogar deutlich kleiner  $10^{-2}$  S/cm [26]. Die Höhe der Leitfähigkeit hängt von

dem Produkt der Ladungsträgerkonzentration und der Mobilität ab, die sich direkt aus der Drude-Stoßzeit (auch Streuzzeit genannt) eines Leitungselektrons ableiten lässt. Typische Ladungsträgerkonzentrationen bei Raumtemperatur sind für Metalle  $10^{23} \text{ cm}^{-3}$ , was der Größenordnung der Atomkonzentrationen entspricht. Für intrinsische Halbleiter liegt der Wert eher bei  $10^{15} \text{ cm}^{-3}$  und für Isolatoren um  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Letztere sollen nur Richtwerte sein, da sie unter anderem von der Bandlücke abhängen und sehr empfindlich beispielsweise auf Defekte reagieren. Die Mobilitäten sind abhängig von der effektiven Masse und proportional zu den Streuzzeiten, die nun diskutiert werden. Sie hängen in erster Linie davon ab, wie perfekt die Periodizitäten der Gitter sind. Für Metalle besitzen die Streuzzeiten eine Größenordnung von  $10^{-14}$ - $10^{-13}$  s, für Halbleiter oder einige Isolatoren können diese Werte deutlich größer sein ( $\gg 10^{-13}$  s) [27]. Studien an Volumen-Festkörpern zeigten bei Phasenwechsellegierungen Ladungsträgerkonzentrationen von ca.  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$  beziehungsweise Stoßzeiten in der Größenordnung von  $10^{-14}$  s [28]. Hierbei handelt es sich allerdings immer um die stabile hexagonale Phase. Als Volumen-Festkörper sind hier Legierungen gemeint, die aus der Schmelze gezogen worden sind, und daher nicht als Dünnschicht auf einem Substrat untersucht worden sind.

**Optische Eigenschaften:** Kurz diskutiert werden die optischen Eigenschaften  $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$  im spektralen Bereich 0,025-5 eV, wobei sich 0,025 eV für Phasenwechselmedien bereits oberhalb der Phononenmoden befindet. Die optischen Eigenschaften von Metallen werden von den freien Elektronen dominiert, die dafür sorgen, dass  $\epsilon_1(\omega)$  meist kleiner Null bleibt,  $\epsilon_2(\omega)$  sehr groß ist und Interbandübergänge unwichtiger sind, denn die Eindringtiefe des Lichts ist sehr gering. Für Halbleiter und Isolatoren sieht das anders aus. Freie Ladungsträger wirken sich normalerweise nicht auf die optischen Eigenschaften aus und es tritt eine Bandlücke auf. Normalerweise ist der Wert von  $\epsilon_1(\omega)$  unterhalb der Bandlücke relativ konstant und um so größer, je kleiner die Bandlücke ist [29]. Isolatoren besitzen meist Werte für  $\epsilon_1(\omega < \omega_{\text{GAP}})$  zwischen 2-4 [24], für Halbleiter können die Werte auch 10-20 erreichen [30]. Von kristallinem  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  wurde der Wert für  $\epsilon_1(\omega)$  als 35 ermittelt [31]. Andere Studien an  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  zeigten Bandlücken von 0,7 eV in der amorphen Phase und von 0,5 eV in den auftretenden kristallinen Phasen [32]. Dotierte  $\text{Sb}_2\text{Te}$ -Systeme wie  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  wurden ebenfalls untersucht und zeigten ebenfalls sehr hohe Werte für  $\epsilon_1(\omega)$  [13]. Allerdings sind diese Werte mit Hilfe optischer Spektroskopie beziehungsweise Ellipsometrie ermittelt worden. Deshalb ist es bei den genannten Bandlücken schwer, Aussagen über den Verlauf von  $\epsilon_1(\omega)$  unterhalb der Bandlücke zu machen, da sich die Bandlücken nicht im spektralen Bereich der verwendeten Messgeräte befinden. Besonders die kristallinen  $\text{Sb}_2\text{Te}$ -Systeme weisen im niederenergetischen spektralen Bereich eine so hohe Absorption auf, dass eine genaue Bestimmung der Bandlücke nicht möglich ist.

Die Materialklasse der Phasenwechselmedien wurde aus struktureller, elektronischer und optischer Sicht etwas näher betrachtet, was einen groben Überblick über diese Material-

klasse gewährt. Die auftretende kubische Struktur alleine sagt noch wenig aus, wobei diese Struktur ein Hinweis ist, dass die Bindungen nicht metallisch sondern eher kovalent oder ionisch sein könnten. Die elektrischen Eigenschaften der kristallinen Phase überraschen allerdings mit hohen Werten. Leitfähigkeiten und Ladungsträgerkonzentrationen befinden sich in einem nicht strikt definierbaren Bereich zwischen stark dotierten Halbleitern und Metallen. Man zählt die Phasenwechsellegierungen zu den degenerierten Halbleitern mit kleinen Bandlücken, jedoch wurde der Bereich unterhalb und um die Bandlücke bisher wenig erforscht, da konventionelle Lichtquellen für Spektrometer im sichtbaren Spektralbereich oft kein Signal mehr unterhalb von 0,7 eV besitzen. Es besteht noch Bedarf in der Erforschung dieses infraroten spektralen Bereichs, zumal bei den gegebenen elektrischen Eigenschaften im Kristallinen sich dort die freien Elektronen bemerkbar machen sollten. Weiterhin wäre es wichtig, genauere Informationen bezüglich  $\epsilon_1(\omega < \omega_{\text{GAP}})$  zu erhalten, da man aus den bereits vorhandenen, zum Teil oben genannten Studien [31, 32, 13] wegen der überaus hohen Werte von  $\epsilon_1(\omega = 1 \text{ eV})$  vermuten kann, dass die Werte für  $\epsilon_1(\omega < \omega_{\text{GAP}})$  im Vergleich zu den anderen Materialklassen sehr hoch sind.

## 1.4 Ziel der Arbeit

Die vorangegangenen Abschnitte geben einen Überblick über die Materialklasse, mit der sich die Dissertation beschäftigt. Es wird kurz auf bereits realisierte und noch mögliche Anwendungen dieser Materialklasse eingegangen. Anschließend werden grundlegende Materialeigenschaften von Phasenwechsellegierungen betrachtet. Ein umfassendes Verständnis dieser Materialklasse wird dazu führen, dass auf diesem Wege neue PC-Materialien für optimale Anwendungen designt werden können. In diesem Abschnitt werden die Inhalte dieser Dissertation beschrieben, die zusammen dazu beitragen, dem oben genannten Ziel etwas näher zu kommen.

Besonders über die optischen Eigenschaften ist es möglich, Aussagen über das elektronische System zu machen. Optische Eigenschaften geben zum Beispiel die Möglichkeit, erlaubte Interbandübergänge zu beschreiben. Hier wird bereits der große optische Kontrast zwischen der amorphen und kristallinen Phase von PC-Materialien bei Laserenergien von 1,59 eV (CD), 1,91 eV (DVD) oder 3,06 eV (Blu-ray) ausgenutzt. Für die Anwendung ist also der Bereich oberhalb der Bandlücke relevant. Allerdings sind über die optischen Eigenschaften unterhalb der Bandlücke Aussagen über die elektronische Polarisierbarkeit dieser Materialien möglich. Die Polarisierbarkeit stellt ein Fingerabdruck für die chemischen Bindungsverhältnisse dar. Die Bandlücke selbst liegt bei den PC-Materialien, wie bereits erwähnt, oft unterhalb des spektralen Bereichs von gängigen Lichtquellen optischer Spektroskopie, weshalb die Infrarotspektroskopie die richtige Methode zur Ermittlung von Bandlücken von Pha-

senwechselmedien darstellt. Falls die Leitfähigkeiten zum spektralen Bereich des verwendeten Spektrometers passen (Details im Abschnitt 2.3.2.2) sind auch Aussagen über elektronische Transporteigenschaften möglich. Die Spektroskopie im optischen und infraroten Bereich ist eine mächtige Methode und sehr vielversprechend im Hinblick auf das Finden der erwähnten Design-Regeln. Das systematische Erforschen optischer Eigenschaften von Phasenwechsellegierungen mit unterschiedlichen Komponenten und Stöchiometrien ist im Wesentlichen Ziel dieser Arbeit.

In den Grundlagen wird zunächst auf den Phasenwechsel selbst eingegangen, um zu klären, welche physikalischen Prozesse im einzelnen wichtig für ein auf dem Markt erfolgreiches PC-Materialsystem sind. Es wird dabei auf Materialeigenschaften eingegangen, die für die Anwendung selbst wichtig sind. Anschließend folgt eine Aufarbeitung wichtiger Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Phasenwechselmaterialien, um zu zeigen, welchen Beitrag die Erforschung optischer Eigenschaften liefern kann. Anschließend wird auf die Theorie der optischen Eigenschaften eingegangen. Zunächst werden optische Eigenschaften ganz allgemein aus den Maxwell-Gleichungen hergeleitet. Es wird gezeigt, dass die dielektrische Funktion eine vollständige Beschreibung der optischen Eigenschaften liefert. Es folgt die Darstellung physikalisch sinnvoller optischer Modelle, die den Verlauf der dielektrischen Funktion ganz allgemein wiedergeben können. Dann folgt die Präsentation der dielektrischen Funktionen, die mit Hilfe spezifischer Modelle realisiert werden, um Materialklassen wie Metalle, Halbleiter, Isolatoren und Phasenwechselmaterialien vernünftig zu beschreiben. Weiterhin wird darauf eingegangen, wie die ermittelten Spektren zu Stande kommen und wie gut die Modelle in der Lage sind, interessante und relevante Parameter wie verschiedene Transportparameter, elektronische Polarisierbarkeit oder Bandlücke zu extrahieren. Zum Schluss werden die experimentellen und analytischen Methoden vorgestellt, die in dieser Dissertation verwendet werden.

Prinzipiell werden im Ergebnissteil die optischen Eigenschaften der amorphen und kristallinen Phase von vielen Systemen im spektralen Bereich von 0,05-4 eV untersucht, einmal aus den verschiedenen Materialfamilien aus Abschnitt 1.1, und zum Vergleich auch verschiedene andere Systeme. Bei letzteren ist nicht ganz eindeutig, ob sie die oben definierten Anforderungen an PC-Materialien erfüllen, wie zum Beispiel verschiedene Selenide. Der untersuchte spektrale Bereich wird mit Hilfe einer Kombination aus Infrarotspektroskopie und optischer Ellipsometrie realisiert. Im ersten Abschnitt von Kapitel 3 wird die Besonderheit der Bindungsverhältnisse der kristallinen Phase in Phasenwechselmedien herausgearbeitet, was durch die Untersuchung der optischen Eigenschaften möglich ist. Es wird gezeigt, dass sich die Bindungsverhältnisse zwischen der amorphen und kristallinen Phase ändern, was bezogen auf andere Materialklassen sehr ungewöhnlich ist. Anhand vieler verschiedener Legierungen wird versucht, Trends in der Verschiedenheit der Bindungsverhältnisse zwischen den beiden Phasen zu identifizieren. Des Weiteren werden Transportparameter wie Leitfähigkeit, Ladungsträgerdichte und Mobilität aus den Spektren ermittelt. Dies ist jedoch

nur in der kristallinen Phase möglich, da nur hier freie Ladungsträger des Systems zu den optischen Eigenschaften im oben genannten Spektralbereich beitragen. Verschiedene Legierungen zeigten das Problem der Diffusion mit den gewählten Substraten, weshalb ein kurzer Abschnitt auf diese Problematik eingeht. Außer der Stöchiometrie und der Wahl der Komponenten haben temperaturabhängige Messungen des elektrischen Widerstands verschiedener Legierungen gezeigt, dass der Zustand der kristallinen Phasen unter Umständen nicht eindeutig definiert ist und durch unterschiedliche thermische Behandlung variiert werden kann [26]. Für verschiedene Systeme wurde dieser Effekt durch Messung der elektrischen und optischen Eigenschaften untersucht und es wird eine Erklärung dieses Phänomens präsentiert. Ebenfalls ergaben sich durch das Heizen reproduzierbare Trends bezüglich der amorphen Spektren, die prinzipiell dabei helfen können, das Phänomen *Drift* in der amorphen Phase (siehe Abschnitt 2.1) zu erklären. Die Messserie ergab einen weiteren interessanten Effekt, der bei der Kristallisation von GeTe auftritt. Mit Hilfe der optischen Spektroskopie in Kombination mit Röntgendiffraktometrie und Kalorimetrie konnten Einblicke in das Kristallisationsverhalten von GeTe-Dünnschichten gewonnen werden. Abschließend werden Tieftemperatur-Infrarotmessungen von verschiedenen Phasenwechsellegierungen im Temperaturintervall 5-350 K präsentiert. Es wird gezeigt, dass eine Temperaturabhängigkeit optischer Parameter wie zum Beispiel Bandlücke oder elektrischer Transportparameter ermittelt werden kann, die eine rein elektronische und keine strukturelle Ursache besitzt. Dabei sind einzigartige Aussagen über die Besonderheit der Phasenwechsellegierungen möglich, was dazu führen wird, dem umfassenden physikalischen Verständnis dieser beeindruckenden Materialklasse ein wenig näher zu kommen.

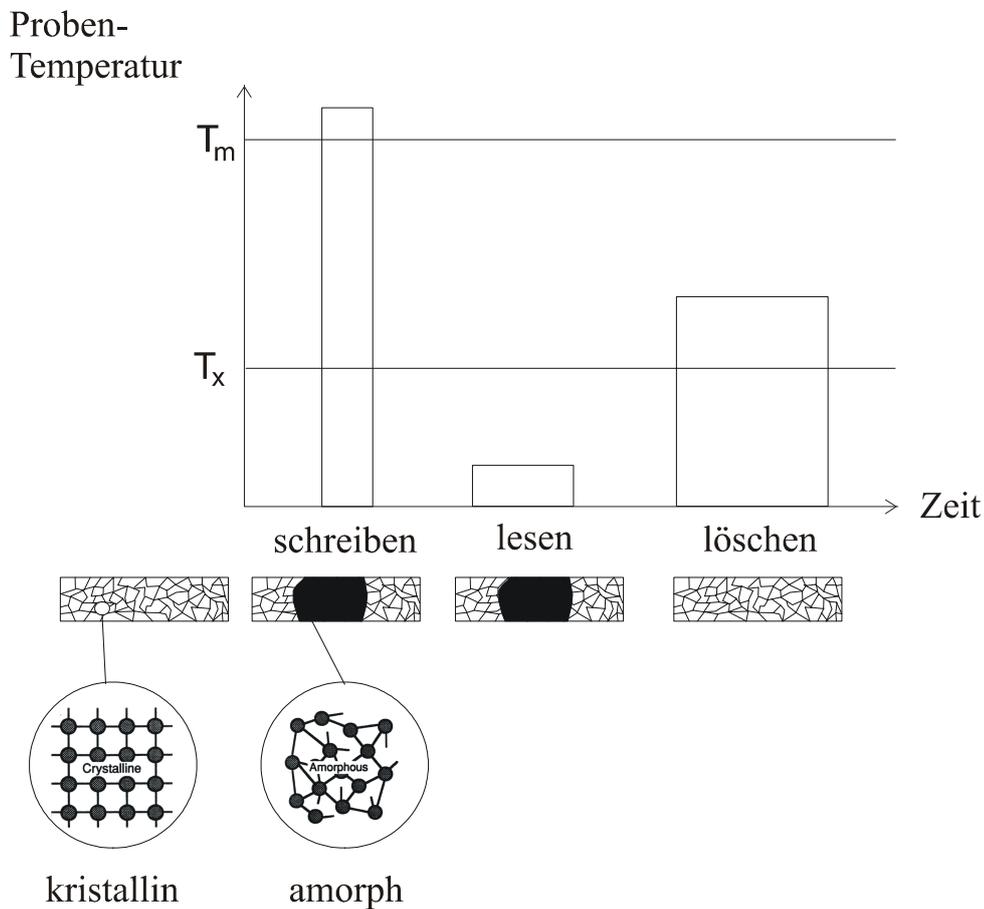


## Grundlagen

In den Grundlagen soll zunächst das Prinzip des Phasenwechsels beschrieben werden. Dabei wird insbesondere darauf eingegangen, welche physikalischen Materialeigenschaften konkret wichtig für die jeweilige Herausforderung der Speichieranwendung ist. Die Optimierung dieser Eigenschaften im Hinblick auf das fertige Produkt stellt einen großen Teil der wissenschaftlichen Bemühungen auf dem Gebiet der Phasenwechselmedien dar. Da es hier bereits um Eigenschaften des Datenspeichers geht, die nur zum Teil von den Materialeigenschaften der Phasenwechselmaterialien abhängen, führen diese Bemühungen nicht unbedingt zu einem besseren Materialverständnis. Deshalb wird im folgenden Abschnitt ein Versuch unternommen, wichtige wissenschaftliche Veröffentlichungen auf diesem Gebiet zusammenzufassen, um darzustellen, wie die optischen Eigenschaften dabei helfen können, ein besseres Materialverständnis bezüglich dieser speziellen Legierungen zu erhalten. Die optischen Eigenschaften bilden einen Schwerpunkt dieser Dissertation, weshalb sie ein umfassendes Kapitel einnehmen. Dabei geht es zunächst um die Fragestellung, wie optische Eigenschaften mathematisch beschrieben werden. Anschließend werden Modelle und konkrete dielektrische Funktionen präsentiert, die mikroskopisch im Material, insbesondere in den Phasenwechselmaterialien, die optischen Eigenschaften darstellen können.

### 2.1 Prinzip des Phasenwechsels

Abbildung 2.1 verdeutlicht das Prinzip des Phasenwechsels bei Phasenwechselmaterialien. Auf der y-Achse ist die Temperatur der Probe, auf der x-Achse die Zeit aufgetragen. Jeder amorphe Festkörper besitzt eine Glasübergangstemperatur  $T_G$ , die sich dadurch auszeich-



**Abbildung 2.1:** Prinzip des Phasenwechsels: Durch einen Laser- oder Strompuls hoher Intensität wird das PC-Material zum Schreiben eines Bits lokal über die Schmelztemperatur  $T_M$  gebracht. Bei hinreichend schneller Kühlrate wird ein bestimmtes Volumen amorphisiert. Zum Auslesen des Zustands dieses Volumens wird ein Puls mit niedriger Intensität benötigt. Damit sich die Struktur bei diesem Vorgang nicht verändert, darf das Volumen nicht über die Kristallisationstemperatur  $T_X$ , beziehungsweise  $T_C$  gebracht werden. Zum (Re-) Kristallisieren des Volumens muss der Puls so gewählt sein, dass die erreichte Kühlrate niedrig genug ist, damit sich das Material zur Kristallisation lange genug zwischen  $T_X$  und  $T_M$  befindet. Bild zur Verfügung gestellt von Ralf Detemple [13]

net, dass ab dieser Temperatur die Beweglichkeit der Atome einen definierten Wert überschreitet. Dies kann anhand der Viskosität gemessen werden, die bei  $T_G$  einen Wert von circa  $10^{12}$  Pa s besitzt [33]. Das Temperaturintervall bis zur Schmelztemperatur  $T_M$ , dem Phasenübergang zwischen der festen und der flüssigen Phase, kann je nach Material unterschiedlich groß sein. Bei Phasenwechselspeichern wird der Übergang zwischen der amorphen und der kristallinen Phase bei der Kristallisationstemperatur  $T_X=T_C$  (bei Phasenwechselmaterialien:  $\sim T_G$ ) ausgenutzt, der sich durch einen hohen Kontrast bezüglich der Reflexion bei optischen Anwendungen und bezüglich des Widerstands bei elektrischen Anwendungen auszeichnet. Um einen kristallinen Bereich zu amorphisieren, wird er zum Beispiel mit einem Laserpuls oder einem elektrischen Puls über die Schmelztemperatur  $T_M$  aufgeheizt. Durch eine ausreichend hohe Kühlrate wird den Atomen nicht genügend Zeit gegeben, eine langreichweitig geordnete Phase anzunehmen. Ausreichend hohe Kühlraten sind erreichbar, wenn die Wärme in hinreichender Menge abgeführt werden kann, was bei einem geeigneten Substrat und einer geeigneten Schichtdicke für viele Materialien möglich ist, sofern die amorphisierten Bereiche nicht zu groß sind. Diese Randbedingungen kommen den Anforderungen an Speicheranwendungen sogar entgegen, da hohe Speicherdichten eines der Ziele sind. Dies wird im nächsten Abschnitt weiter ausgeführt. Um einen amorphen Bereich auf einer Phasenwechselmaterial-Dünnschicht zu erstellen, sind also kurze Laser- oder elektrische Strompulse mit hoher Intensität und einer steil abfallenden Flanke nötig, in der Abbildung mit *Schreiben* gekennzeichnet. Die Kristallisation hingegen benötigt einen Laser- oder elektrischem Strompuls mittlerer Intensität. Die Temperatur des Materials muss sich ausreichend lange zwischen der Glasübergangstemperatur  $T_G$  und Schmelztemperatur  $T_M$  befinden, damit die Atome bei ausreichender Beweglichkeit genügend Zeit haben, um in eine (meta)stabile Phase zu gelangen. Die (Re-) Kristallisation ist also der Prozess, in der Abbildung mit *Löschen* bezeichnet, der die meiste Zeit in Anspruch nimmt und damit der limitierende Faktor in der Schnelligkeit der Speicheranwendung darstellt. Deshalb ist das Verständnis der schnellen Kristallisation in Phasenwechselmaterialien, die auf einer Zeitskala von Nanosekunden abläuft, von hohem wissenschaftlichem Interesse. Der Leseimpuls, also ein Abfragepuls bezüglich der aktuell eingestellten Phase, besitzt eine niedrigere Intensität, damit die dabei entstehende Wärme den Zustand des Bits nicht verändert. Damit ergeben sich für die optische oder elektrische Speicheranwendung eine Reihe von Anforderungen, denen ein PC-Material entsprechen muss. Zur Erfüllung dieser Anforderungen wäre es wichtig, bestimmte Materialeigenschaften zu verstehen und diese steuern zu können [13, 34]. Wie in der Einleitung beschrieben, zeichnen sich Phasenwechselmaterialien dadurch aus, dass sie *schnell* und *stabil* sind, und zusätzlich einen hohen *Kontrast* besitzen. Was das genau für die physikalischen Eigenschaften der Phasenwechselmaterialien bedeutet, und was darüber hinaus für Anforderungen an produktfertige Datenspeicher gestellt werden, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

Für eine eindeutige Bestimmung des aktuellen Zustandes muss der Kontrast bezüglich der Reflexion im optischen Speicher oder der Widerstand im elektrischen Speicher groß ge-

nug sein. Besonders ersteres stellt für die meisten Nicht-Phasenwechselmaterialien eine unüberwindliche Herausforderung dar. Aber selbst für PC-Materialien ist es wichtig, dass dieser Kontrast so groß wie möglich ist. Damit auch nach vielen Schreib- und Löschkzyklen ein eindeutiger Zustand bestimmt werden kann, muss gewährleistet sein, dass ein Zustand durch Einstellen bestimmter Parameter in einem bestimmten Intervall (wie Intensität, Länge, usw.) auch eindeutig erreicht werden kann. Besonders im Hinblick auf Speicheranwendungen mit mehr als zwei Zuständen (sogenanntem Multi-Level-Storage), in denen man beispielsweise durch das gezielte Einstellen von amorphen Phasen mit unterschiedlichen elektrischen Widerständen drei oder mehr Bits erhält, ist diese Voraussetzung sehr wichtig. Auf der anderen Seite gibt es bei elektrischen Datenspeichern Anforderungen an die Materialien, die einen kleinen Kontrast zur Folge haben würden, was nun näher ausgeführt wird. Es geht um den Stromverbrauch der Anwendung, der natürlich so gering wie möglich sein soll. Da die amorphe Phase durch Aufschmelzen des Systems realisiert wird, muss dem System hier die meiste Wärme zugefügt werden. Damit die dafür erforderlichen Ströme so gering wie möglich sind, ist es günstig, wenn die kristalline Phase so hochohmig wie möglich ist. Für den Kristallisationsprozess muss aber ebenfalls Wärme in das System gebracht werden. Damit dafür ausreichende Ströme realisiert werden können, würde man für die Anwendung disqualifizierende Spannungen benötigen, wenn diese Materialklasse nicht einen Effekt zeigen würde, der sich *Threshold Switch* nennt. Dieser Effekt zeichnet sich dadurch aus, dass ab einer gewissen Übergangsspannung oder Schwellspannung (*Threshold Voltage*) der Strom ansteigt und sich ohne Verlassen des amorphen Zustandes ein beinahe kristalliner Widerstand zeigt [3]. Dadurch ist es möglich, das *Bit* bei moderaten Spannungen zu kristallisieren. Die Aufgabe vieler wissenschaftlicher Bemühungen ist es, diesen besonderen Effekt zu erklären und darauf aufbauend PC-Materialien zu finden, die möglichst niedrige Übergangsspannungen zeigen. Hier gibt es Studien, die besagen, dass Phasenwechselmaterialien mit niedrigen amorphen Widerständen auch niedrige Übergangsspannungen haben [34]. Materialien mit möglichst hohen kristallinen - und niedrigen amorphen Widerständen haben damit automatisch einen ungewollt kleinen Kontrast. Eine weitere wichtige Eigenschaft eines Datenspeichers ist die Wiederbeschreibbarkeit. Es geht darum, wie oft man die Phase wechseln kann, ohne dass sich die Eigenschaften des Datenspeichers ändern. Zwischen der amorphen und der kristallinen Phase gibt es einen Dichtekontrast, der für viele Phasenwechselmedien zwischen 5-10% beträgt. Die permanente Änderung der Dichte, die zu Spannungen im System führt, kann auf Dauer zu Rissen oder Verformungen führen. Deshalb sollte ein PC-Material in der Anwendung einen möglichst kleinen Dichtekontrast besitzen [35]. Eine größere Herausforderung für eine gute Wiederbeschreibbarkeit ist die Phasenseparation der einzelnen Elemente der Legierung. Besonders viele wachstumsdominierte Materialien aus der Reihe der  $Sb_{2+x}Te$ -Legierungen zeigen Phasenseparation, wenn sie für lange Zeit (die Zeitskala entspricht ca. Stunden oder Tage) auf einer bestimmten Temperatur oberhalb der Glasübergangstemperatur gehalten werden. Günstig für die Phasenwechsel in Speicheranwendungen allerdings sind die schnelleren Zeitskalen, die sich um mindestens zehn Größenordnungen von den für Phasenseparation erforderlichen Zeitskalen unter-

scheiden. Die Legierungen sollten in der Anwendung nicht die Zeit für Phasenseparation haben. Allerdings könnte diese für  $10^{10}$ - $10^{14}$  Schreibzyklen eben doch eine höhere Bedeutung bekommen [13]. Die Stabilität der Daten ist ein ganz anderer zusätzlicher Aspekt, den insbesondere die meta-stabile amorphe Phase durch eine ausreichend hohe Glasübergangstemperatur erfüllen muss. Ein minimales Ziel ist, dass die amorphe Phase bei  $85\text{ °C}$  zehn Jahre unverändert bleibt. Die Stabilität des amorphen Zustandes kann durch Messen der Kristallisationstemperatur und der Kristallisationskinetik studiert werden. In diesem Zusammenhang wird auf das bisher unzureichend erforschte Phänomen *Drift in der amorphen Phase* aufmerksam gemacht. Dieser Effekt zeigt einen Anstieg des elektrischen Widerstands in der amorphen Phase in Abhängigkeit von der Zeit, der in jedem Fall hinderlich für eine erfolgreiche Speicheranwendung ist. Ein letzter Aspekt, der an dieser Stelle bezüglich der Materialanforderungen im Hinblick auf ein Speichermedium diskutiert wird, ist die Datendichte. Diese wird gegeben durch die minimale Strukturgröße  $d_{\min}$ . Ohne den Einsatz der Nahfeldoptik ist in optischen Anwendungen diese Strukturgröße beugungsbegrenzt durch  $d_{\min}=1,22\lambda/NA$ , wobei NA die numerische Apertur der Optik ist. In den bisher realisierten optischen Anwendungen (CD, DVD, Blu-ray) ging man deshalb zu größeren numerischen Aperturen (bis 0,85) und zu kleineren Wellenlängen (bis 405 nm) über, wobei hier die Phasenwechselmedien auch in diesem spektralen Bereich einen ausreichend hohen Kontrast zeigen müssen. Für elektrische Datenspeicher stellt die Realisierung durch PC-Materialien bezüglich der Datendichte besonders große Vorteile dar. Je kleiner zum Beispiel das zu schaltende Volumen ist, desto weniger Energie wird für den Phasenwechsel benötigt. Dies ist für Phasenwechselspeicher eine günstige Voraussetzung bezüglich der Skalierung. Die Strukturgrößen der aktiven Zellen sind bei den Konkurrenten wie zum Beispiel dem Flash Memory deutlich ungünstiger. Datendichten in der Größenordnung von  $100\text{ GB/inch}^2$  oder höher sollten mit PC-Materialien ohne weiteres möglich sein.

Der vorangegangene Abschnitt zeigt, dass es eine Reihe von unterschiedlichen Anforderungen an Phasenwechselmaterialien gibt, die teilweise völlig unabhängig von einander sind. Manche scheinen sogar Materialeigenschaften zu fordern, die zu konträren Anforderungen führen. Die Materialwahl der bisher realisierten optischen Datenspeicher und der elektrischen Speicher, bei denen bereits Prototypen vorhanden sind, ist empirisch getroffen worden. Bei einem tiefer gehenden oder sogar umfassenden Materialverständnis sind Voraussetzungen darüber möglich, welche Legierung für eine bestimmte Anwendung ein Paket von optimalen Eigenschaften besitzt. Deshalb ist es einerseits wichtig, das Wissen über Legierungen, die als gute PC-Materialien bekannt sind, auszubauen, und andererseits das Wissen über die gesamte Materialklasse im Vergleich zu Nicht-Phasenwechselmedien grundlegend zu erweitern.

### 2.2 Die Geschichte der Phasenwechselmaterialien

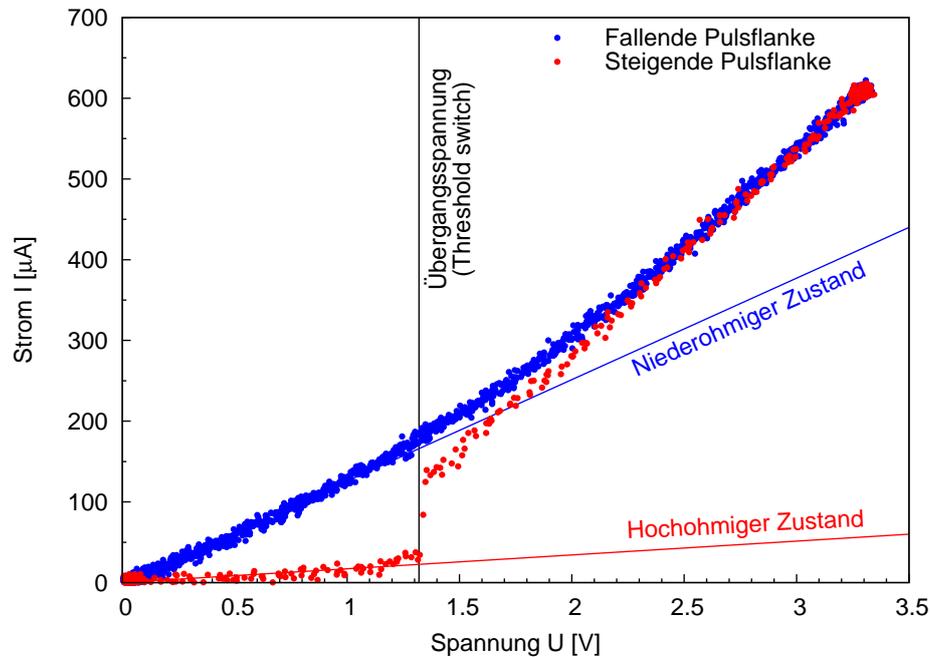
In diesem Abschnitt wird der Versuch unternommen, wichtige Meilensteine in der Erforschung der Phasenwechselmedien aufzuzeigen, um eine Übersicht über die bisherigen wissenschaftlichen Errungenschaften zu gewinnen. Dabei geht es insbesondere darum, wie wichtig die Erforschung der optischen Eigenschaften für die Physik der Phasenwechselmaterialien ist.

Neben den Publikationen selbst gibt es zwei Bücher, die sich mit optischen und elektrischen Datenspeichern auf der Grundlage von Phasenwechselmedien beschäftigen, die wiederum bei dieser Aufarbeitung geholfen haben [36, 37].

#### 2.2.1 Die Entwicklung der PC-Materialien bis in die 90er Jahre

Eine der frühesten Veröffentlichungen, in denen ein Chalkogenid thermisch von einem Zustand niedriger Leitfähigkeit in einen Zustand mit hoher Leitfähigkeit geschaltet wurde, ist die 1923 erschienene von Waterman [38]. Waterman studierte den glühelektrischen Effekt am Beispiel von  $\text{MoS}_2$  und zeigte, wie sich die Leitfähigkeit unter dem Einfluss von strominduzierter Wärme erhöht und die Veränderung permanent ist. Er spricht zwar von struktureller permanenter Veränderung, jedoch meint er hierbei noch nicht die kristallinen und amorphen Phasen. Völlig unabhängig davon entwickelte Zachariasen 1932 ein Modell der amorphen Phase, das für die Anordnung der Atome in vielen Gläsern bis heute eine gute Beschreibung liefert [39]. Es beschreibt die amorphe Phase als kontinuierliches zufälliges Netzwerk, welches mehr oder weniger eine Nahordnung ähnlich der kristallinen Phase besitzt und wo es keine Fernordnung gibt. In erster Näherung erscheint dieses Modell allgemein plausibel für jede amorphe Phase, jedoch zeigen jüngste Veröffentlichungen, dass es für Phasenwechselmedien Abweichungen gibt. Dieser Punkt wird später weiter ausgeführt. In den fünfziger Jahren trat langsam die Erforschung von Metalloxiden, Halbleiteroxiden und Chalkogeniden in den Vordergrund, die für die Entwicklung von Computer und zugehörigen Speichern wichtig waren. Dies war eine der Motivationen für die Erforschung der physikalischen Eigenschaften der in Abschnitt 1.1 genannten Materialklassen. Das wissenschaftliche Interesse in diesem Gebiet war bis in die sechziger Jahre nicht sehr verbreitet, da eine lukrative Anwendung fehlte.

Pearson et al. gehörten zu den ersten, die ein Chalkogenid elektrisch reversibel schalteten. Sie zeigten in ihrer Veröffentlichung eine Strom-Spannungs-Kennlinie von  $\text{AsTeI}$ , die zwei stabile Zustände mit unterschiedlicher Leitfähigkeit aufweist [37]. Pearson zeigte diesen Effekt, ohne darauf einzugehen, ob der Effekt für Anwendungen interessant sein könnte und



**Abbildung 2.2:** *Threshold Switching in einem Phasenwechselmaterial: Im amorphen Zustand wird ein Bit mit einem Nanosekunden-Strompuls in den kristallinen Zustand geschaltet. Dabei wurden in situ Strom und Spannung gemessen. Der zeitliche Abstand zwischen zwei Datenpunkten beträgt 4 ns. In rot sind die Messwerte der steigenden Pulsflanke, in blau der fallenden Pulsflanke aufgetragen. Bei 1,3 V sieht man die Übergangsspannung (Threshold Switch), in der der hochohmige Zustand verlassen wird und der Stromfluss abrupt ansteigt. Dabei entsteht bei Phasenwechselmedien soviel Wärme, dass die Probe kristallisiert (Memory Switch) und eine Trennung von Threshold Switch und Memory Switch nicht möglich ist. Der Graph wurde gemessen von G. Bruns innerhalb seiner Diplomarbeit und von D. Lencer erstellt [40].*

ohne eine Erklärung für das Phänomen zu liefern. Als Erfinder des elektrischen Datenspeichers gilt Ovshinsky, der 1968 die beiden Effekte *Threshold Switching* und *Memory Switching* entdeckte [3]. Der Effekt *Threshold Switching* beschreibt einen abrupten Anstieg der Leitfähigkeit einer amorphen Legierung oberhalb einer bestimmten Übergangsspannung ohne strukturelle Veränderung. Mit *Memory Switching* ist ein vergleichbarer Effekt gemeint, allerdings mit dem Unterschied, dass hier die Veränderung der Leitfähigkeit permanent und auf eine strukturelle Veränderung (Kristallisation) des Materials zurückzuführen ist. Da die amorphen Legierungen, die er benutzte, wie zum Beispiel SiGeAsTe, sehr langsam kristallisieren, und daher zur Kristallisation sehr viel Wärme benötigt wird, konnte er die genannten Effekte sehr gut trennen. Gerade der *Memory Switch* war vielversprechend in der Entwicklung nicht flüchtiger Datenspeicher.

Zwischen 1978 und 1984 gibt es einige Veröffentlichungen von Adler, die sich den elektrischen Eigenschaften von amorphen Chalkogeniden widmen. Er zeigt die charakteristischen Merkmale des Phänomens *Threshold Switching* und schlussfolgert, dass es ein rein elektronischer Effekt ist, den er mit einem Modell beschreiben kann [41]. Speziell für Chalkogenide beschreibt Adler den *Threshold Switch* als elektronischen, und den *Memory Switch* als thermischen Effekt [42]. Er beschreibt sogar den S-förmigen Verlauf der Strom-Spannungskennlinie von Chalkogeniden mit einem einfachen Modell, in dem elektrischer Transport über (Loch-)Defektzustände angenommen wird, die ab einem bestimmten elektrischen Feld gefüllt werden [43].

In den nächsten 30 Jahren war eines der Hauptprobleme bei der Entwicklung verkaufsfähiger Anwendungen von nichtflüchtigen elektronischen Datenspeichern auf der Basis von Phasenwechselmaterialien jedoch unter anderem der enorme Stromverbrauch, der in Abschnitt 2.1 beschrieben wurde. Die damals bekannten Phasenwechselmedien hätten zu Datenspeichern geführt, die deshalb im Vergleich zu anderen Realisierungsmöglichkeiten eines Datenspeichers einen zu großen Nachteil haben. Auf anderen Gebieten, wie beispielsweise Datendichte und Schnelligkeit bieten Phasenwechselmedien aber Vorteile. Deshalb wurde in den folgenden Jahren die Suche nach besseren Phasenwechselmaterialien intensiv betrieben.

In den 70er Jahren begannen Philips und Sony mit der Entwicklung optischer Datenspeicher. Die Errungenschaften mündeten 1983 in dem fertigen Produkt *Compact Disc* (CD), das in digitaler Form 74 Minuten Musik speichern kann. Für das Speichern digitaler Daten in Rechneranwendungen folgte 1985 die CD-ROM (*Compact Disc Read-Only Memory*), später die CD-R (*Compact Disc Recordable*). Erst 1994 gab es die ersten wiederbeschreibbaren CD-RW (*Compact Disc Rewriteable*). In den späten 80er Jahren und Anfang der 90er Jahren gab es die ersten Veröffentlichungen von Yamada et al. über GeSbTe-Systeme, die zu erfolgreichen optischen wiederbeschreibbaren Datenspeichern geführt haben [6, 44]. Viele Veröffentlichungen des letzten Jahrzehntes sind motiviert durch die bereits erfolgreichen opti-

schen und noch vielversprechenden optischen und elektronischen Speicheranwendungen. Im Folgenden wird von der chronischen Reihenfolge etwas abgewichen, da viele verschiedene physikalische Phänomene und Eigenschaften von Phasenwechselmedien seitdem parallel erforscht worden sind. Dabei spielen verschiedene Aspekte der Festkörperphysik eine wichtige Rolle. Einerseits besitzen die Teilgebiete teilweise nur wenig Überlapp, wie zum Beispiel optische und kinetische Eigenschaften. Auf der anderen Seite können gezielt zum Beispiel stöchiometrische Trends von unterschiedlichen physikalischen Eigenschaften miteinander verglichen werden.

### 2.2.2 Die Entwicklung der PC-Materialien bis heute

Phasenwechselmedien wurden um die Jahrtausendwende bereits erfolgreich als Dünnschichten in optischen Datenspeichern angewendet. Dabei gibt es einmal das Bestreben, die Materialien sozusagen im Einsatz zu untersuchen, das heißt in Strukturen, die denen in Anwendungen entsprechen. Beispiele sind Untersuchungen von kristallinen Strukturen, die mit Hilfe eines Lasers innerhalb eines amorphen Films hergestellt worden sind und Abmessungen von ein bis zwei Mikrometern besitzen. Zu den untersuchten Eigenschaften zählt die Oberflächenbeschaffenheit mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie oder die direkte Messung der Reflexion. Ergänzend gibt es verschiedene Realisierungen von elektrisch schaltbaren Strukturen, in denen der Widerstand direkt gemessen werden kann. Diese Messungen dienen direkt dem Zweck der Optimierung im Anwendungsbereich. Grundlegende Materialeigenschaften werden oft nur indirekt detektiert. Zum anderen gibt es das Bestreben, die Materialien als homogene Dünnschicht (ca. 80 nm) zu untersuchen, damit neben der direkten Detektion physikalischer Eigenschaften ein großes Spektrum von Untersuchungsmöglichkeiten angewendet werden kann. Dazu zählt neben vielen anderen Möglichkeiten zum Beispiel das Untersuchen der Struktur und der Dichte mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) und Röntgenreflektometrie (XRR). Die meisten Phasenwechsellegierungen bilden nach der Deposition eine amorphe Dünnschicht, die mit Hilfe eines Ofens als ganze Schicht kristallisiert werden kann. Somit ist es möglich, die genannten Phasen unabhängig von einander zu studieren.

Auf der Suche nach neuen PC-Materialien wurde zunächst mit bekannten PC-Legierungen begonnen, wie zum Beispiel GeTe [45]. Es wurden Stöchiometrien variiert und einzelne Komponenten isoelektronisch substituiert, um so Trends bezüglich der für die Anwendung wichtigen Eigenschaften zu finden. Yamada et al. äußerte 1987 die Vermutung, dass die Existenz einer metastabilen kristallinen Phase eine zwingende Voraussetzung für schnelle Kristallisation sei [6]. In den neunziger Jahren wurden deshalb mit optischen Testern durch Variation von Laserpulslänge und Laserpulsintensität verschiedene Legierungen ausgetestet, wobei ein großes Augenmerk auf die pseudobinäre Linie zwischen GeTe und Sb<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> gelegt

wurde. Yamada et al. zeigten 1991, dass diese Materialien, die eine kristalline Phase im thermischen Gleichgewicht besitzen, sich hervorragend für optische Datenspeicher eignen [8]. Ein Jahr später wurde dies ebenfalls für  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ , eines der  $\text{Sb}_2\text{Te}$ -Systeme, gezeigt [46]. Dass es so unterschiedliche Systeme gab, die sich als gute Phasenwechselmedien eigneten, führte zu dem wissenschaftlichen Bemühen, zu verstehen, was ein PC-Material ausmacht und wie man die physikalischen Eigenschaften für die Anwendung optimal einstellen könnte.

Deshalb wird im Folgenden der Versuch unternommen, die weitere Entwicklung in den unterschiedlichen Forschungsgebieten zu trennen. Die Schwierigkeit besteht oft darin, dass unterschiedliche Eigenschaften, wie zum Beispiel elektrische und strukturelle Eigenschaften, miteinander verknüpft werden, um Aussagen über das jeweilige Materialsystem zu erhalten.

### 2.2.2.1 Lokale Ordnung der amorphen Phase

Die Erforschung von lokaler Ordnung ist im Kristallinen zum Beispiel mit Röntgendiffraktometrie (XRD) deutlich einfacher als im Amorphen. Es wurde vermutet, dass es einen engen Zusammenhang zwischen der lokalen Ordnung im Amorphen und der schnellen Kristallisation von Phasenwechselmaterialien geben müsse. Aus diesem Grund wurde zum Beispiel 1997 die lokale Ordnung von amorphen  $\text{Ge}_{0,52}\text{Te}_{0,48}$  mit Hilfe von EXAFS (*extended x-ray absorption fine structure*) untersucht [47]. Dabei wurde zum einen festgestellt, dass es in der Umgebung von Tellur-Atomen nur Germanium-Atome gibt und dass die Bindung zwischen Ge und Te Atomen wegen des großen Debye-Waller Faktors als weich bezeichnet werden kann, was für die guten Phasenwechseleigenschaften dieses Materials verantwortlich sein soll. Schon sechs Jahre zuvor, 1991, gab es Studien zur lokalen Ordnung von GeTe. Es ergab sich eine Koordinationszahl von 3,7, woraus die Schlussfolgerung entstand, dass die Germaniumatome tetraedisch angeordnet sind. Die lokale Ordnung lässt sich dann mit dem Modell von Zachariasen, einem zufälligen kovalenten Netzwerk, beschreiben. Kristallines GeTe zeigte eine größere Bindungslänge zwischen den Ge- und Te-Atomen [48], die als wichtig für das Kristallisationsverhalten erachtet wurde. In späteren Studien standen amorphe GeSbTe-Legierungen im Fokus. Taylor et al. konnte 2005 zeigen, dass Germanium vierfach und Antimon dreifach koordiniert ist, welches sich mit der 8-N Regel vereinbaren lässt [49]. Diese gibt die Koordinationszahl bei Angabe der Anzahl der Valenzelektronen N an. Kolobov et al. zeigte ein Jahr zuvor, ebenfalls mit Hilfe von EXAFS, am Beispiel von  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , dass sich die Koordinationszahl von Germanium in dieser Legierung zwischen den beiden Phasen ändert. Während sich in der kristallinen Phase die Atome oktaedrisch anordnen und eine kubische NaCl-Phase bilden, konnte er nachweisen, dass in der amorphen Phase eine vierfache Koordination vorliegt [50]. In diesem Wechsel der Koordinationszahl von Germa-

nium sieht er den Schlüssel zum allgemeinen Verständnis der Phasenwechselmaterialien. Dichtefunktionaltheorie-Berechnungen mit vereinfachten Modellen konnten auf dieser Basis den Einfluss der lokalen Ordnung auf die optischen Eigenschaften zeigen [51]. 2008 zeigte Jovari et al., dass für verschiedene GeSbTe-Legierungen die amorphe Phase aus kovalenten Bindungen besteht und weitgehend konsistent mit der 8-N-Regel ist [52]. Allerdings sprach er an, dass diese nur gänzlich erfüllt ist für den Fall, dass in der amorphen Phase Ge-Ge- und Ge-Sb-Bindungen existieren müssen, die in der kristallinen Phase nicht auftreten.

### 2.2.2.2 Struktur der kristallinen Phase

Die Struktur der kristallinen Phase gilt als deutlich einfacher zugänglich, da sich durch die vorhandene fernreichweitige Ordnung in dieser Phase mächtige experimentelle Möglichkeiten einsetzen lassen, wie zum Beispiel die Röntgendiffraktometrie (XRD). Eine weitere Möglichkeit ist die ab initio-Berechnung der elektronischen Zustände der Festkörper mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT). Durch die Periodizität des Gitters ist die Berechnung des elektronischen Systems möglich, bei realistischen Anforderungen an Rechnerleistung, Arbeitsspeicher und so weiter. Mit Hilfe der DFT können beispielsweise strukturelle und elektronische Fragestellungen wie Gitterstrukturen, Gitterkonstanten, Bandstrukturen, etc beantwortet werden. Dass die GeSbTe-Legierungen eine stabile hexagonale Phase und eine metastabile NaCl-Phase besitzen, wobei letztere die kristalline Phase in Speicheranwendungen darstellt, war schon in den 80er Jahren bekannt [6]. Mit Hilfe einer Kombination von temperaturabhängiger Widerstandsmessung und Röntgendiffraktometrie konnte später die Temperaturabhängigkeit dieser Phasen bestimmt werden, um präzise Aussagen über Übergangstemperaturen und Aktivierungsenergien machen zu können [21, 53].

1987 berechneten Rabe und Joannopoulos mit Hilfe der DFT die Bandstruktur und Gitterkonstanten von GeTe in der hochsymmetrischen NaCl-Phase, die sich oberhalb von 670 K einstellt, und die bei Raumtemperatur thermisch stabile rhomboedrische Phase, die als verzerrte NaCl-Phase gesehen werden kann [54]. Die DFT erwies sich als sehr erfolgreich bei der Bestimmung von wichtigen Eigenschaften von guten Phasenwechselmaterialien. Zum Beispiel zeigten Luo und Wuttig, dass Legierungen, die eine durchschnittliche Anzahl  $N_{sp}$  von vier Valenzelektronen besitzen und eine Chalkopyrit-Struktur annehmen, schon im Vorfeld als gute Phasenwechsellegierungen ausgeschlossen werden können [9]. Bekannte Phasenwechsellegierungen haben  $N_{sp} > 4,25$  und besitzen meist kubische, beziehungsweise trigonale Strukturen (im Falle der Familie der  $Sb_2Te$  Legierungen). Statt der in tetraedrischen Strukturen auftretenden  $sp^3$ -Hybridisierung werden in Phasenwechselmedien p-Bindungen favorisiert, die in den drei Raumrichtungen jeweils zwei Bindungen zulassen und oft zu einer NaCl-Struktur führen. Dies konnte auch experimentell durch einen Vergleich des Reflektionskontrasts der amorphen und kristallinen Phase des vierfach koordinierten  $AgInTe_2$  und

des sechsfach koordinierten kubischen  $\text{AgInTe}_2$  bestätigt werden [55]. Des Weiteren ist zum Beispiel durch EXAFS-Messungen bekannt, dass nicht nur GeTe, sondern auch die NaCl-Phase der GeSbTe-Legierungen Verzerrungen aufweist [50]. Weitere DFT Rechnungen führten zu dem Schluss, dass es abseits der pseudobinären GeTe -  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  Linie noch vielversprechende Phasenwechselmaterialien geben kann [11]. Es konnte gezeigt werden, dass Phasenwechselmaterialien, die eine NaCl-Phase favorisieren, intrinsische Leerstellen und Verzerrungen in Kauf nehmen, damit keine antibindenden Zustände besetzt werden müssen und es genau drei p-Elektronen gibt. Das Vorhandensein dieser Leerstellen war bereits vorher bekannt und die Diffusion der Leerstellen erklärt den Phasenübergang von der NaCl - zur thermisch stabilen hexagonalen Struktur [56].

### 2.2.2.3 Kinetik

Der Abschnitt über die Fortschritte im Bereich der Kinetik wird bewusst kurz gehalten, da im weiteren Verlauf der Dissertation die Kinetik nur eine untergeordnete Rolle spielt. Die Kinetik beschäftigt sich in erster Linie mit der Phasenumwandlung selbst. Wie bereits in vorangegangenen Abschnitten verdeutlicht, sind sowohl die Stabilität der Phase als auch die Schnelligkeit des Phasenwechsels entscheidende Merkmale eines Phasenwechselmaterials. Wenn diese Energiebarriere zwischen den Phasen zu groß ist, kann die Schnelligkeit darunter leiden, und Gleiches gilt für die Stabilität der amorphen Phase, wenn die Energiebarriere zu klein ist. Kinetische Größen bei der Kristallisation sind die Nukleationsrate und die Wachstumsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Diese beiden Größen sind entscheidend für Art und Schnelligkeit der Kristallisation. Weitere wichtige Materialeigenschaften in diesem Zusammenhang sind zum Beispiel die in Abbildung 2.1 bereits eingeführte Glasübergangstemperatur  $T_G$  des amorphen Zustandes, die Kristallisationstemperatur  $T_C$  und die Schmelztemperatur  $T_M$ .

Typische Untersuchungsmethoden der Kristallisationskinetik sind zum Beispiel sehr anwendungsnah die Untersuchungen von amorphen und kristallinen Strukturen in Mikrometerstrukturen, wie sie in optischen Datenspeichern kommerziell genutzt werden. Dies kann mit Hilfe eines optischen Testers mit Laserpulsen unterschiedlicher Länge und Intensität realisiert werden. In Kombination mit AFM, XRD und XRR konnte zum Beispiel im Jahr 1999 für  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  Aussagen über Größe und Beschaffenheit einzelner Bits getroffen werden [57]. Dies war möglich, da bei dieser Legierung ein Dichtekontrast zwischen der amorphen und kristallinen Phase von ca. 6% existiert, was eine typische Größenordnung für viele Phasenwechselmaterialien ist [58, 59]. Daher tritt ein Höhenunterschied bei lasergeschriebenen *Bits* auf, der mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (AFM) gut nachgewiesen werden kann. Diese Erkenntnis führte zu Experimenten, in denen mit präzisen Heizraten, Heiztemperaturen und Zeiten amorphe Filme mit Temperaturen unter der Kristallisa-

tionstemperatur  $T_C$  auf Sekunden-, Minuten- und Stundenzeitskalen kristallisiert und mit dem AFM untersucht wurden. Somit konnten Kristallisationsparameter wie Nukleationsraten und Wachstumsgeschwindigkeiten als Funktion von Zeit und Temperatur von verschiedenen Phasenwechselmaterialien bestimmt werden [60, 61]. Die Kristallisation wurde auch mit Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) untersucht, und es wurde zum Beispiel festgestellt, dass die Dünnschichten eine heterogene Kristallisation aufwiesen [62]. Weiterhin ergab die dynamische Differenzkalorimetrie (aus dem englischen *Dynamic Scanning Calorimetry* oder *DSC*) wichtige Erkenntnisse bezüglich der Glasübergangstemperaturen  $T_G$  von Phasenwechselmaterialien, die sich hiernach circa 10 K unterhalb der Kristallisationstemperatur befindet [63].

### 2.2.2.4 Elektrische Eigenschaften

Die Erforschung der elektrischen Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien ist zweigeteilt. Einmal werden die elektrischen Eigenschaften von Zellen ermittelt, die eine räumliche Ausdehnung von einigen Nanometern besitzen. Bei diesen Bemühungen geht es darum, die bereits bekannten Phasenwechselmaterialien in Strukturen zu testen, die elektronischen Datenspeichern entsprechen würden. Hier geht es sehr anwendungsnah beispielsweise darum, die Zellstruktur zu optimieren zur Erhöhung der Speicherdichte, Reduzierung des Energieverbrauchs und zum Testen der Langzeitstabilität [64]. Physikalisch interessant und relevant sind dabei die Phänomene *Threshold Switching* (Abbildung 2.2) oder *Drift* (eine Erhöhung des Widerstands in der amorphen Phase mit der Zeit). Die Erforschung der elektrischen Eigenschaften von dünnen Schichten oder *Bulk*-Materialien ist zusätzlich von großem Interesse. Charakteristische Werte für verschiedene Transporteigenschaften wurden bereits in Abschnitt 1.3 erörtert. Hier folgen nun einige Beispiele. 2001 beschäftigten sich Konstantinov et al. mit GeSbTe-Legierungen in vielen unterschiedlichen Stöchiometrien. Sie wurden aus der Schmelze gezogen und befanden sich daher in der thermisch stabilen hexagonalen Phase. Die Arbeitsgruppe bestimmte Hall-Koeffizienten, elektrische Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten in einem Temperaturintervall von 77-800 K. Sie schlossen daraus, dass es sich bei kristallinen PC-Materialien um degenerierte p-leitende Halbleiter mit hohen Leitfähigkeiten handelte [28]. Baily und Emin folgten 2006 mit gleichen Messgrößen in einem kleineren Temperaturintervall 238-303 K an zwei amorphen Systemen,  $Sb_2Te_3$  und  $Ge_2Sb_2Te_5$ , die als Dünnschichten vorlagen. Der Transportmechanismus in amorphen Phasenwechselmedien wurde mit lochartigen Polaronen beschrieben, die sich durch thermisch aktiviertes Wandern von Defektzustand zu Defektzustand durch den Festkörper bewegen [65, 66]. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit von  $Ge_2Sb_2Te_5$  wurde ebenfalls in Zusammenhang mit strukturellen Eigenschaften von Friedrich et al. bereits 2000 ermittelt [21]. 2005 folgte Lee mit Photoleitfähigkeitsmessungen von amorphen  $Ge_2Sb_2Te_5$ , welche ein Produkt aus Beweglichkeit und Lebensdauer von  $3 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{V}$  ergaben. Die

Messung von elektrischen Transportparametern wie den Hall-Koeffizienten ergab zusätzlich Ladungskonzentrationen von circa  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , die denen von Konstantinov entsprachen. Ebenfalls ergab sich, dass sich die Ladungsträger bei 5 K nicht ausfrieren ließen. Außerdem wurde geschlussfolgert, dass beim Übergang von der kubischen zur hexagonalen Phase sich die Ladungsträgerkonzentration nur um 30%, die Beweglichkeit (oder Mobilität) jedoch um das 20 fache vergrößert [32].

### 2.2.2.5 Optische Eigenschaften

Dass der optische Kontrast bei Phasenwechselmaterialien sehr hoch ist, war schon früh bekannt. Zum Beispiel wurden die optischen Eigenschaften der kristallinen und amorphen Phase von GeTe in den späten sechziger Jahre publiziert. Für die amorphe Phase ergab sich bei circa 0,8 eV ein  $\epsilon_{\infty}=17,6$ , für die kristalline Phase  $\epsilon_{\infty}>30$  [67, 68]. Ebenfalls war zumindest für GeTe bekannt, dass es sowohl bei amorphen als auch bei kristallinen Filmen Absorption innerhalb des optisch sichtbaren Spektrums gab. Der große optische Kontrast der Phasenwechselmaterialien führte später zum erfolgreichen Einsatz in optischen Datenspeichern. Diese optische Datenspeicher nutzen den Unterschied in der Reflexion auf Grund des Kontrastes in den optischen Eigenschaften zwischen den beiden Phasen aus. Es werden Laserwellenlängen im sichtbaren spektralen Bereich verwendet, weshalb die optischen Eigenschaften der interessanten ternären Legierungen in diesem Bereich in späteren Jahren von Interesse waren. 1998 gab es von Kim et al eine Veröffentlichung, in der die optischen Eigenschaften von amorphem und kristallinem  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  wellenlängenabhängig ermittelt wurden. Für die amorphe Phase ergibt sich bei 1,9 eV ein Brechungsindex  $n=4,1$  und ein Absorptionskoeffizient  $k=2,1$ ; die kristalline Phase hat ein niedrigeres  $n=3,6$  und eine größere Absorption von  $k=4,3$  [69]. Tsu et al. hat ein Jahr später durch Analyse von Reflexion und Transmission im spektralen Bereich von 0,62-6,2 eV an dünnen Filmen mit einer Schichtdicke von 50 nm die optischen Eigenschaften in Form von stark verrauschten Daten von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ ,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  und  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ermittelt. Allerdings wird von den Autoren hervorgehoben, dass die Daten direkt berechnet sind und nicht durch Annahme eines Modells mit einem Fit-Prozess ermittelt worden sind [70]. Mit Hilfe der spektroskopischen Ellipsometrie im spektralen Bereich von 1,4-5,1 eV gibt es ebenfalls Daten zu optischen Eigenschaften von diesen Materialien, die eine deutlich bessere Qualität besitzen [71]. Im spektralen Bereich von 1,55-3,54 eV wurden die Bandlücken von GeBiSbTe in verschiedenen Stöchiometrien untersucht. In der amorphen Phase wurden sie zu 0,93-1,44 eV und in der kristallinen Phase zu 0,45-0,89 eV durch Extrapolation ermittelt [72]. Des Weiteren sind optische Eigenschaften von der anderen Materialfamilie, dem dotierten  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , im spektralen Bereich zwischen 1,8-3,1 eV vorhanden.  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  weist sowohl im Amorphem, als auch im Kristallinen Absorption auf, wobei sowohl  $n$ , als auch  $k$  einen großen Kontrast zeigen [73]. Weiterhin wurden die Vorzüge dieser Materialfamilie im Hinblick auf optische Datenspeicher (Kontrast,

Schnelligkeit) herausgearbeitet [74]. Mit zeitabhängiger Dichtefunktionaltheorie konnten Welnic et al. den optischen Kontrast in Phasenwechselmaterialien erklären. Mit Hilfe eines vereinfachten Modells für die amorphe Phase, in der die tetraedrische Koordination von Germanium berücksichtigt wird, werden die Terme von Fermis goldener Regel ausgerechnet. Es wurde gezeigt, dass sich der optische Kontrast aus einem Kontrast bezüglich des Matrixelements, also der Übergangswahrscheinlichkeiten ergibt. Die Anzahl der möglichen Übergänge verändert sich kaum zwischen den Phasen [51]. Alle Veröffentlichungen, auch die von Lee et al., die im Folgenden beschrieben wird, geben Bandlücken nur durch Extrapolation an, da die Bandlücken der Phasenwechsellegierungen sich im infraroten Spektralbereich befinden. Lee beschreibt 2005 die optischen Übergänge von amorphem  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  als direkt, die Übergänge von kubischem und hexagonalen als indirekt und gibt für letztere Bandlücken von 0,5 eV an. Für die amorphe Phase ergibt sich eine direkte Bandlücke von 0,7 eV [32]. Außerdem spricht Lee in der amorphen Phase von einem Urbach-Bereich von 81 meV. Dieser gibt an, in welchem Bereich sich lokalisierte Zustände befinden müssen.

Alle genannten Veröffentlichungen untersuchten die optischen Eigenschaften mit Lichtquellen im optisch sichtbaren Bereich, oft motiviert durch den für optische Datenspeicher erforderlichen Kontrast in der Reflektion in diesem Bereich. Phasenwechselmedien besitzen jedoch Bandlücken im infraroten Bereich. Diese Bandlücken werden zum Beispiel als Input für elektronische Transportberechnungen benötigt. Das Einbeziehen einer Temperaturabhängigkeit der Bandlücke könnte von enormer Wichtigkeit sein für die korrekte Beschreibung des elektrischen Transports. Unterhalb der Bandlücke sind Halbleiter üblicherweise transparent und besitzen einen mehr oder weniger konstanten Brechungsindex  $n$ , beziehungsweise eine dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$ . Diese gibt Aufschluss über die Polarisierbarkeit des elektronischen Systems und kann kaum durch oben genannte Messungen ermittelt werden. Wie transparent besonders kristalline Phasenwechselmaterialien wirklich sind, ist wenig erforscht. Es ist aber bekannt, dass die Leitfähigkeit der Phasenwechselmedien sehr hoch ist. Die freien Ladungsträger haben in diesen Materialien einen erheblichen Einfluss auf das optische Spektrum. Dies konnte qualitativ bereits 1995 von Gonzalez-Hernandez im spektralen Bereich von 0,04-0,5 eV mit dünnen Filmen in Transmission gezeigt werden [75]. Fünf Jahre später gab es von der gleichen Arbeitsgruppe Transmissionsdaten, die auch quantitativ ausgewertet werden konnten. Es wurden Transportparameter wie die Stoßzeit  $\tau$ , welche proportional zur Beweglichkeit  $\mu$  ist, und die Leitfähigkeit  $\sigma$ , von verschiedenen GeSbTe-Legierungen in den auftretenden kristallinen Phasen mit einem einfachen Modell ohne Beachtung von Interbandübergängen ermittelt [76].

Die optischen Eigenschaften besitzen eine große physikalische Aussagekraft. Die dielektrische Konstante, beziehungsweise die Bandlücke geben wichtige Informationen über die Interbandübergänge und die Polarisierbarkeit des Materials. Die Polarisierbarkeit kann als Fingerabdruck einer bestimmten chemischen Bindung gesehen werden. Die Erforschung der Bindungsverhältnisse bei den verschiedenen Phasen der Phasenwechselmaterialien

kann also der Schlüssel sein auf dem Weg zu Design-Regeln, mit denen ausgesuchte Eigenschaften gezielt gesteuert werden können. Gleiches gilt für elektronische Transportparameter, denn optische Eigenschaften können wichtige Informationen zu elektronischen Transportparametern bieten. Diese stehen aktuell im Fokus bei der Entwicklung von elektronischen Datenspeichern auf Basis der Phasenwechselmedien. Phasenwechselmaterialien in den auftretenden Phasen besitzen Bandlücken in der Größenordnung von 0,3-0,8 eV. Doch es gibt kaum Studien über Phasenwechselmaterialien, die den gesamten spektralen Bereich von 0,05-4,0 eV abdecken. Diese Studien könnten hinreichend Antwort geben auf oben genannte Größen. Besonders interessant in diesem Zusammenhang ist die Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, sowie verschiedener Transportparameter ist wichtig zum Verständnis des elektrischen Transports von Phasenwechselmaterialien in dünnen Filmen. Zusammenfassend zeigt dieser Abschnitt, dass die Erforschung von Phasenwechselmaterialien im Hinblick auf vielversprechende Anwendungen in den letzten Jahren von großem wissenschaftlichem Interesse ist. Bei den optischen Eigenschaften gibt es noch viel Potential zum Erlangen weiterer Kenntnisse über verschiedene Materialsysteme. Sie können zum einen helfen, zu einem umfassenden Verständnis von Phasenwechselmaterialien zu gelangen, indem Trends zwischen verschiedenen Stöchiometrien, Komponenten und Dotierungen ausgewertet werden. Zum anderen können die Erkenntnisse, die aus den optischen Eigenschaften über die Materialklasse gezogen werden können, direkt dabei helfen, bestimmte für die Anwendung wichtige Eigenschaften zu ermitteln. Aus diesem Grund stehen die optischen Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien im spektralen Bereich von 0,05-4,0 eV im Fokus dieser Dissertation.

### 2.3 Optische Eigenschaften

Die optischen Eigenschaften von Phasenwechselmedien bilden den Schwerpunkt dieser Dissertation, weshalb sie in diesem Abschnitt ausführlich behandelt werden. Die optischen Eigenschaften beschreiben die Reaktion eines Festkörpers auf elektromagnetische Wellen. Elektromagnetische Wellen, im quantenmechanischen Bild Photonen genannt, wechselwirken je nach Frequenzbereich mit den Komponenten des Festkörpers, zum Beispiel den Gitteratomen oder den Elektronen. Dieser Abschnitt wird zunächst klären, wie man optische Eigenschaften mit Hilfe der dielektrischen Funktion quantitativ beschreiben kann. Anschließend werden physikalisch sinnvolle Modelle für die optischen Eigenschaften von Metallen, Isolatoren und Halbleitern präsentiert. Dabei wird vorgestellt, wie man aus den optischen Eigenschaften materialspezifische Größen wie zum Beispiel die Polarisierbarkeit oder die Bandlücke bestimmen kann. In besonderen Fällen sind auch Aussagen über elektrische

Transportparameter wie die spezifischen Leitfähigkeiten, die Streuzeiten, die Ladungsträgerkonzentrationen und die Mobilitäten möglich.

### 2.3.1 Mathematische Beschreibung der optischen Eigenschaften

Grundlegend für eine Wechselwirkung zwischen elektromagnetischen Wellen und einem Festkörper ist die folgende Gleichung:

$$R + T + A = 1 \quad (2.1)$$

Trifft eine elektromagnetische Welle auf einen Festkörper, so wird ein Teil des Lichts reflektiert, ein weiterer Teil transmittiert, und ein dritter Teil absorbiert. Dies wird durch die Koeffizienten R, T und A angegeben, die jeweils den Anteil der Intensität des einfallenden Lichts darstellen [27]. Die optischen Eigenschaften des Festkörpers bestimmen die Größe dieser Koeffizienten und im Folgenden wird beschrieben, wie sie mit Hilfe der Maxwell-Gleichungen berechnet werden können. Eine der inhomogenen Maxwellgleichungen in Vakuum

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} \rho \quad (2.2)$$

beschreibt den Zusammenhang zwischen der elektrischen Ladungsträgerdichte  $\rho$  und der Divergenz des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  [77]. Für die analoge Maxwellgleichung in Materie wird die Ladungsträgerdichte  $\rho$  in eine freie und gebundene Ladungsträgerdichte aufgeteilt, was auf Grund der Linearität der Maxwellgleichungen möglich ist.

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon_0} (\rho_{\text{frei}} + \rho_{\text{gebunden}}) \quad (2.3)$$

Die gebundene Ladungsträgerdichte  $\rho_{\text{gebunden}}$  beinhaltet den Einfluss der Materie auf die elektromagnetische Welle. Analog zu Gleichung 2.2 wird der Ladungsträgerdichte der in Materie gebundenen Ladungsträger die Divergenz eines Feldes zugewiesen.

$$\nabla \cdot \vec{P} = -\rho_{\text{gebunden}} \quad (2.4)$$

Dieses Feld  $\vec{P}$  bewirkt nach Gleichung 2.3 eine Abschwächung des elektrischen Feldes  $\vec{E}$  und wird als Polarisation bezeichnet, die das Licht im Material hervorruft. Sie lässt sich als räumliche Dichte der mikroskopischen elektrischen durch die Welle induzierten Dipole innerhalb der Materie interpretieren [77]. Die Definition der dielektrischen Verschiebung  $\vec{D}$ , die sich daraus ergibt

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.5)$$

vereinfacht Gleichung 2.3 zu

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_{\text{frei}}. \quad (2.6)$$

Für die Polarisation  $\vec{P}$  gilt einmal die Kausalität und außerdem folgende Annahme. Es gibt nur eine lineare Abhängigkeit vom elektrischen, und keine Abhängigkeit vom magnetischen Feld, was zu folgender Gleichung führt:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.7)$$

Dabei ist  $\chi$  die elektrische Suszeptibilität, die für isotrope und homogene Materialien ein komplexer Skalar ist. Phasenwechselmedien, in dieser Dissertation meist als Dünnschichten hergestellt und charakterisiert, sind nur wenig texturiert und können daher als optisch isotrope und homogene Materialien behandelt werden. Würden 'nichtlineare Effekte' berücksichtigt werden, so stellt sich der Ansatz für den Betrag der Polarisation auf folgende Weise dar [78]:

$$P = \epsilon_0 (\chi^{(1)} + \chi^{(2)} E + \chi^{(3)} E^2) E \quad (2.8)$$

Nichtlineare Effekte treten aber erst bei sehr großen elektrischen Feldern auf. Diese werden im Rahmen der in dieser Dissertation verwendeten optischen Spektroskopie nicht erreicht, weshalb nichtlineare Effekte für diese Dissertation nicht berücksichtigt werden. Dass es keine Abhängigkeit vom magnetischen Feld gibt, wird im Folgenden begründet. Die Felder  $\vec{E}$  und  $\vec{B}$  einer elektromagnetischen Welle stehen senkrecht zueinander und zur Ausbreitungsrichtung. Ihre Beträge sind über Gleichung 2.9 miteinander verknüpft.

$$|\vec{B}| = \frac{1}{c} |\vec{E}| \quad (2.9)$$

Die Kraft  $\vec{F}_B$ , die das magnetische Feld auf die gebundenen Elektronen bewirkt, ist vernachlässigbar im Vergleich zur Kraft  $\vec{F}_E$  des elektrischen Feldes, die auf die gebundenen Elektronen (und damit ihrer Geschwindigkeit  $\vec{v}$ ) wirkt. Dies wird durch folgende Abschätzung begründet.

$$|\vec{F}_B| = |q\vec{v} \times \vec{B}| < q|\vec{v}||\vec{B}| = q\frac{|\vec{v}|}{c}|\vec{E}| = \frac{|\vec{v}|}{c}|\vec{F}_E| \ll |\vec{F}_E| \quad (2.10)$$

Setzt man den Ansatz aus Gleichung 2.7 in die Definition der dielektrischen Verschiebung 2.5 ein, so ergibt sich folgende Abhängigkeit von der dielektrischen Verschiebung vom elektrischen Feld:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r(\omega) \vec{E} \quad \text{mit} \quad \varepsilon_r(\omega) = 1 + \chi(\omega) = 1 + \chi_1(\omega) + \chi_2(\omega) + \dots \quad (2.11)$$

Gleichung 2.11 stellt die Definition der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_r(\omega)$  dar, die eine quantitative Beschreibung der optischen Eigenschaften ist. Der komplette Anteil des Beitrags der Materie befindet sich in der Suszeptibilität  $\chi(\omega)$ , beziehungsweise in der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_r(\omega)$ . Die Suszeptibilität  $\chi(\omega)$  kann in Summanden  $\chi_1(\omega)$ ,  $\chi_2(\omega)$ , usw. aufgespalten werden, die jeweils geeignete Modelle für die Wechselwirkung von Licht und den verschiedenen Anregungen des Festkörpers (Gitterschwingungen, elektronische Interbandübergänge, etc.) beinhalten (siehe Abschnitt 2.3.2).

Die optischen Eigenschaften eines Festkörpers hängen von der Frequenz  $f = \omega/2\pi$  der verwendeten elektromagnetischen Welle ab. Prinzipiell erstreckt sich das elektromagnetische Spektrum von sehr kleinen Frequenzen, angefangen beim Wechselstrom (50Hz) über Radiowellen ( $10^4\text{Hz}$ - $10^9\text{Hz}$ ), Mikrowellen ( $10^9\text{Hz}$ - $10^{12}\text{Hz}$ ), Infrarotwellen ( $10^{12}\text{Hz}$ - $10^{14}\text{Hz}$ ), über das sichtbare und ultraviolette Spektrum (ca.  $10^{14}\text{Hz}$ - $10^{15}\text{Hz}$ ), über die Röntgenstrahlung ( $10^{16}\text{Hz}$ - $10^{19}\text{Hz}$ ) bis hin zur harten Gammastrahlung ( $>10^{20}\text{Hz}$ ). Mit  $c = \lambda f$  ist die Angabe der Wellenlänge  $\lambda$  ebenso eindeutig geeignet zur Charakterisierung elektromagnetischer Wellen wie die Energie  $E = \hbar\omega = hf$ , die einem Photon in der Lichtquantenhypothese von Einstein zugeordnet wird. Eine weitere beliebte Größe für die Charakterisierung von Licht, besonders im infraroten spektralen Bereich, ist die Wellenzahl  $\nu = 1/\lambda$ .

Neben der komplexen dielektrischen Funktion  $\tilde{\varepsilon}_r = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  leistet ebenfalls der komplexe Brechungsindex  $\tilde{n} = n + i\kappa$  eine vollständige Beschreibung der optischen Eigenschaften. Der Realteil ist der Brechungsindex  $n$  und der Imaginärteil ist der Extinktionskoeffizient  $\kappa$ . Gleichung 2.12 liefert den Zusammenhang zwischen der dielektrischen Funktion und dem Brechungsindex.

$$\tilde{n} = \sqrt{\tilde{\epsilon}_r} \rightarrow \epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad \text{und} \quad \epsilon_2 = 2n\kappa \quad (2.12)$$

Der Realteil des komplexen Brechungsindex  $n$  ist als Materialeigenschaft bekannt, die den Wert der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum im Material auf  $v = c/n$  verringert. Der Extinktionskoeffizient  $\kappa$  ist eng verknüpft mit der Absorption  $\alpha$ , die die exponentielle Abnahme der Intensität in einem bestimmten Medium beschreibt [27].

$$\alpha = 4\pi\kappa/\lambda \quad (2.13)$$

Dabei ist  $\lambda$  die Wellenlänge des einfallenden Lichts. Die Kausalitätsbedingung für die Polarisation und somit für die dielektrische Funktion führt dazu, dass der Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion nicht unabhängig voneinander sind [77]. Sie sind über die Kramers-Kronig-Relationen verknüpft, siehe Gleichung 2.14 [79]. Die Kenntnis des Imaginärteils reicht also aus, um den Realteil der dielektrischen Funktion zu bestimmen, und umgekehrt. Allerdings muss hierzu der Imaginärteil oder der Realteil über den kompletten spektralen Frequenzbereich bekannt sein. Außerdem konvergieren die Integrale in den Kramers-Kronig-Relationen mit ihrem asymptotischen Verhalten  $\sim 1/\omega$  sehr langsam.

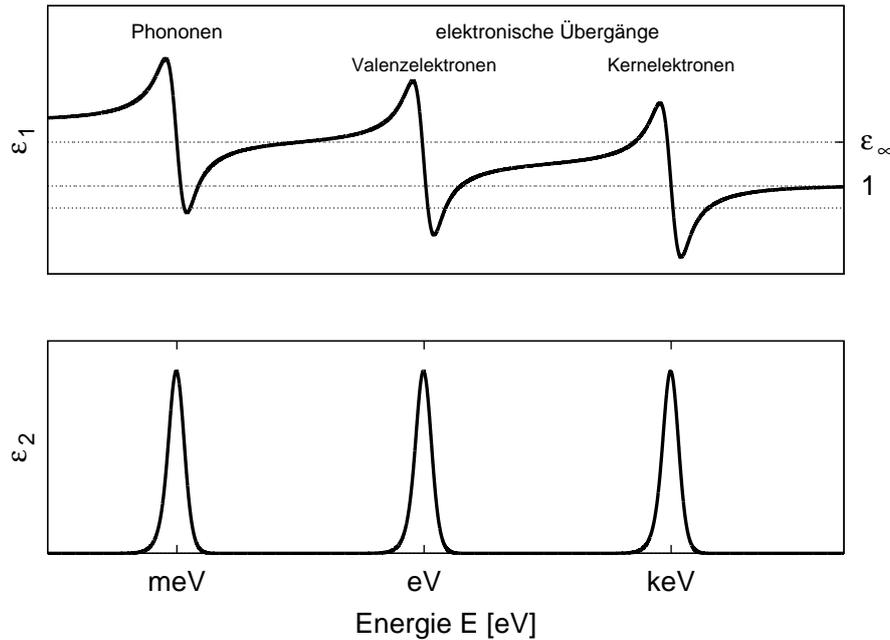
$$\begin{aligned} \text{Re}\epsilon_r(\omega) &= 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\tilde{\omega} \frac{\tilde{\omega} \text{Im}\epsilon_r(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega}^2 - \omega^2} \\ \text{Im}\epsilon_r(\omega) &= -\omega \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} d\tilde{\omega} \frac{\text{Re}\epsilon_r(\tilde{\omega}) - 1}{\tilde{\omega}^2 - \omega^2} \end{aligned} \quad (2.14)$$

### 2.3.2 Optische Eigenschaften von Isolatoren, Halbleitern und Metallen

Im Folgenden wird ein physikalisch sinnvoller mathematischer Ansatz für die dielektrische Funktion gemacht. Dieser Ansatz soll einerseits mit möglichst wenigen und elementaren Parametern die optischen Eigenschaften eines bestimmten Festkörpers beschreiben und andererseits auf einem physikalisch geeigneten Modell für diesen Festkörper basieren. Wenn diese beiden Voraussetzungen erfüllt sind, ist es je nach Modell möglich, über die Parametrisierung Aussagen über bestimmte Materialeigenschaften zu erlangen. Wichtige Beispiele für solche Materialeigenschaften für diese Dissertation sind die Ladungsträgerkonzentration oder die Stoßzeit von freien Ladungsträgern. Beides wird in Abschnitt 2.3.2.2 beschrieben. Um ein physikalisches Modell für die optischen Eigenschaften zu erhalten, wird im Folgenden auf mikroskopischer Ebene die Wechselwirkung des Festkörpers mit einer einfallenden

elektromagnetischen Welle betrachtet. Dabei werden allgemein sinnvolle Modelle für die Polarisation, beziehungsweise für die dielektrische Funktion in Festkörpern vorgestellt. Im ersten Abschnitt wird es ausschließlich um die Beschreibung von gebundenen, im zweiten Abschnitt von freien Ladungsträgern gehen.

### 2.3.2.1 Gebundene Elektronen als harmonischer Oszillator



**Abbildung 2.3:** Qualitativer Verlauf der dielektrischen Funktion: Es wird ein Überblick gegeben, in welchen Spektralbereichen der Festkörper mit elektromagnetischer Strahlung wechselwirkt. Dabei werden die absorbierenden Bereiche schematisch durch einen gaußförmigen Kim-Oszillator dargestellt. Mit der optischen dielektrischen Konstante  $\epsilon_\infty$  wird die Polarisierbarkeit der gebundenen Ladungsträger beschrieben. Freie Ladungsträger werden in diesem schematischen Verlauf nicht berücksichtigt und werden in Abschnitt 2.3.2.2 diskutiert.

Ein allgemeiner qualitativer Verlauf der dielektrischen Funktion wird in Abbildung 2.3 dargestellt, bei der die absorbierenden Bereiche in einem Festkörper schematisch dargestellt sind. Die elektromagnetische Welle wechselwirkt mit im Festkörper vorhandenen oder induzierten elektrischen Dipolen. Dies können zum Beispiel Gitterschwingungen (Phononen) im energetischen Spektralbereich von mehreren meV sein. Im eV-Bereich folgen die Interbandübergänge der Valenzelektronen und im keV-Bereich die Anregungen der Kernelektronen. Mit höherenergetischer elektromagnetischer Strahlung wechselwirkt ein Festkörper nicht mehr. Die Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit freien Ladungsträgern wird in dieser Abbildung nicht berücksichtigt und im Abschnitt 2.3.2.2 behandelt. Die Po-

larisierbarkeit der gebundenen Elektronen wird durch die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  ausgedrückt [80].

Mit Hilfe des Rutherfordschen Atommodell kann die Wechselwirkung zwischen einer elektromagnetischen Welle und einem an einen Atomkern gebundenen Elektron beschrieben werden. Durch partielle Verschiebung des Elektrons unter Einwirkung des elektrischen Feldes entsteht ein Dipol, da das Elektron aus dem Gleichgewicht der Bindungskraft zwischen Elektron und Atomkern ausgelenkt wird [77]. Bei diesem Vorgang bilden Elektron und Atomkern einen gedämpften harmonischen Oszillator, bei dem sich die klassische Bewegungsgleichung zur Berechnung der Auslenkung wie folgt aufstellen lässt:

$$m_e \ddot{x} + m_e \gamma \dot{x} + m_e \omega_0^2 x = -e E_0 e^{-i\omega t} \quad (2.15)$$

Es wurde ein klassischer Ansatz für die Dämpfung  $\gamma$  gewählt, der linear mit der Geschwindigkeit  $\dot{x}$  ist.  $\omega_0$  ist die Resonanzfrequenz des gebundenen Elektrons, die sich in dem Term der Rückstellkraft wiederfindet. Der inhomogene Teil der Differentialgleichung ist die einfallende ebene elektromagnetische Welle. Eine analytische Lösung dieser Differentialgleichung ist für  $t \rightarrow \infty$ :

$$x(t) = \frac{-e E_0 / m_e}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} e^{-i\omega t} \quad (2.16)$$

Das Produkt aus dieser Verschiebung  $x(t)$  und der Ladung  $-e$  bildet den Dipol  $p$ , der durch die einfallende Welle erzeugt werden kann. Mit der Annahme, dass jedes Valenzelektron des Festkörpers (Anzahldichte  $n=N/V$ ) auf die gleiche Art gebunden ist und dies zu einer Auslenkung wie in Gleichung 2.16 führt, lässt sich die Gesamtpolarisation des Festkörpers durch Gleichung 2.17 ausdrücken.

$$\vec{P}_{\text{Resonanz}}(t) = \frac{N}{V} (-e) \vec{x}(t) = \frac{ne^2}{m_e} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \vec{E}(t) \quad (2.17)$$

Der Koeffizientenvergleich von Gleichung 2.7 und 2.17 zeigt, dass sich die Suszeptibilität  $\chi_{\text{Resonanz}}$  aus Gleichung 2.18 als eines von vielen Modellen für eine rein klassische Beschreibung der optischen Eigenschaften von gebundenen Elektronen in Festkörpern eignet.

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi_{\text{Resonanz}}(\omega) \quad \text{mit} \quad \chi_{\text{Resonanz}}(\omega) = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m_e} \frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.18)$$

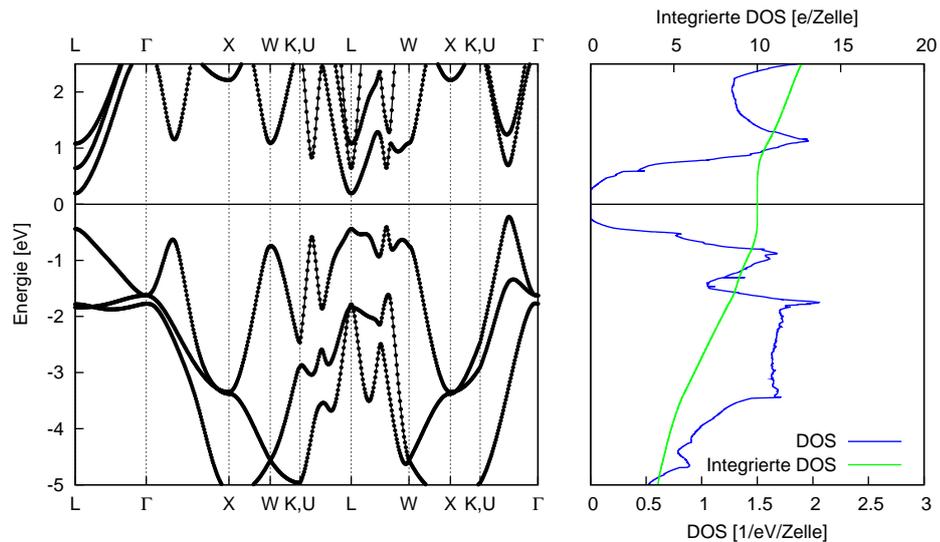
Interbandübergänge, die quantenmechanisch beschrieben werden müssen, können mit diesem Modell jedoch zunächst nicht verstanden werden. Fasst man die Vorfaktoren zu der Oszillatorstärke  $A^2 = ne^2/\epsilon_0 m_e$  genannt, zusammen, so wird diese klassisch nur von der Elektronendichte  $n = N/V$  bestimmt. Dies würde bedeuten, dass eine elektromagnetische Welle (oder ein Photon im quantenmechanischen Bild), die auf ein Elektron trifft, dieses auch mit einer Wahrscheinlichkeit Eins anregt. In der Quantenmechanik gilt jedoch Fermis goldene Regel, die die optischen Übergänge beschreibt. Diese führt direkt zur Gleichung 2.19 [27]. Die optischen Übergänge hängen einmal von der kombinierten Zustandsdichte  $\omega_{ji}$  und den jeweiligen Übergangswahrscheinlichkeiten von Zustand  $i$  in den Zustand  $j$  ab. Dies führt zum Parameter  $A_{ij}$  (siehe Gleichung 2.19) als zusätzlichen Parameter, welcher quantenmechanisch begründet und quantifiziert werden kann und sich in der Stärke des Oszillators auswirkt. Somit wird das Modell für  $\chi_{\text{Resonanz}}(\omega)$  halb klassisch, beziehungsweise halb quantenmechanisch. Es ist somit geeignet zur Beschreibung von Interbandübergängen und besitzt drei Parameter. Das sind die Oszillatorstärke  $A$ , die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  und die Dämpfung  $\gamma$ , siehe 2.20.

$$A_{ij} = \frac{2m}{3\hbar} \omega_{ji} |\langle j | \vec{r} | i \rangle|^2 \quad (2.19)$$

$$\chi_{\text{Resonanz}}(\omega) = \chi_{\text{Harm-Osz}}(\omega) = \chi_{\text{Lorentz}}(\omega) = \frac{A^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma\omega} \quad (2.20)$$

Aus verschiedenen Gründen lassen sich oft die optischen Eigenschaften eines spezifischen Materialsystems nicht optimal mit dem harmonischen Oszillator (oder auch Lorentz-Oszillator) aus Gleichung 2.20 beschreiben, weshalb weitere Modelle entwickelt wurden. Alle diese Modelle besitzen die Randbedingung, den Kramers-Kronig-Relationen genügen zu müssen. Als Ausgangspunkt oder auch Vorlage für diese Modelle zur Beschreibung aller im Festkörper vorkommenden Dipole aus Abbildung 2.3 dient meist der harmonische Oszillator, da sein Real- und Imaginärteil den Kramers-Kronig-Relationen genügt.

Als Beispiel für die Notwendigkeit der Einführung eines besseren Modells zur Beschreibung der optischen Eigenschaften, das über den harmonischen Oszillator hinausgeht, werden im Folgenden die optischen Eigenschaften eines gewöhnlichen Halbleiters mit einer Bandlücke im eV-Bereich betrachtet. Innerhalb der Bandlücke sind keine optischen Anregungen möglich, weshalb der Halbleiter unterhalb der Bandlücke weitestgehend transparent ist. Das bedeutet für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_2$ , dass er (nahe) Null ist. Der Realteil  $\epsilon_1$  ist relativ konstant, beziehungsweise leicht monoton ansteigend. Im Bereich der Bandlückenenergie gibt es einen starken Anstieg der Absorption, was mit einem Anstieg von  $\epsilon_2$  einhergeht. Anschließend folgt ein spektraler Bereich mit großer Absorption, danach klingt die Absorption ab. Dies kann man sich am Beispiel der Bandstruktur und



**Abbildung 2.4:** Bandstruktur und Zustandsdichte von  $\alpha$ -GeTe: Die Bandstruktur und die Zustandsdichte zeigen, dass es im Bereich der Bandlücke keine optischen Übergänge geben kann. Mit der Zustandsdichte (density of states oder DOS) wird ein Überblick über mögliche optische Übergänge in GeTe gegeben [81].

der Zustandsdichte von  $\alpha$ -GeTe [81], einem Halbleiter mit kleiner Bandlücke, verdeutlichen, auch wenn Übergangswahrscheinlichkeiten nicht berücksichtigt werden (siehe Abbildung 2.4). Ein Modell für die Interbandübergänge muss zum einen leisten, dass der Festkörper im energetischen Bereich der Bandlücke transparent ist, das heißt für  $\epsilon_2 = 0$ . Zusätzlich muss es im absorbierenden Bereich einen gewissen Freiraum bezüglich des Verlaufs von  $\epsilon_2$  bieten, um die möglichen Übergänge zwischen dem Valenz- und dem Leitungsband zu beschreiben.

Besonders die optischen Eigenschaften des spektralen Bereiches in einem gewissen Intervall um die Resonanzenergien der Valenzelektronen werden vom harmonischen Oszillator gut beschrieben. Der niederenergetische transparente Energiebereich unterhalb der Bandlücke oder die Asymmetrie des ansteigenden und fallenden Energiebereichs von  $\epsilon_2$  können jedoch durch diesen Oszillator nicht dargestellt werden. Modelle für die Suszeptibilität, die dies deutlich besser wiedergeben können und zur Beschreibung von optischen Eigenschaften innerhalb dieser Dissertation verwendet worden sind, werden nun vorgestellt.

**Kim-Oszillator:** Der Kim-Oszillator ist eine Weiterentwicklung des harmonischen Oszillatormodells und die Suszeptibilität wird durch folgenden Term dargestellt [82]:

$$\chi_{\text{Kim}}(\omega) = \frac{A^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma'(\omega)\omega} \quad \text{mit} \quad \gamma'(\omega) = \gamma \exp\left(-\frac{1}{1+\sigma^2} \left(\frac{\omega_0 - \omega}{\gamma}\right)^2\right) \quad (2.21)$$

Über die frequenzabhängige Dämpfung, die einen vierten Parameter  $\sigma$  beinhaltet, ist es möglich, die Form des Oszillators zu beeinflussen. Für große Werte von  $\sigma$  (ca.  $\sigma > 10$ ) verschwindet die Frequenzabhängigkeit und die Form des Kim-Oszillators geht in die Form des harmonischen Oszillators über. Für  $\sigma = 0$  allerdings wird durch diesen Term der Verlauf des Imaginärteils  $\varepsilon_2$  gaußförmig. Deshalb hat Kim den Parameter  $\sigma$  als Gauß-Lorentz-Switch bezeichnet. Die Gaußform des Oszillators ähnelt bei angepasster Parametrisierung im spektralen Frequenzbereich um die Resonanzfrequenz sehr der Lorentz-Form. Jedoch fernab der Resonanzfrequenz besitzt der Gauß-Oszillator einen deutlich kleineren Einfluss auf die dielektrische Funktion als der Lorentz-Oszillator. Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_2$  wird beim Gauß-Oszillator sehr klein und besitzt im Gegensatz zum Lorentz-Oszillator keinen Einfluss mehr auf die Absorption. Somit ist es möglich, die Bandlücke eines Halbleiters mit einem Gauß-Oszillator zu beschreiben. Der Gauß-Oszillator ist wie der harmonische Oszillator symmetrisch bezüglich der Resonanzfrequenz, was den Verlauf von  $\varepsilon_2$  angeht. Deshalb eignet er sich zur Beschreibung von einzelnen Phononenmoden oder molekularen elektronischen Orbitalübergängen, weil sich die Absorption in diesen Fällen sehr nahe der Resonanzfrequenz konzentriert. Eine zufriedenstellende Beschreibung der optischen Eigenschaften von Interbandübergängen in Halbleitern oder Isolatoren in einem größeren spektralen Bereich, genau wie beim Lorentz-Oszillator, ist jedoch oft nur durch das Ansetzen mehrerer Oszillatoren möglich. Durch das Ansetzen einer dielektrischen Funktion mit zu vielen Parametern geht jedoch der Informationsgehalt der einzelnen Parameter verloren. Deshalb wird im Folgenden ein weiteres Modell zur Beschreibung von Interbandübergängen vorgestellt. Dieses Modell hat im weiteren Verlauf der Dissertation die größte Bedeutung, was in Abbildung 2.5 noch begründet wird.

**Tauc-Lorentz-Oszillator:** Jellison und Modine entwarfen mit dem Tauc-Lorentz-Oszillator ein Modell, welches die optischen Eigenschaften der Interbandübergänge eines Halbleiters oder Isolators in einem größeren spektralen Bereich mit vier Parametern beschreiben kann. Im Folgenden wird erklärt, wie dieses Modell zustande gekommen ist. Ein elementarer Bestandteil des Modells ist die quantenmechanisch korrekte Beschreibung des Bereichs der Bandlücke  $E_g$ . In diesem Energiebereich absorbiert das Material nicht und deshalb muss das Modell für den Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_\infty = 0$  leisten. Der Verlauf der Absorption  $\alpha$  oberhalb der Bandlücke gibt Auskunft über die Art des Interbandübergangs [27].

$$\alpha \hbar\omega \sim (\hbar\omega - E_g)^\xi \quad (2.22)$$

Dabei beschreibt  $E_g$  die Bandlücke. Der Parameter  $\xi$  gibt an, ob ein direkter Übergang ( $\xi = 1/2$ ) oder ein indirekter Übergang ( $\xi = 2$ ) beschrieben wird. Auf diese Weise wurden bereits Bandlücken von Phasenwechselmedien durch Extrapolation ermittelt [32], die aus dem Verlauf der Absorption hervorgehen und sich in diesem speziellen Fall nicht im spektralen Bereich des verwendeten Messgerätes oder der Messung befunden haben.

Der indirekte Übergang wurde von Tauc beschrieben, indem in Gleichung 2.22  $\xi = 2$  gesetzt wird [83]. Der Term  $(\hbar\omega - E_g)$  ergibt sich aus der kombinierten Zustandsdichte aus Valenz- und Leitungsband. Wenn für beide Bänder quadratische Dispersionsrelationen  $E(k) \sim k^2$ , beziehungsweise wurzelförmige Zustandsdichten  $D(E) \sim \sqrt{E}$  angenommen werden, kann man eine Aussage über die Anzahl der möglichen Übergänge aus Fermis goldener Regel machen [79].

Bei einem direkten Übergang gibt es keine Änderung des Wellenvektors  $k$ . Für die Anzahl der Übergänge mit Energie  $\hbar\omega$  gilt:

$$\begin{aligned}
 N(\hbar\omega) &\sim \int_{\text{1. BZ}} d^3\mathbf{k} \underbrace{\delta(E_c(\mathbf{k}) - E_v(\mathbf{k}) - \hbar\omega)}_{\text{Energieerhaltung}} \\
 &\sim (\hbar\omega - E_g)^{\frac{1}{2}} \Theta(\hbar\omega - E_g)
 \end{aligned} \tag{2.23}$$

Für die Anzahl der Übergänge bei einem indirekten Übergang braucht der Wellenvektor  $k$  nicht erhalten zu sein:

$$N(\hbar\omega) \sim \int dE_v D_v(E_v) \int dE_c D_c(E_c) \underbrace{\delta(E_c - E_v - \hbar\omega)}_{\text{Energieerhaltung}} \tag{2.24}$$

$$\sim (\hbar\omega - E_g)^2 \Theta(\hbar\omega - E_g) \tag{2.25}$$

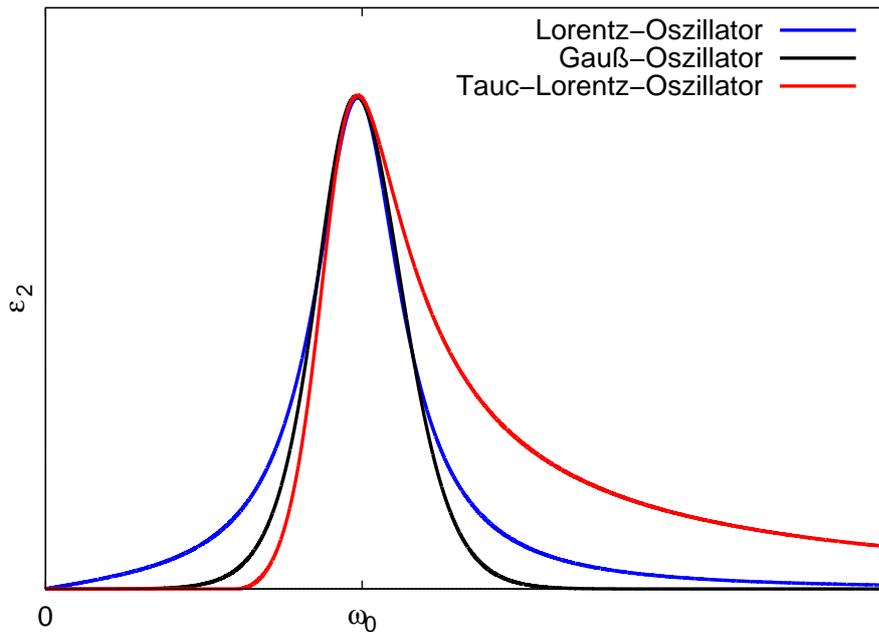
Jellison und Modine erweiterten den harmonischen Oszillator aus Gleichung 2.20 zum Tauc-Lorentz-Oszillator, indem die *Tauc Density of States* (im Wesentlichen Gleichung 2.24) mit dem harmonischem Oszillator kombiniert wurde [84, 85]. Der Imaginärteil des Tauc-Lorentz-Oszillators ergibt sich zu:

$$\text{Im}\chi_{\text{Tauc-Lorentz}}(\omega) = \frac{A}{\omega} \frac{\omega_0 \gamma (\omega - \omega_G)^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \Theta(\omega - \omega_G) \tag{2.26}$$

Die Parameter Oszillatorstärke  $A$ , Resonanzfrequenz  $\omega_0$  und Dämpfung  $\gamma$  sind bereits vom Modell des harmonischen Oszillators aus Gleichung 2.20 bekannt, jedoch besitzen die Parameter nicht mehr die gleiche Funktion. Das bedeutet, dass die energetische Position, die Breite und die Höhe nicht mehr unabhängig durch diese Parameter geregelt werden können. Der Tauc-Lorentz-Oszillator kann für  $\omega > \omega_G$  Werte für  $\varepsilon_2 > 0$  annehmen. Der Realteil wird über die Kramers-Kronig-Relation berechnet. Durch geeignete Parametrisierung ist es mit Hilfe dieses Modells möglich, sowohl die Transparenz eines Materials unterhalb der Bandlücke, als auch den Verlauf der dielektrischen Funktion im spektralen Bereich der Interbandübergänge zu beschreiben. Alle Interbandübergänge der Valenzelektronen eines Festkörpers können jedoch nur in wenigen Fällen erfasst werden. Für einen großen spektralen Bereich ist die Beschreibung dieser Übergänge mit Hilfe von mehreren Oszillatoren nötig. Der Tauc-Lorentz-Oszillator ist jedoch ungeeignet, um ihn mehrfach für eine dielektrische Funktion zu verwenden. Denn dadurch verlieren die Bandgap-Parameter  $\omega_G$  der verwendeten Oszillatoren ihre Bedeutung. Die Verwendung mehrerer harmonischer oder gaußförmiger Oszillatoren für die Beschreibung von wichtigen (unterschiedlichen) optischen Übergängen ist jedoch durchaus üblich und sinnvoll [78]. Die Verwendung einer Kombination aus Tauc-Lorentz-Oszillator und anderer Oszillatoren ist mathematisch denkbar, aber in der Praxis mit Risiken verbunden. Die resultierende dielektrische Funktion kann Merkmale beinhalten, die aus dieser Verwendung entstanden sind. Dies kann zu Merkmalen im simulierten Spektrum führen, die nicht im gemessenen Spektrum vorkommen.

**Dielektrische Funktion für Halbleiter und Isolatoren:** Die Vor- und Nachteile der einzelnen Oszillatoren wurden bereits diskutiert. In Abbildung 2.5 werden die Imaginärteile der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_2$ , die sich aus den drei vorgestellten Oszillatoren ergeben, miteinander verglichen. Die Kenntnis der Form der Oszillatoren hilft bei der Entscheidung für ein Modell, wenn man die optischen Eigenschaften eines Festkörpers in einem bestimmten spektralen Bereich modellieren möchte. Für jedes Material kann man sich individuell vorstellen, welcher spektrale Bereich aus Abbildung 2.3 modelliert werden muss. Entsprechend wird das Modell gewählt. In dieser Dissertation werden hauptsächlich Infrarot-Spektren im Bereich von 0,05-1 eV und Ellipsometerspektren im Bereich von 0,7-4 eV diskutiert. Dieser Bereich befindet sich bereits oberhalb der Phononenmoden von Phasenwechselmaterialien. Bei Bandlücken von circa 1 eV bestimmen die Interbandübergänge die Ellipsometerspektren im optischen Spektralbereich.

Im spektralen Bereich von 0,05-4 eV ist es für PC-Materialien unsinnig, spezifische Modelle für Rumpfelektronen oder für Phononenmoden anzusetzen, da sich die Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen in einem anderen spektralen Bereich abspielt. Allerdings besitzen die Rumpfelektronen bezogen auf den Realteil der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_1$  einen kleinen Einfluss. Wie bereits erwähnt, wird auch der Schwerpunkt der Rumpfelektronenladung relativ zum Atomkern verschoben, was zu einem Dipol und zu einer im Vergleich zu



**Abbildung 2.5:** Vergleich verschiedener Oszillatoren: Am Verlauf von  $\epsilon_2$  kann man erkennen, dass alle drei Oszillatoren im Bereich der Resonanzfrequenzen  $\omega_0$  die optischen Eigenschaften ähnlich beschreiben. Fernab der Resonanz ergeben sich charakteristische Unterschiede zwischen den Oszillatoren. Der Lorentz-Oszillator kann keine Transparenz für niedrige Frequenzen (Bandlücke) beschreiben. Sowohl der Lorentz-, als auch der Gauss-Oszillator geben einen symmetrischen Verlauf um die Resonanzenergien vor, der bei üblichen Bandstrukturen unpraktikabel zur Beschreibung von Interbandübergängen in einem größeren spektralen Bereich ist.

den Valenzelektronen kleineren Polarisierbarkeit führt. Dies wird durch eine reale Konstante  $\chi_{\text{const}}^* = \epsilon_{\text{const}}^*$  dargestellt. Diese Konstante beinhaltet also die Polarisierbarkeit aus elektronischen Übergängen, die sich deutlich oberhalb des energetischen Bereiches der in dieser Dissertation verwendeten Spektren befinden.

Mit Gleichung 2.27 und 2.28 werden zwei Möglichkeiten für dielektrische Funktionen vorgestellt, mit denen viele Halbleiter, wie zum Beispiel GeTe in Abb. 2.4 oder Isolatoren im spektralen Bereich von 0,05-4 eV sinnvoll dargestellt werden können. In Gleichung 2.27 werden für die dielektrische Funktion mehrere gaußförmige Oszillatoren (Kim-Oszillatoren mit  $\sigma = 0$ ), in Gleichung 2.28 ein Tauc-Lorentz-Oszillator verwendet.

$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = 1 + \epsilon_{\text{const}}^* + \tilde{\chi}_{\text{Kim}}^1(\omega, \sigma = 0) + \tilde{\chi}_{\text{Kim}}^2(\omega, \sigma = 0) + \dots \quad (2.27)$$

$$\tilde{\epsilon}_r(\omega) = 1 + \epsilon_{\text{const}}^* + \tilde{\chi}_{\text{Tauc-Lorentz}}(\omega) \quad (2.28)$$

Falls die optischen Eigenschaften keine zusätzlichen physikalischen Effekten, wie beispielsweise Exzitonen (Elektron-Loch-Wechselwirkung) besitzen, ist es möglich, die optischen Eigenschaften mit diesen Termen mit hoher Qualität wiederzugeben. Normalerweise braucht man Exzitonen in Phasenwechselmaterialien nicht zu berücksichtigen. Die delokalisierten Wannier-Exzitonen werden üblicherweise nur bei sehr niedrigen Temperaturen und guter Mobilität direkt unterhalb der Bandlücke beobachtet und die stark lokalisierten Frenkel-Exzitonen werden eher in Isolator-Kristallen oder molekularen Materialien erwartet [27].

### 2.3.2.2 Freie Ladungsträger

Die optischen Eigenschaften von freien und gebundenen Ladungsträgern werden prinzipiell mit dem gleichen Ansatz beschrieben, siehe Abschnitt 2.3.2.1 [27]. Der einzige Unterschied ist, dass freie Ladungsträger keine Rückstellkraft erfahren, wenn sie von einer elektromagnetischen Welle angeregt werden. Deshalb ähneln sich Gleichung 2.29 und 2.15, bis auf den Term der Rückstellkraft. Außerdem wurde die Elektronenmasse  $m_e$  durch die effektive Masse  $m^*$  ersetzt.

$$m^* \ddot{x} + m^* \gamma \dot{x} = eE_0 e^{-i\omega t} \quad (2.29)$$

Nach analoger Rechnung ergibt sich Gleichung 2.30 als Beschreibung der optischen Eigenschaften von freien Ladungsträgern. Die Lösung gleicht der eines harmonischen Oszillators mit der Resonanzfrequenz  $\omega_0 = 0$ .

$$\epsilon_r(\omega) = 1 + \chi_{\text{Drude}}(\omega) \quad \text{mit} \quad \chi_{\text{Drude}}(\omega) = \frac{-\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad \text{und} \quad \omega_p^2 = \frac{ne^2}{\epsilon_0 m^*} \quad (2.30)$$

Das sogenannte Drude-Modell  $\chi_{\text{Drude}}(\omega)$  beinhaltet die beiden Parameter Plasmafrequenz  $\omega_p$  und die Dämpfung  $\gamma$ , aus denen sich elektrische Transportparameter ableiten lassen, siehe Gleichung 2.31: Aus der Plasmafrequenz  $\omega_p$  lässt sich der Quotient aus Ladungsträgerkonzentration  $n$  und effektiver Masse  $m^*$  bestimmen. Aus der Dämpfung  $\gamma$ , welche der Kehrwert der Stoßzeit  $\gamma = 1/\tau$  ist, definiert man das Produkt aus der Mobilität  $\mu$  und der effektiven Masse  $m^*$ . In dieser Dissertation ist zur Vereinfachung immer dieser Quotient, beziehungsweise dieses Produkt gemeint, wenn von Ladungsträgerkonzentrationen oder

Mobilitäten gesprochen wird. Die spezifische Leitfähigkeit  $\sigma_0$  lässt sich ebenfalls durch die beiden Parameter  $\omega_p$  und  $\gamma$  ausdrücken.

$$\frac{n}{m^*} = \frac{\epsilon_0}{e^2} \omega_p^2 \quad \mu \cdot m^* = \frac{e}{\gamma} = e \cdot \tau \quad \sigma_0 = \frac{\epsilon_0 \omega_p^2}{\gamma} \quad (2.31)$$

Der Drude-Term selbst beschreibt nur die freien Ladungsträger in einem Material. Deshalb ist Gleichung 2.30 allenfalls für einige Metalle in einem ganz bestimmten spektralen Bereich eine ausreichende Beschreibung der optischen Eigenschaften. Um eine etwas allgemeinere Beschreibung zu erhalten, wird Gleichung 2.30 um eine reale Konstante (analog zu Gleichung 2.27 oder 2.28)  $\epsilon_\infty$  erweitert. Unter der Annahme, dass Interbandübergänge sich oberhalb des betrachteten spektralen Bereichs befinden, stellt die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  als Parameter für die Beschreibung der elektronischen Polarisierbarkeit das einfachste Modell für mögliche Interbandübergänge dar. Deshalb lassen sich Materialien mit hoher Leitfähigkeit, wie zum Beispiel Metalle oder stark dotierte Halbleiter mit folgender dielektrischer Funktion mit den Parametern  $\epsilon_\infty$ ,  $\omega_p$  und  $\gamma$  gut beschreiben:

$$\tilde{\epsilon}_{\text{Drude}}(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\omega\gamma} = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega^3 + \omega\gamma^2} \quad (2.32)$$

Damit ergibt sich für  $\epsilon_1(\omega)$  und  $\epsilon_2(\omega)$  für dieses Modell:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} \quad \text{und} \quad \epsilon_2(\omega) = \frac{\frac{\omega_p^2}{\gamma}}{\omega \left( \frac{\omega^2}{\gamma^2} + 1 \right)} \quad (2.33)$$

Um den spezifischen Verlauf der dielektrischen Funktion zu beeinflussen, kann analog zum Lorentz-Oszillator das Drude-Modell unter Beachtung der Kramers-Kronig-Relation erweitert werden. Es könnte beispielsweise eine frequenzabhängige Stoßzeit (analog zum Kim-Oszillator) eingeführt werden, die ihre physikalische Begründung darin finden kann, dass es Streuzentren bei niedrigen Frequenzen gibt, die für hohe Frequenzen verschwinden. Ein Beispiel könnten Körner in polykristallinen Materialien sein, wo freie Ladungsträger nur bei kleinen Frequenzen und großen Amplituden mit den Korngrenzen wechselwirken. Innerhalb dieser Dissertation wurden die freien Ladungsträger immer mit dem einfachen Drude-Modell (Gleichung 2.30) analysiert und etwaige kleinere Abweichungen von Modell und Spektrum in diesem Bereich in Kauf genommen. Es wird also davon ausgegangen, dass die Dimension der Auslenkungen der Ladungsträger deutlich kleiner als die der auftretenden Korngrößen ist. Der Vorteil des verwendeten Modells ist, dass es maximal zwei freie Para-

meter besitzt, die mit Hilfe von Gleichung 2.31 direkt zu den elektronischen Transportparametern führen.

**Plasmakante  $\omega_{PK}$ :** Ein charakteristisches Merkmal in einem Reflexionsspektrum eines leitfähigen Materials mit einer ausreichend hohen Ladungsträgerkonzentration  $n$  und Stoßzeit  $\tau$  ist der starke Einbruch der Reflexion  $R$  bei einer bestimmten Frequenz. Bei kleinen Frequenzen  $\omega$  ist  $\varepsilon_1(\omega)$  normalerweise negativ und die elektromagnetische Welle dringt nicht in das Material ein. Der Nulldurchgang von  $\varepsilon_1(\omega_{PK}) = 0$  wird als Plasmakante  $\omega_{PK}$  bezeichnet und gibt an, ab welcher Frequenz ein Eindringen der elektromagnetischen Welle möglich ist. Deshalb findet bei der Plasmakante  $\omega_{PK}$  der starke Einbruch in der Reflexion statt. Die Plasmakante  $\omega_{PK}$  hängt folgendermaßen mit der Plasmafrequenz  $\omega_p$  und der Dämpfung  $\gamma$  zusammen [86]:

$$\omega_{PK}^2 = \frac{\omega_p^2}{\varepsilon_\infty} - \gamma^2 \quad (2.34)$$

**Entkoppelbarkeit der Drude-Parameter  $\omega_p$  und  $\gamma$ :** Für hinreichend kleine Dämpfungen ist die Plasmakante  $\omega_{PK}$  nur über  $\sqrt{\varepsilon_\infty}$  mit der Plasmafrequenz  $\omega_p$  verknüpft. In diesem Fall beschreibt die Plasmafrequenz indirekt die energetische Position des Einbruchs der Reflexion.

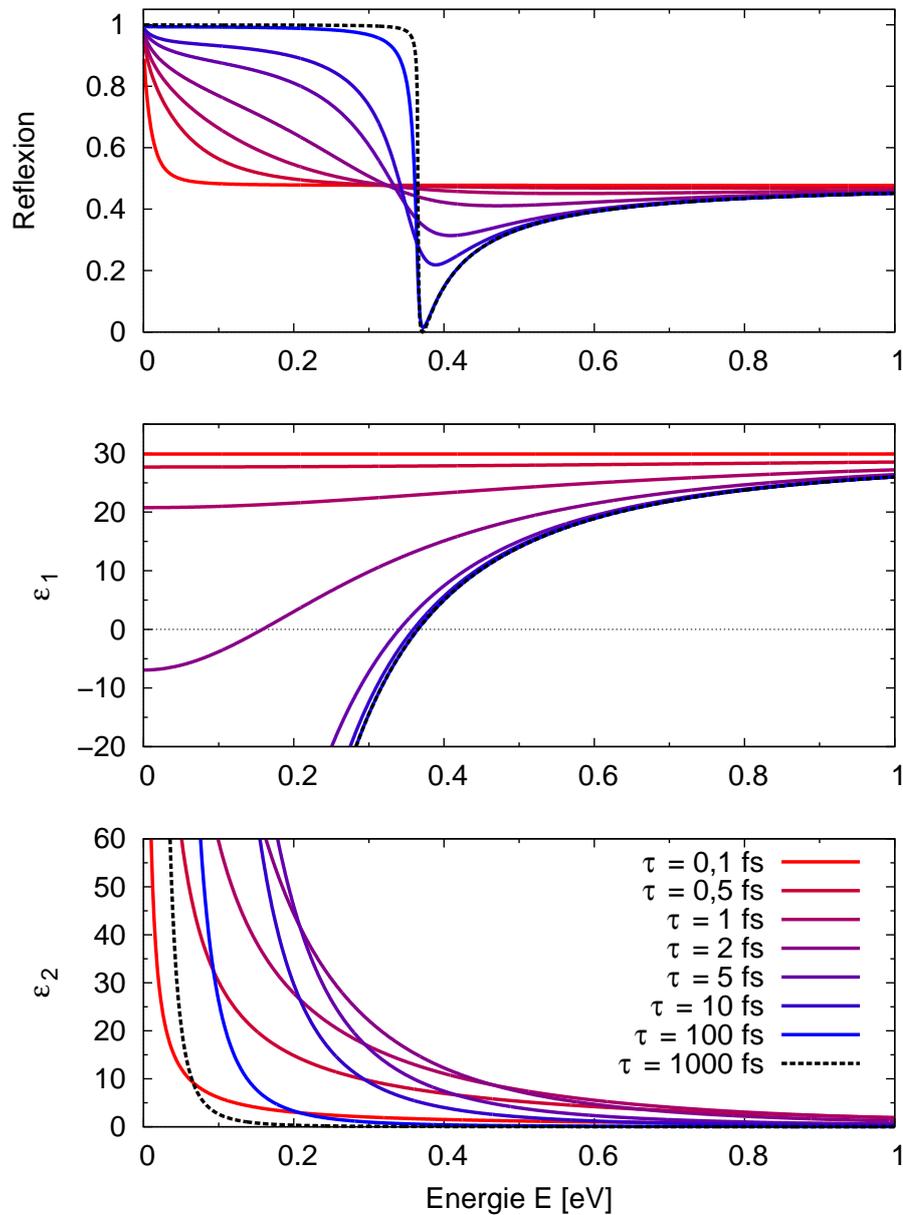
Für hinreichend große Dämpfungen  $\gamma \gg \omega$  wird der Nenner des Drude-Terms (siehe Gleichung 2.33) in  $\varepsilon_1(\omega)$  groß, und damit wird der Einfluss der freien Ladungsträger auf den Realteil sehr klein. Ebenfalls geht  $\omega^2/\gamma^2$  bei  $\varepsilon_2(\omega)$  in diesem Fall gegen Null. Daher wird  $\varepsilon_2(\omega)$  hyperbelförmig, wobei nun die Leitfähigkeit der einziger Parameter ist (vergleiche Gleichung 2.31 und 2.33). Die dielektrische Funktion ergibt sich in diesem Fall zu:

$$\varepsilon_1(\omega) \approx \varepsilon_\infty - 0 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\gamma} \frac{1}{\omega} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \frac{1}{\omega} \quad (2.35)$$

Eine große Dämpfung  $\gamma$  entspricht einer kurzen Stoßzeit  $\tau$  und ist eine Materialeigenschaft. Es kommt also darauf an, dass die Dämpfung eines Materialsystems ausreichend klein ist, damit der Drude-Term durch zwei Parameter (zum Beispiel  $\omega_p$  und  $\gamma$ ) dargestellt werden muss, die wiederum zu den in Gleichung 2.31 eingeführten Transportparametern führen. Wenn die Dämpfung  $\gamma$  des Systems zu groß ist, die Drude-Parameter also nicht *entkoppelt* werden können, so kann man immerhin trotzdem eindeutig auf die spezifische Leitfähig-

keit  $\sigma_0$  schließen, die nun der einzige Parameter für die optischen Eigenschaften der freien Ladungsträger in diesem Grenzfall ( $\gamma \gg \omega$ ) ist.

In Abbildung 2.6 wurden Reflexionsspektren (Bulk-Material, senkrechter Einfall) simuliert, die mit Hilfe der optischen Eigenschaften aus Gleichung 2.32 berechnet worden sind [87]. Wie sich die Reflexion aus den optischen Eigenschaften ergibt, wird in Abschnitt 2.4.3 beschrieben. An dieser Stelle soll auf den Einfluss der beiden Drudeparameter  $\omega_p$  und  $\gamma$  auf den Einbruch der Reflexion eingegangen werden. Der ausgewählte Frequenzbereich ist typisch für mittlere Infrarotspektroskopie. Die Plasmafrequenz  $\omega_p = 2$  eV orientiert sich an Ladungsträgerkonzentrationen von  $n \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ . Die optische dielektrische Konstante ist  $\epsilon_\infty = 30$ . Beide konstant gehaltenen Parameter sind typisch für kristalline PC-Materialien. Hier dient es nur als Beispiel und simuliert nicht eine bestimmte Legierung. Variiert wurden Streuzeiten von  $10^{-12}$ - $10^{-16}$  s. Dies sind für Halbleiter und Metalle typische Stoßzeiten [24, 27]. Der Einbruch der Reflexion kann für kleine Dämpfungen, beziehungsweise großen Stoßzeiten bei der Plasmakante  $\omega_{PK}$  verifiziert werden. Im Allgemeinen ist die Plasmafrequenz  $\omega_p$  deutlich größer als die Dämpfung  $\gamma$  (in gleichen Einheiten ausgedrückt). Deshalb geht aus Gleichung 2.34 hervor, dass der Einfluss der Dämpfung  $\gamma$  auf diesen Einbruch der Reflexion klein ist, weshalb die Plasmafrequenz  $\omega_p$  entscheidend für den Frequenzbereich des auszuwählenden spektralen Bereiches ist. Das gilt zumindest für große Streuzeiten  $\tau$ . In Abbildung 2.6 werden verschiedene Aspekte verdeutlicht. Einmal sieht man für große Stoßzeiten  $\tau$ , dass es einen scharfen Übergang von hoher zu niedriger Reflexion bei der Plasmakante  $\omega_{PK}$  gibt. Stoßzeiten von  $\tau > 10$  fs sind offenbar bereits ausreichend groß für die Sichtbarkeit des Drude-Merkmals, also des Einbruchs der Reflexion. Bei Stoßzeiten  $\tau < 5$  fs verschmiert die Reflexion, sodass kein eindeutiges Drude-Merkmal mehr im Spektrum erkennbar ist. Jedoch ist der Einfluss des Drude-Terms auf das gesamte Spektrum nachvollziehbar. Der Verlauf von  $\epsilon_1$  zeigt ebenfalls deutlich, wann Stoßzeiten noch als groß bezeichnet werden können. Denn für große Stoßzeiten kann die Dämpfung in Gleichung 2.34 vernachlässigt werden. Aus der Abbildung wird deutlich, dass die Nullstelle von  $\epsilon_1$ , und damit die Plasmakante  $\omega_{PK}$ , in diesem Fall nicht von der Stoßzeit (oder Dämpfung) abhängt. Wenn die Dämpfung in Gleichung 2.34 nicht mehr vernachlässigt werden darf, d.h. die Stoßzeiten hinreichend klein sind, macht die Angabe der Plasmakante  $\omega_{PK}$  keinen Sinn mehr. In diesem Fall ist der Einbruch in der Reflexion bereits stark verschmiert. Der Verlauf von  $\epsilon_2$  macht ebenfalls deutlich, wann die Stoßzeiten hinreichend klein sind. So kann die dielektrische Funktion durch Gleichung 2.35 bereits beschrieben werden. Ein Entkoppeln der beiden Drude-Parameter, und damit einhergehend eine genaue Ermittlung der Transportparameter  $n$  und  $\tau$ , wird unmöglich. In der Abbildung wird der Übergang von dem komplexen Verlauf von  $\epsilon_2$  aus Gleichung 2.33 hin zur Hyperbel aus Gleichung 2.35 mit kleiner werdenden Stoßzeiten deutlich.



**Abbildung 2.6:** Simulierte Reflexion bei verschiedenen Stoßzeiten: Mit Hilfe von Gleichung 2.32 wurden bei  $\omega_p = 2$  eV und  $\epsilon_{\text{const}} = 30$  zu verschiedenen Streuzeiten  $\tau$  optische Eigenschaften und zugehörige Bulk-Reflexionsspektren simuliert. Es wird deutlich, dass bei kleiner werdenden Streuzeiten  $\tau$  (größer werdenden Dämpfungen  $\gamma$ ) das Merkmal der Plasmakante  $\omega_{\text{PK}}$  immer mehr verschmiert (oben) und die Form von  $\epsilon_2$  einer Hyperbel immer ähnlicher wird (unten).

**Auswertung des Drude-Terms:** Die Stoßzeit  $\tau$  der freien Ladungsträger in Legierungen ist eine Materialeigenschaft. Wenn sie zu klein ist, kann man unabhängig von der Messgenauigkeit die Drude-Parameter nicht entkoppeln und damit Transportparameter mit Hilfe der optischen Eigenschaften nicht ermitteln. Der Frage, wie quantitative Kriterien dafür gefunden werden können, dass Transportparameter innerhalb eines bestimmten spektral zur Verfügung stehenden Bereiches bestimmt und gegebenenfalls entkoppelt werden können, ist P. Jost innerhalb seiner Diplomarbeit nachgegangen [79].

Grundvoraussetzung für die optische Detektion von Transportparametern ist, dass der Drude-Term ausreichenden Einfluss auf die dielektrische Funktion im gemessenen spektralen Bereich hat. Dazu muss einerseits die Leitfähigkeit  $\sigma$  und andererseits die Stoßzeit  $\tau$  ausreichend hoch sein. Bei sinnvoll gewählten Kriterien für die Definition von "ausreichend hoch" werden unter anderem für den in dieser Dissertation wichtigen spektralen Bereich von 0,05-5 eV Werte für diese Transportparameter angegeben. Diese Kriterien sind eher empirischer Natur und dienen nicht dazu, genaue Zahlenwerte für die Transportparameter anzugeben, ab denen sie mit optischen Mitteln detektierbar sind. Es soll eher eine Vorstellung gewonnen werden, in welchen Größenordnungen sie sich befinden müssen. Zum einen wurde bestimmt, wann eine Detektion des Drude-Terms (und damit mindestens eine Bestimmung der Leitfähigkeit  $\sigma$ ) möglich ist, andererseits wird ermittelt, welche Streuzeiten in diesem Fall nötig sind, damit die Drude-Parameter entkoppelt - und die Transportparameter  $n$  und  $\tau$  bestimmt werden können. Das Ergebnis dieser Betrachtung ist, dass die zu untersuchende Legierung eine Leitfähigkeit von mindestens circa  $\sigma \geq 10$  S/cm haben muss, damit die freien Ladungsträger die optischen Eigenschaften merklich beeinflussen. Die erforderliche Mindeststoßzeiten  $\tau_{\min}$ , die bei den genannten Leitfähigkeiten jeweils erforderlich sind, damit die Drude-Parameter entkoppelt werden können, fallen zwar leicht mit steigender Leitfähigkeit, jedoch bleibt der grobe Richtwert, dass die freien Ladungsträger im Material mindestens eine Stoßzeit von einer Femtosekunde haben müssen. Die Zahlenwerte für die Leitfähigkeit und Stoßzeit bedeuten nicht, dass sie die exakten Grenzen der Erfassung der freien Ladungsträger im angegebenen spektralen Bereich bei hoher Messgenauigkeit darstellen. Sie sollen eher zeigen, dass es bereits mathematisch begründete Grenzen der Erfassbarkeit der freien Ladungsträger gibt und bieten eine Größenordnung, ab der die Detektierung und Entkopplung der elektrischen Transportparameter mit Hilfe optischer Spektroskopie möglich wird.

Auch wenn die Entkopplung der Transportparameter auf Grund von zu niedrigen Streuzeiten nicht möglich ist, gibt es trotzdem die Möglichkeit, eine untere Grenze für die Dämpfung, beziehungsweise eine obere Grenze für die Streuzeit und die Ladungsträgerkonzentration anzugeben. Voraussetzung ist, dass der Drude-Peak einen Einfluss auf die optischen Eigenschaften im betrachteten spektralen Bereich besitzt. Grundlage für diese Grenze ist das Kriterium für die Nichtentkoppelbarkeit  $\gamma \gg \omega$ . Auch wenn dieses Kriterium für die Entkop-

pelbarkeit der Transportparameter nicht erfüllt ist, so ist die Ermittlung der Leitfähigkeit auf Grund von Gleichung 2.35 möglich.

Benötigt man zur Beschreibung eines beliebigen experimentellen optischen Spektrums (Details werden in Abschnitt 2.4 folgen) eine dielektrische Funktion mit einem Verlauf wie in Abbildung 2.6, so muss entschieden werden, ob eine Entkoppelbarkeit der Transportparameter möglich ist, oder nicht. Da es im Wesentlichen die gleiche Frage ist, wie hyperbolisch der Verlauf von  $\varepsilon_2$  ist, schlägt P. Jost in seiner Diplomarbeit folgende Testfunktion für ein quantitatives Kriterium vor:

$$\xi = \frac{\text{MSE}(10\omega_p^{\text{opt}}, 100\gamma^{\text{opt}}) - \text{MSE}(\omega_p^{\text{opt}}, \gamma^{\text{opt}})}{\text{MSE}(\omega_p^{\text{opt}}, \gamma^{\text{opt}})} \quad (2.36)$$

Der MSE (aus dem englischen: *Mean Squared Error*) ist die mittlere quadratische Abweichung zwischen einem simulierten und einem gemessenen Spektrum. Durch Minimierung des MSE werden die Parameter für die verwendeten Modelle, wie zum Beispiel  $\omega_p$  und  $\gamma$  für das Drude-Modell gefunden (Einzelheiten folgen in Abschnitt 2.4.3). Mit dem Index 'opt' ist das Parameterpaar  $(\omega_p, \gamma)$  mit dem kleinsten (optimalen) MSE gemeint. Würde der Verlauf von  $\varepsilon_2(\omega)$  einer Hyperbel ( $\sim \frac{1}{\omega}$ ) entsprechen, so ergäbe sich beispielsweise durch Verzehnfachung der Plasmafrequenz  $\omega_p$  und Verhundertfachung der Dämpfung  $\gamma$  nach Gleichung 2.35 für die Testfunktion  $\xi = 0$ . Nur wenn  $\xi$  deutlich von Null verschieden ist, ist die Entkoppelbarkeit der Drude-Parameter  $\omega_p, \gamma$  gegeben. Es ist schwierig, einen genauen Zahlenwert für  $\xi$  anzugeben, da hier Messungenauigkeiten und weitergehende Korrelationen der Fitparameter ebenfalls eine Rolle spielen.

Auch wenn die Entkoppelbarkeit der Drude-Parameter nicht gegeben ist, so ist dennoch eine Aussage über bestimmte Schranken für die Transportparameter möglich. Grundlage für die Angabe von Schranken ist ebenfalls das Kriterium für die nicht zu realisierende Entkoppelung bei  $\gamma \gg \omega$ . Damit bildet der Frequenzbereich  $\omega$ , in dem der Drude-Term das Spektrum beeinflusst, eine untere Schranke für die Dämpfung, was eine obere Schranke für die Stoßzeit  $\tau$  und damit ebenfalls eine untere Grenze für die Ladungsträgerkonzentration  $n/m^*$  bedeutet. Es ist also möglich, eine Dämpfung als Schranke anzugeben, die sich oberhalb des gemessenen spektralen Bereiches befindet. Für einen Drude-Term, der so gerade nicht über den mittleren infraroten Bereich (0,05-1 eV) hinausgeht, ergibt sich dadurch beispielsweise eine obere Schranke für die Stoßzeit von  $\tau = 0,66$  fs. Allerdings kann der Einfluss des Drude-Terms auf die optischen Eigenschaften auch schon bei kleineren Energien gegen Null gehen, und somit kann sich die obere Schranke für die Stoßzeit auch erhöhen. Gleichung 2.37 mit  $\gamma < \gamma^{\text{opt}}$  ist eine alternative Definition für die Angabe von Schranken, wobei der Zahlenwert 1,25 empirisch bestimmt worden ist.

$$\frac{\text{MSE}(\omega_p, \gamma) - \text{MSE}(\omega_p^{\text{opt}}, \gamma^{\text{opt}})}{\text{MSE}(\omega_p^{\text{opt}}, \gamma^{\text{opt}})} = 1,25 \quad (2.37)$$

Bei systematischer Verkleinerung der Dämpfung  $\gamma$  und anschließender Anpassung von  $\omega_p$  vergrößert sich der MSE der Messung.  $\omega_p$  und  $\gamma$  geben die Schranken für die Transportparameter für das Kriterium aus Gleichung 2.37 an. Die Natur gibt zusätzlich eine natürliche obere Grenze für die Dämpfung  $\gamma$ , beziehungsweise eine untere Grenze für die Stoßzeit  $\tau$  an. Sie ist einmal bedingt durch die Fermigeschwindigkeit der Elektronen und zum anderen durch die Gitterkonstante in einem Festkörper. Fermigeschwindigkeiten hängen im Wesentlichen von der Ladungskonzentration eines Festkörpers ab. In Metallen herrschen Fermigeschwindigkeiten bis circa  $2 \cdot 10^6$  m/s [24]. Der kürzeste Abstand zwischen zwei Objekten, mit denen ein Elektron im Festkörper streuen kann, ist durch die Gitterkonstante (in der Größenordnung  $\sim \text{\AA}$ ) limitiert. Diese Abschätzung führt zu einer unteren Grenze für die Stoßzeit  $\tau > 0,05$  fs.

### 2.3.3 Optische Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien

Wie schon im Abschnitt 2.2.2.5 beschrieben, gibt es bereits einige Veröffentlichungen zu den optischen Eigenschaften von Phasenwechselmedien. Im Hinblick auf Anwendungen im Bereich der optischen Datenspeicher war der große Reflexionskontrast zwischen der amorphen und kristallinen Phase für Laserwellenlängen im nahinfraroten und optischen Bereich von wissenschaftlichem Interesse. In dieser Dissertation wird hauptsächlich der energetische Bereich von 0,05-4 eV behandelt, der den mittleren infraroten Bereich (0,05-1 eV) und den optisch sichtbaren bis ultravioletten Bereich umfasst (1-4 eV). Im Folgenden wird beschrieben, welches Modell zur Beschreibung der optischen Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien in diesem energetischen Bereich geeignet ist.

Phononenmoden von reinem Germanium besitzen Energien, die kleiner als 0,04 eV sind [88]. In den meisten Phasenwechsellegierungen, die in dieser Dissertation beschrieben werden, ist Germanium das leichteste Element. Homopolare Germanium-Germanium-Bindungen mit der Kopplungsstärke  $D$  sollten wegen der geringen Masse  $m$  nach  $\omega_0 = \sqrt{D/m}$  Phononenmoden mit den größten Resonanzfrequenzen  $\omega_0$  haben. Das bedeutet, dass Bindungen innerhalb der Phasenwechsellegierungen kleinere Resonanzfrequenzen, und somit niederenergetische Phononenmoden aufweisen. Es wurde beispielsweise bereits mit Hilfe der Dichtefunktional-Theorie bestätigt, dass  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  keine Phononenenergien größer 0,022 eV besitzen [89]. Auch Raman-Daten von verschiedenen Phasenwechselmaterialien zeigen keine Phononen, die Energien größer 0,025 eV besitzen [90, 91]. Somit kann

man davon ausgehen, dass Phononen im Bereich von 0,05-4 eV nicht von der dielektrischen Funktion beschrieben werden müssen, da sie auf diesen Bereich keinen Einfluss nehmen.

Mit Bandlücken von  $E_g < 0,8$  eV besitzen Phasenwechselmaterialien für Halbleiter eher kleine Bandlücken [32]. Im optisch sichtbaren Bereich sind Phasenwechselmaterialien somit intransparent. Halbleiter sind prinzipiell für Energien, die kleiner als die Bandlücke und größer als deren Phononenenergien sind, transparent. Das heißt, dass der Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_2$  Null, und der Realteil  $\epsilon_1$  relativ konstant in diesem energetischen Bereich ist. Diese Konstante wird als optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  bezeichnet, siehe auch Abbildung 2.3. Da sie die Summe aller elektronischen Übergänge beinhaltet, sind Informationen über die elektronische Polarisierbarkeit enthalten. Für Energien oberhalb der Bandlücke bestimmen die Interbandübergänge der Valenzelektronen (vergleiche Abb. 2.4) die optischen Eigenschaften. Rumpfelektronen tragen in diesem Bereich nur durch eine kleine Polarisierbarkeit bei.

Wie schon im Abschnitt 1.3 erwähnt, liegen typische Leitfähigkeiten von kristallinen Phasenwechselmaterialien zwischen 10 und 3000 S/cm. Amorphe Phasenwechselmaterialien besitzen mit weit unter 0,01 S/cm deutlich kleinere Leitfähigkeiten. Stoßzeiten in der Größenordnung von  $10^{-14}$  s wurden von einigen Volumen-Phasenwechselmaterialien in der hexagonalen Phase ermittelt, siehe Abschnitt 1.3. Nach Abschnitt 2.3.2.2 heißt das zunächst für die Sichtbarkeit des Drude-Terms im betrachteten spektralen Bereich, dass für amorphe Phasenwechsellegierungen kein Einfluss der freien Ladungsträger auf das Spektrum zu erwarten ist. Für kristalline Materialien ist allerdings mit einem deutlichen Einfluss der freien Ladungsträger im mittleren infraroten spektralen Bereich (siehe Abbildung 2.6) zu rechnen.

Aus diesen Überlegungen gehen die Ansätze für die dielektrische Funktion hervor, die für Phasenwechsellegierungen in dieser Dissertation verwendet werden. Ein amorphes PC-Material kann demnach als Halbleiter mit einer kleinen Bandlücke mit dem Ansatz aus Gleichung 2.28 beschrieben werden. Für die Beschreibung der Interbandübergänge oberhalb der Bandlücke wird der Tauc-Lorentz-Oszillator benutzt. Der Wert für  $\epsilon_1(\omega \rightarrow \infty) = 1$  wird mit der Polarisierbarkeit der Kernladungen zu einer Konstante  $\epsilon_{\text{const}} = 1 + \epsilon_{\text{const}}^*$  zusammengefasst. Für kristalline Phasenwechsellegierungen wird ein Drude-Oszillator  $\tilde{\chi}_{\text{Drude}}(\omega)$  zur Beschreibung der freien Ladungsträger hinzugefügt.

$$\tilde{\epsilon}_{\text{amorph}}(\omega) = \epsilon_{\text{const}} + \tilde{\chi}_{\text{Tauc-Lorentz}}(\omega) \quad (2.38)$$

$$\tilde{\epsilon}_{\text{kristallin}}(\omega) = \epsilon_{\text{const}} + \tilde{\chi}_{\text{Tauc-Lorentz}}(\omega) + \tilde{\chi}_{\text{Drude}}(\omega) \quad (2.39)$$

Aus der dielektrische Funktion werden im Laufe der Dissertation neben den Transport-Informationen, die der Drude-Term enthält, die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  und die elektronische Bandlücke  $E_g$  extrahiert. Wie man in Abbildung 2.3 nachvollziehen kann, gibt  $\epsilon_\infty$  die elektronische Polarisierbarkeit an. Für die Ermittlung dieser Größen wird im Falle kristalliner Materialien der Drude-Term von der dielektrischen Funktion subtrahiert. In der Dissertation ist  $\epsilon_\infty$  definiert als  $\epsilon_1(0,05 \text{ eV})$ , da sich diese Energien „nahe Null“, aber oberhalb der Phononenenergien befinden. Für die Ermittlung der Bandlücke  $E_g$  wird die Absorption  $\alpha$ , die sich nach Gleichung 2.13 aus der dielektrischen Funktion bestimmen lässt, betrachtet. Im Bereich der Bandlücke erfährt die Absorption auf Grund von  $\epsilon_2 > 0$  einen sehr starken Anstieg. Als Definition der Bandlücke  $E_g$  dient eine heuristische Methode: Die Bandlücke ist die Energie, bei der die Absorption den Wert  $\alpha = 10000 \text{ cm}^{-1}$  übersteigt [80, 32].

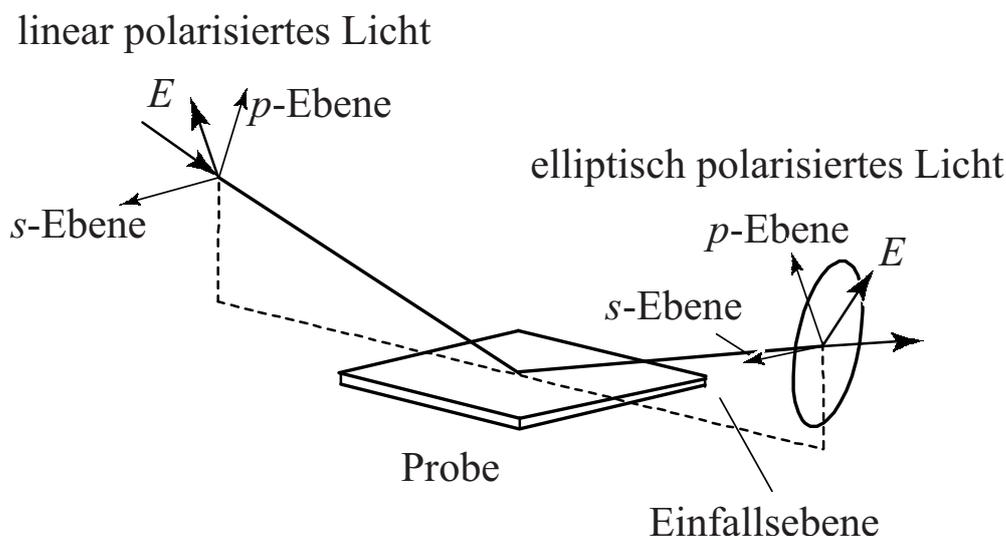
## 2.4 Experimentelle Aufbauten und Methoden

Um die optischen Eigenschaften eines Dünnsfilms zu messen, bedient man sich der Intensitäts-Spektroskopie oder der Ellipsometrie. Für den optisch sichtbaren-, sowie den nahinfraroten und ultravioletten Spektralbereich wurde ein Ellipsometer verwendet. Im ersten Abschnitt wird neben dem Aufbau eines Ellipsometers der Zusammenhang zwischen den Messgrößen und den optischen Eigenschaften dargestellt. Der zweite Abschnitt widmet sich dem verwendeten Infrarotspektrometer und dem zugehörigen Kryostat für temperaturabhängige Messungen. Es folgt eine Beschreibung der verwendeten Analyse-Software Scout und eine Erklärung der in amorphen und kristallinen Spektren typischen Merkmale. Da man zur Messung der optischen Eigenschaften in einem Schichtsystem ebenfalls die Schichtdicke benötigt, wird auch das in der Arbeit viel verwendete Profilometer beschrieben. Es folgt ein Überblick über weitere Methoden, denen für diese Dissertation sekundäre Bedeutung zukommt und die oft in Zusammenarbeit mit Kollegen durchgeführt wurden.

### 2.4.1 Ellipsometrie

Bei der Ellipsometrie wird ausgenutzt, dass sich die Polarisation eines von einer Probe reflektierten Lichtstrahls in Abhängigkeit von den optischen Eigenschaften der Probe ändert. Wenn der einfallende Lichtstrahl beispielsweise linear polarisiert ist, so kann man sich die Änderung der Polarisation vorstellen einmal aus einer Drehung der Polarisationsebene und zusätzlich aus einer gewissen Verschiebung von linear zu elliptisch polarisiertem Licht, siehe Abbildung 2.7. Bei den meisten Phasenwechsellegierungen bestimmen Interbandübergänge der Valenzelektronen den optisch sichtbaren Energiebereich. Damit diese beschrieben werden können, wird das Ellipsometer innerhalb dieser Dissertation eingesetzt.

## 2.4.1.1 Ellipsometer

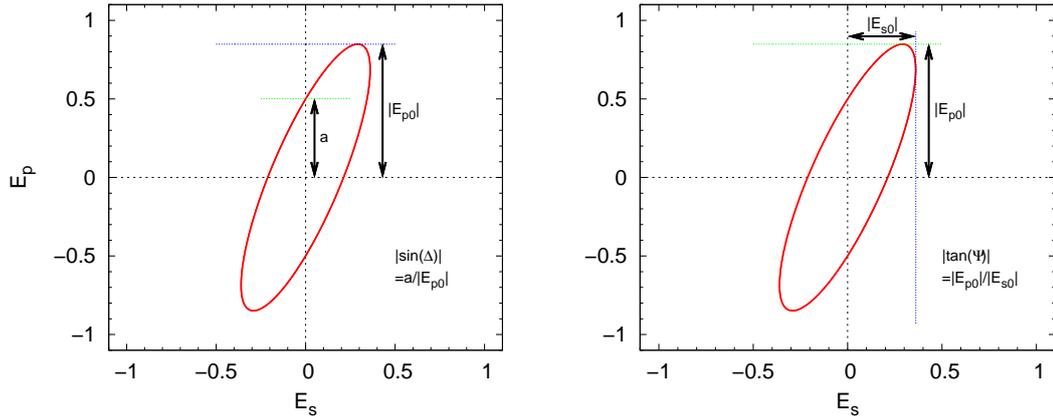


**Abbildung 2.7:** Strahlengang im Ellipsometer [13]: Die Skizze veranschaulicht die Wirkung der optischen Eigenschaften der Probe auf linear polarisiertes Licht als Änderung des Polarisationszustandes bei der Reflexion. Außerdem bietet sie die Definition von  $s$ - und  $p$ -polarisiertem Licht.  $p$ -polarisiertes Licht besitzt seine Polarisationsebene in der Einfallsebene des Lichts,  $s$ -polarisiertes Licht senkrecht dazu.

Das in dieser Dissertation verwendete Ellipsometer ist ein *M-2000UI* der Firma *J.A. Woollam Co., Inc.* [92, 13, 78]. Die verwendeten Quellen für den spektralen Bereich von 0,7-5,2 eV sind eine Deuterium-Gasentladungslampe und eine Halogenbirne. Das Licht wird mit Hilfe eines unbeweglichen Polarisators linear polarisiert und gelangt anschließend durch einen rotierenden Kompensator, bevor es auf die Probenoberfläche trifft. Das reflektierte Licht wird durch einen Analysator geleitet, der während einer Messung in zwei verschiedene Positionen gebracht wird, und kommt danach in den Detektor. In diesem werden für die Messung des sichtbaren und ultravioletten Lichts Silizium-CCD'S und für den nahinfraroten Bereich InGaAs-Diodenarrays verwendet. Mit Hilfe von 584 Kanälen wird eine energetische Auflösung zwischen 0,002 eV im niederenergetischen und 0,034 eV im ultravioletten Bereich erzielt [78].

## 2.4.1.2 Messgrößen des Ellipsometers

Die bekannten Messgrößen des Ellipsometers sind die beiden Winkel  $\Psi$  und  $\Delta$ , welche die „Ellipse“ des elliptisch polarisierten Lichts beschreibt, allerdings nicht sehr intuitiv. Denn wie in Abbildung 2.8 dargestellt, werden bestimmte Verhältnisse der elektrischen Feldstär-



**Abbildung 2.8:** Die Messgrößen des Ellipsometers  $\Psi$  und  $\Delta$  ergeben sich durch die angegebenen Verhältnisse des s- und p-polarisierten Lichts

ken des s- und p-polarisierten Lichts gebildet, aus denen diese Winkel hervorgehen. Dabei bezeichnet s-polarisiertes Licht das Licht senkrecht und p-polarisiertes Licht das Licht parallel zur Einfallsebene des Lichts, siehe Abbildung 2.7. In der Mathematik werden üblicherweise die Halbachsen der Ellipse zur Beschreibung verwendet. Dies ist in der Ellipsometrie anders. Die Messgrößen des Ellipsometers sind zunächst so definiert, dass sie das Verhältnis der komplexen Fresnelkoeffizienten  $\tilde{r}_p$  und  $\tilde{r}_s$  als komplexe Zahl beschreiben, wobei  $\tan(\Psi)$  der Betrag und  $\Delta$  Phase ist:

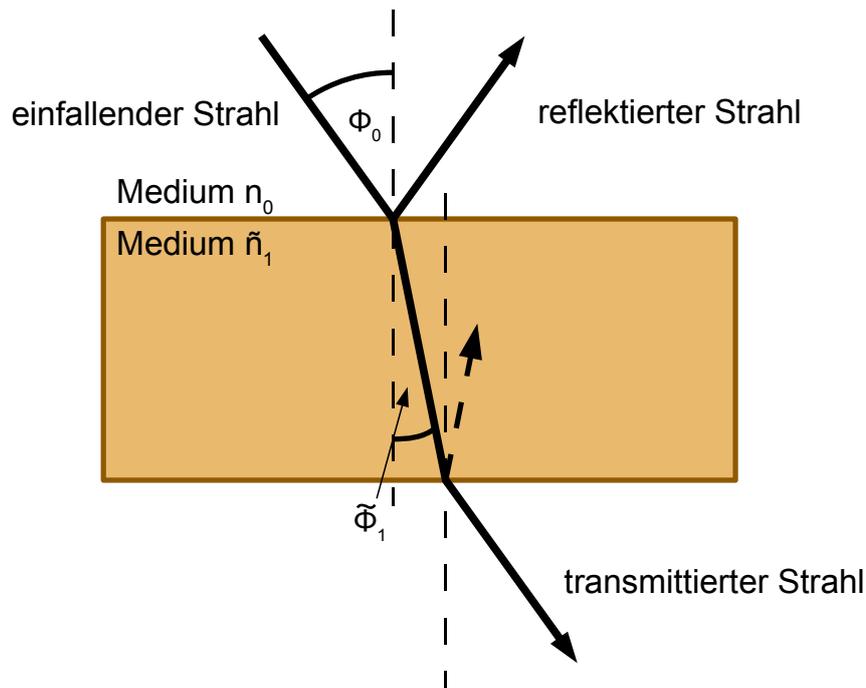
$$\frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} = \tan(\Psi) e^{i\Delta} \quad (2.40)$$

Die Fresnelkoeffizienten können aus den Maxwell-Gleichungen berechnet werden. Sie beschreiben den reflektierten, beziehungsweise den transmittierten Anteil der elektromagnetischen Welle, die auf Materie trifft. Für die Ellipsometrie wird dieser Anteil aufgespalten in einen s- und einen p-polarisierten Anteil, siehe Gleichung 2.41 und 2.42 [78, 86].

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_1 \cos \Phi_0 - \tilde{n}_0 \cos \tilde{\Phi}_1}{\tilde{n}_1 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \tilde{\Phi}_1} \quad \text{und} \quad \tilde{r}_s = \frac{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 - \tilde{n}_1 \cos \tilde{\Phi}_1}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\Phi}_1} \quad (2.41)$$

$$\tilde{t}_p = \frac{2\tilde{n}_0 \cos \Phi_0}{\tilde{n}_1 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_0 \cos \tilde{\Phi}_1} \quad \text{und} \quad \tilde{t}_s = \frac{2\tilde{n}_0 \cos \Phi_0}{\tilde{n}_0 \cos \Phi_0 + \tilde{n}_1 \cos \tilde{\Phi}_1} \quad (2.42)$$

Für die Erklärung der Größen wird auf Abbildung 2.9 verwiesen. Mit Hilfe der Fresnelkoeffizienten aus den Gleichungen 2.41 und 2.42 sind optische Spektren mit den optischen Eigen-



**Abbildung 2.9:** Darstellung von transmittierten und reflektierten Anteil eines einfallenden Strahls, der auf eine Bulk-Probe fällt. Dabei ist  $\Phi_0$  der Einfallswinkel,  $n_0$  ist der Brechungsindex des Mediums des einfallenden Strahls, meist Luft mit  $n_0 = 1$ .  $\tilde{n}_1$  ist der komplexe Brechungsindex (Gleichung 2.12) des Materials und  $\Phi_1$  ist der Winkel des gebrochenen Strahls. Als Bulk-Probe im optischen Sinne ist eine Probe gemeint, die eine Absorption/Schichtdicke aufweist, so dass ein Lichtstrahl maximal ein Mal hindurch gelangt.

schaften eines Materials verknüpft. Ein Beispiel für kleine Einfallswinkel  $\Phi_0$  ist die Reflexion in Abbildung 2.6.

Es soll im Folgenden ein isotroper Festkörper betrachtet werden, der bei ausreichender Dicke soviel Licht absorbiert, dass ein Lichtstrahl nur einmal durch ihn hindurch gelangen kann (wie in Abbildung 2.9). Ein einfallender Strahl würde an jeder Grenzfläche (eine Grenzfläche ist definiert als ein Unterschied im Brechungsindex  $\tilde{n}$  zwischen zwei Medien) zu einem gewissen Teil reflektiert und transmittiert. Da in diesem Beispiel keine Mehrfachreflexionen auftreten, gibt es in der Summe genau einen reflektierten und einen transmittierten Strahl. Diese Strahlen verhalten sich nach dem Reflexionsgesetz ( $\Phi_0 = \Phi_{\text{ref}}$ ), beziehungsweise nach dem Brechungsgesetz nach Snellius (Gleichung 2.43).

$$\tilde{n}_0 \sin \Phi_0 = \tilde{n}_1 \sin \tilde{\Phi}_1 \quad (2.43)$$

Die optischen Eigenschaften der untersuchten Probe werden durch den komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}_1$  beschrieben. Man erhält sie durch das Einsetzen von Gleichung 2.40 und 2.43 in Gleichung 2.41. Das ist der Zusammenhang zwischen den Fresnelkoeffizienten und den optischen Eigenschaften  $\tilde{\epsilon}_r(\omega)$ .

Um die Funktionsweise eines Ellipsometers zu verstehen, wird nun der Zusammenhang zwischen den Bestandteilen des Ellipsometers und den gesuchten optischen Eigenschaften  $\tilde{n}_1$  geklärt. Polarisierete elektromagnetische Wellen können mit dem Ansatz für ebene Wellen beschrieben werden.

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp \left\{ i(\vec{k}\vec{r} - \omega t) \right\} \quad (2.44)$$

Hier bezeichnet  $\vec{k}$  den Wellenvektor des einfallenden Lichts und  $\omega$  die Kreisfrequenz. Elektromagnetische Wellen sind transversale Wellen, weshalb sich der Vektor des elektrischen Feldes immer senkrecht zur Ausbreitungsrichtung befindet. Dieser Vektor wird in eine Komponente senkrecht zur Einfallsebene des Lichts ( $\vec{E}_s$ ) und eine parallel dazu ( $\vec{E}_p$ ) aufgeteilt. Dies wird durch die vektorielle Jones-Schreibweise dargestellt, in der die x- und y-Achse so ausgerichtet sind, dass die Komponenten jeweils den p- und s-polarisierten Anteil beschreiben und die z-Achse entlang der Laufrichtung verläuft [31, 92]:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \begin{pmatrix} \vec{E}_p \\ \vec{E}_s \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{p0} e^{i\delta_p} \\ E_{s0} e^{i\delta_s} \end{pmatrix} \quad (2.45)$$

Bei linear polarisiertem Licht beispielsweise schwingt  $\vec{E}(\vec{r}, t)$  entlang einer Geraden. Das bedeutet,  $\tilde{E}_p$  und  $\tilde{E}_s$  schwingen in Phase. Zirkular polarisiertes Licht wird durch einen Phasenunterschied von  $\pi/2$  realisiert und bei elliptisch polarisiertem Licht gibt es eine beliebige, aber konstante Phase zwischen den beiden Anteilen. Das elektrische Feld des einfallenden Strahls  $\vec{E}_e$  und des von der Probe reflektierten Strahls  $\vec{E}_r$  aus Abbildung 2.7 wird durch folgende Vektoren dargestellt:

$$\vec{E}_e = \begin{pmatrix} \tilde{E}_{pe} \\ \tilde{E}_{se} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{p0e} e^{i\delta_{pe}} \\ E_{s0e} e^{i\delta_{se}} \end{pmatrix}, \quad \vec{E}_r = \begin{pmatrix} \tilde{E}_{pr} \\ \tilde{E}_{sr} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_{p0r} e^{i\delta_{pr}} \\ E_{s0r} e^{i\delta_{sr}} \end{pmatrix} \quad (2.46)$$

In dieser Schreibweise beschreibt eine Matrix, welche im Folgenden als Jones-Matrix bezeichnet wird, die Wechselwirkung mit der Probe, indem sie mit dem Vektor des einfallenden Strahls multipliziert wird.

$$\begin{pmatrix} \tilde{E}_{pr} \\ \tilde{E}_{sr} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{E}_{pe} \\ \tilde{E}_{se} \end{pmatrix} \quad (2.47)$$

Als nächstes wird der Zusammenhang zwischen den Fresnelkoeffizienten aus Gleichung 2.41 und dem Messsignal des Ellipsometers geklärt. Für isotrope Festkörper ergibt sich die Jones-Matrix zu einer diagonalen Matrix, die als Einträge die Fresnelkoeffizienten  $\tilde{r}_p$  und  $\tilde{r}_s$  besitzt. Die diagonale Form der Matrix resultiert aus der passenden Wahl des Koordinatensystems.

$$\mathbf{M}_{\text{Probe}} = \begin{pmatrix} \tilde{r}_p & 0 \\ 0 & \tilde{r}_s \end{pmatrix} \quad (2.48)$$

In einem optischen Detektor werden Intensitäten gemessen, die proportional zum Betragsquadrat der elektrischen Felder sind. In einem Ellipsometer passiert das Licht mehrere optische Komponenten, bevor das Licht, das die Lichtquelle verlassen hat, in den Detektor trifft. Alle diese optische Komponenten, wie beispielsweise Polarisatoren, können analog zu Gleichung 2.47 als Matrizen behandelt werden. Die Matrizen ergeben multipliziert die gesamte Änderung, die das Licht erfährt. Gleichung 2.49 zeigt eine einfache Realisierung eines Ellipsometers.

$$\vec{E}_{\text{Detektor}} = \mathbf{M}_{\text{Analysator}}(A) \mathbf{M}_{\text{Probe}}(\tilde{r}_p, \tilde{r}_s) \mathbf{M}_{\text{Polarisator}}(P) \vec{E}_{\text{Eingangsstrahl}} \quad (2.49)$$

In diesem Beispiel trifft linear polarisiertes Licht durch einen Polarisator mit dem Winkel  $P$  (relativ zur Einfallsebene) auf eine Probe. Nachdem das Licht die Probe passiert hat, wird es mit Hilfe eines Analysators mit dem Winkel  $A$  (relativ zur Einfallsebene) ausgewertet. Für die Intensität  $I_D$  im Detektor ergibt sich:

$$I_D \propto 1 + \frac{\tan^2 \Psi - \tan^2 P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \cos(2A) + \frac{2 \tan \Psi \cos \Delta \tan P}{\tan^2 \Psi + \tan^2 P} \sin(2A) \quad (2.50)$$

Durch gleichmäßige Rotation des Analysators mit einer festen Kreisfrequenz  $\omega$  ( $A = \omega t$ ) erhält man als Detektorsignal einen sinusförmigen Verlauf, der mit Hilfe einer Fourieranalyse mit zwei Komponenten  $\alpha$  und  $\beta$  wie in Gleichung 2.51 beschrieben werden kann.

$$I_D \propto 1 + \alpha \cos(2\omega t) + \beta \sin(2\omega t) \quad (2.51)$$

Damit können diese Fourierkoeffizienten  $\alpha$  und  $\beta$  als direkt gemessene Größen der Ellipsometrie gesehen werden, obwohl die Größen  $\Psi$  und  $\Delta$  normalerweise als solche bezeichnet werden (siehe Abbildung 2.8). Ein Koeffizientenvergleich von Gleichung 2.50 und 2.51 ergibt den Zusammenhang zwischen den genannten Größen:

$$\tan \Psi = \sqrt{\frac{1 + \alpha}{1 - \alpha}} |\tan P| \quad \text{und} \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \frac{\tan P}{|\tan P|} \quad (2.52)$$

### 2.4.2 Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarot-Spektroskopie wird in dieser Dissertation eingesetzt, um die optischen Eigenschaften von verschiedenen Legierungen im spektralen Bereich zwischen 0,03-1,00 eV zu ermitteln. Dieser Bereich gibt für Phasenwechselmaterialien Aufschluss über die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$ , die Bandlücke und im Falle der kristallinen Materialien eventuell auch über elektrische Transportparameter. Zu diesem Zweck wird zunächst das verwendete Gerät beschrieben, um dann auf die Erfassung der Messgrößen einzugehen. Anschließend folgt eine detaillierte Beschreibung des Kryostaten und den erforderlichen Komponenten, mit denen die Erfassung temperaturabhängiger Messungen von Infrarotspektren möglich ist.

## 2.4.2.1 Fourier-Infrarot-Spektrometer

Für diese Dissertation wurde ein *IFS 66v/s* Fourier-Infrarot-Spektrometer der Firma *Bruker Optik GmbH* eingesetzt. Ziel ist die Messung der Reflexion im infraroten Bereich. Bei der Fourier-Infrarot-Spektroskopie (FT-IR) wird ein spektroskopischer Aufbau aus Quelle, Probe und Detektor zusammen mit einem Michelson-Interferometer eingesetzt. Prinzipiell wird auf diese Weise die Fouriertransformation eines Intensitäts-Spektrums gemessen [93]. Um eine energetische Auflösung im Spektrum zu erhalten, muss das Spektrum der Quelle bei einem üblichen Spektrometer spektral aufgespalten werden. Bei einem FT-IR-Spektrometer ist das nicht der Fall und das ganze Spektrum wirkt während der gesamten Messzeit auf die Probe. Das Signal zu Rausch-Verhältnis wird auf diese Weise vervielfacht, was besonders in der Infrarotspektroskopie bei Quellen mit geringen Intensitäten und Detektoren mit geringen Empfindlichkeiten sehr wichtig ist. Für den gewünschten spektralen Bereich sind für dieses Gerät im Wesentlichen die spektralen Bereiche von drei Komponenten wichtig. Die eingesetzte Quelle bestimmt zusammen mit dem verwendeten Strahlteiler im Michelson-Interferometer und dem eingesetzten Detektor den spektralen Bereich der erhaltenen Spektren. Für das verwendete Gerät stehen verschiedene Quellen, Strahlteiler und Detektoren zur Verfügung, um prinzipiell einen spektralen Bereich von  $20\text{-}25000\text{ cm}^{-1}$  abzudecken. Für den infraroten Bereich eignet sich eine Beschreibung des spektralen Bereichs in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) wegen der Zahlenwerte besser als die Angabe in eV. Die Umrechnung von  $\text{cm}^{-1}$  zu eV erfolgt wie in Gleichung 2.53.

$$\text{Energie[eV]} \times 8065,54 = \text{Wellenzahl[cm}^{-1}\text{]} \quad (2.53)$$

Eine ausführliche Beschreibung aller Komponenten des Spektrometers findet man in der Diplomarbeit von I. Kloecker [86]. In diesem Abschnitt wird nur auf die für diese Dissertation relevanten Komponenten eingegangen werden.

Abbildung 2.10 zeigt den Strahlengang innerhalb des *IFS 66v/s* FT-IR-Spektrometers [79]. Als Quelle diente für die Erfassung der meisten Spektren im mittleren infraroten Bereich (MIR) eine Global-Lampe mit einem spektralen Bereich von  $100\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$ . Für das Ferninfrarote (FIR) wird das Gerät alternativ mit einer Quecksilberdampfampe mit einem spektralen Bereich von  $4\text{-}700\text{ cm}^{-1}$  umgerüstet. Die eingesetzte Quelle wird mit einer Wasserkühlungseinheit gegen die Raumluft gekühlt. Auch ein temperaturstabiler Standort des Geräts ist wichtig für ein stabiles Signal der Quelle. Von der Quelle gelangt der Lichtstrahl durch eine Lochblende, die Werte zwischen  $0,25\text{-}12\text{ mm}$  für den Durchmesser annehmen kann. Im Michelson-Interferometer, in dem ein HeNe-Laser der Wellenlänge  $633\text{ nm}$  eingesetzt wird, um die genaue Spiegelposition zu bestimmen, wird ein Strahlteiler benötigt. Für den MIR-Bereich wird ein KBr-Strahlteiler verwendet, der zwischen  $350\text{-}8000\text{ cm}^{-1}$  eingesetzt wer-

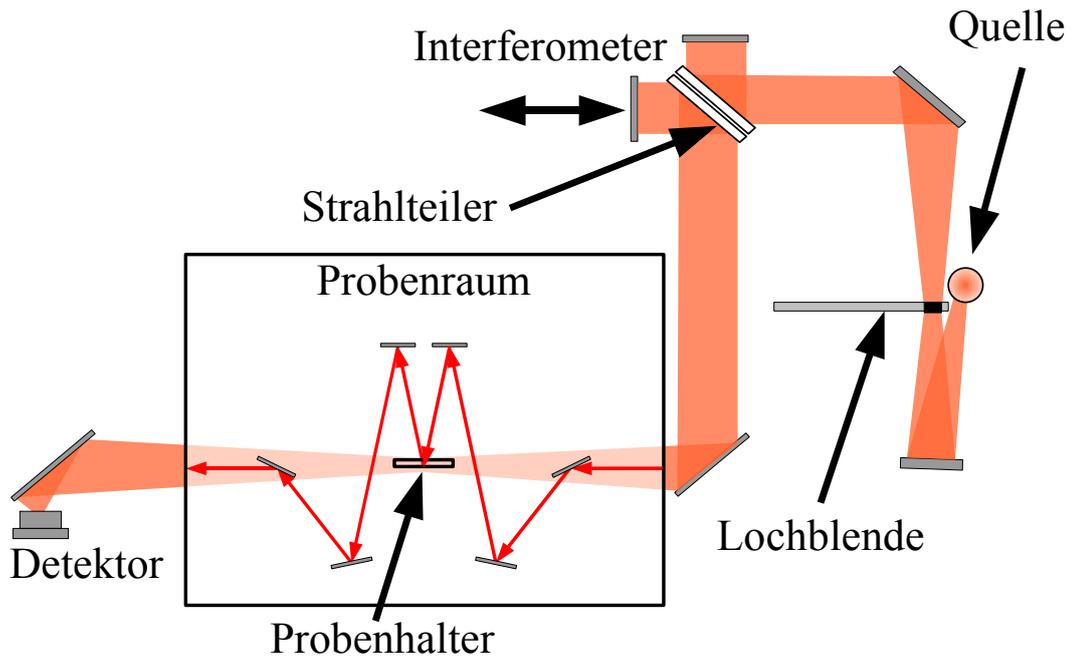


Abbildung 2.10: Strahlengang innerhalb des FT-IR-Spektrometers [79]:

den kann. Für den FIR Bereich wurde ein Mylar-Strahlteiler ( $6 \mu\text{m}$  Polyäthylenterephthalat) benutzt, der für  $60\text{-}480 \text{ cm}^{-1}$  hinreichend transparent ist. Als Detektor wurde ein DTGS-Detektor eingesetzt, der für den Bereich von  $350\text{-}10000 \text{ cm}^{-1}$  eine ausreichende Empfindlichkeit aufweist. Im ferninfraroten Bereich arbeitet ein DTGS/PE-Detektor, der einen spektralen Bereich von  $20\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  besitzt. Für die Dissertation wurden meist MIR-Spektren von  $350\text{-}8000 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, hierfür wurden eine Globar-Quelle, ein KBr-Strahlteiler und ein DTGS-Detektor kombiniert. Der Verlauf des resultierenden Einkanalpektrums ähnelt dem der Globar-Quelle und damit einem schwarzen Strahler. Die Intensität besitzt ein Maximum bei etwa  $0,2 \text{ eV}$ . Durch Austauschen des Strahlteilers zum Mylar-Strahlteiler und des Detektors zu einem DTGS/PE-Detektor bekommt man bei einem schlechten Signal zu Rausch-Verhältnis ein Spektrum bis  $100 \text{ cm}^{-1}$ . Qualitativ hohe FIR-Spektren bis  $60 \text{ cm}^{-1}$  bekommt man durch zusätzliches Austauschen der Quelle gegen eine Quecksilberlampe. Allerdings muss zusätzlich ein Filter eingebaut werden, da die in diesem Spektralbereich unbrauchbare UV-Strahlung dieser Quelle ansonsten dem Mylar-Strahlteiler schadet.

Es folgen einige weitere technische Details zu einer Messung. Zur Vermeidung von Wasserlinien im Spektrum wird das FT-IR-Spektrometer mit einer Drehschieberpumpe evakuiert. Obwohl mit dieser Art Pumpe ein Druck von  $10^{-2} \text{ mbar}$  möglich ist, kann das Gerät nur auf minimal  $2 \text{ mbar}$  gebracht werden. Dies reicht völlig aus, um Wasserlinien im Spektrum zu verhindern. Um das Wechseln einer Probe zu erleichtern und das Alignment des Interferometers nicht zu beeinflussen, kann die Probenkammer separat belüftet werden. Die Loch-

blende hat Einfluss auf die beleuchtete Fläche und auf die Intensität des Lichts. Sie ist somit in der Lage, das Detektorsignal im Falle einer Übersteuerung (bei  $2^{15} = 32768$  gezählten Counts) abzuschwächen. Eine messtechnisch sinnvollere Möglichkeit, eine Übersteuerung zu verhindern, ist die Herabsetzung der Integrationszeit während eines Scans und damit der Messzeit. Was das mathematisch bedeutet, wird im folgenden Abschnitt erläutert. Bei der Aufnahme eines Einkanalpektrums wird üblicherweise über circa 40-50 Scans gemittelt.

### 2.4.2.2 Messgrößen des Infrarotspektrometers

Dieser Abschnitt dient der Klärung des Zusammenhangs zwischen den Messgrößen des Infrarotspektrometers und den gewünschten Reflexionsspektren [93, 79]. Für die mathematische Beschreibung der Wirkungsweise des FT-IR-Spektrometers wird zunächst von einer monochromatischen Quelle der Frequenz  $\omega = ck$  ausgegangen. Dabei ist  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $k$  der Wellenvektor. Später wird dieses Ergebnis auf einen beliebigen spektralen Bereich erweitert. Durch den Laufwegunterschied im Michelson-Interferometer ergibt sich ein Phasenunterschied von  $2lk$  zwischen den überlagerten Wellen, die das Interferometer wieder verlassen.  $l$  ist die Verschiebung des beweglichen Spiegels im Interferometer. Damit ergibt sich die Intensität des Lichtstrahls  $I_1(\omega, l)$ , der auf die Probe trifft, aus der Überlagerung dieser beiden Wellen aus dem Interferometer zu:

$$I_1(\omega, l') = \frac{I_0(\omega)}{4} |\exp(i \cdot 0) + \exp(il')|^2 = \frac{I_0(\omega)}{2} (1 + \cos(\omega l')) \quad (2.54)$$

$I_0(\omega)$  ist dabei die Intensität des Lichts, das die Quelle verlässt und  $l' = 2l/c$  ist ein Maß für die Verschiebung des Spiegels. Innerhalb dieser Dissertation wurde ausschließlich in Reflexion gemessen. Die Messung in Transmission kann analog beschrieben werden. Es muss lediglich die in Abbildung 2.10 skizzierte Reflexionseinheit durch eine Transmissionseinheit ausgetauscht werden. Die gewünschte Messgröße des Spektrometers ist die Reflektivität der Probe  $R(\omega)$ , die die Intensität  $I_1(\omega, l)$  beim Auftreffen auf den Detektor mindert.

$$I_2(\omega, l') = R(\omega) \cdot \frac{I_0(\omega)}{2} (1 + \cos(\omega l')) \quad (2.55)$$

Die Empfindlichkeit, die Transparenz beziehungsweise die Frequenzabhängigkeit der optischen Komponenten des Aufbaus, ebenso die Lichtquelle, die verwendeten Spiegel, der Strahlteiler und der Detektor sind zusammen für den Verlauf eines Einkanalpektrums verantwortlich. Deshalb muss der Vorfaktor aus Gleichung 2.55 erweitert werden und ist nicht nur von der Intensität  $I_0(\omega)$  der Quelle abhängig. Alle genannten Effekte werden in einer Funktion  $X(\omega)$  zusammengefasst.

$$I_{\text{Detektor}}(\omega, l') = X(\omega)R(\omega) \cdot (1 + \cos(\omega l')) \quad (2.56)$$

Die Überlagerung der monochromatischen Wellen kann für ein breitbandiges Spektrum als Integral über alle Frequenzen dargestellt werden.

$$I_{\text{Detektor}}(l') = \int_0^\infty d\omega X(\omega)R(\omega) \cdot (1 + \cos(\omega l')) \quad (2.57)$$

$$\begin{aligned} &= \text{const} + \int_0^\infty d\omega X(\omega)R(\omega) \cos(\omega l') \\ &= \text{const} + \mathcal{F}[X(\omega)R(\omega)](l') \\ \Rightarrow X(\omega)R(\omega) &= \int_0^\infty dl' I_{\text{Detektor}}(l') \cos(\omega l') \end{aligned} \quad (2.58)$$

Das Messsignal  $I_{\text{Detektor}}(l')$  ist ein Interferogramm  $\mathcal{F}(l')$  in Abhängigkeit von der Spiegelposition  $l'$ , das nach Gleichung 2.58 die Fourier-Transformation der Funktion  $X(\omega)R(\omega)$  ist. Diese Funktion lässt sich demnach wiederum als Fouriertransformation aus dem eigentlichen Messsignal berechnen. Für die eigentliche Messgröße des Interferometers, die Reflexion  $R(\omega)$ , muss das gemessene Spektrum  $X(\omega)R(\omega)$  durch eine Referenzmessung  $X(\omega)R_{\text{ref}}$  geteilt werden. Für die Reflexion empfiehlt der Hersteller Bruker einen ausreichend dicken Goldfilm als Referenz, da Gold im infraroten Bereich einen optimalen Spiegel ( $R_{\text{ref}}(\omega) \sim 1$ ) darstellt.

$$R(\omega) = \frac{X(\omega)R(\omega)}{X(\omega)R_{\text{ref}}(\omega)} \cdot R_{\text{ref}}(\omega) \quad (2.59)$$

Als obere Integrationsgrenze in Gleichung 2.58 kann der Interferometerspiegel nicht unendlich weit gefahren werden, sondern nur in einem Bereich von  $0 - l_{\text{max}}$ . Daher wird die Fourier-Transformierte  $\mathcal{F}[X(\omega)R(\omega)](l')$  des Spektrums nur in einem endlichen Bereich für  $l'$  gemessen. Das wirkt sich als eine Reduzierung der Frequenzauflösung im Reflexionsspektrum aus, die durch  $\Delta\omega \sim \frac{c}{l_{\text{max}}}$  gegeben ist [94].

Für die Bestimmung der Verschiebung des Spiegels  $l'$  wird der HeNe-Laser der Wellenlänge  $\lambda_{\text{Laser}} = 623 \text{ nm}$  benötigt, der in das Michelson-Interferometer eingekoppelt und mit Photodioden wieder ausgewertet wird. Die Spiegelposition ist mit dem Signal in der Photodiode über Gleichung 2.54 verknüpft. Damit kann die genaue Spiegelposition durch Abzählen der in der Photodiode registrierten Hell-Dunkel-Übergänge ermittelt werden. Um technische Unzulänglichkeiten des Messapparates wie Messrauschen, Ungenauigkeiten in der Bestimmung von  $l'$ , etc. auszugleichen, werden speziell entwickelte Verfahren benötigt, die von der Mess-Software automatisch angewendet werden [93].

Bei einem *Scan* wird üblicherweise die Verschiebung von  $0 - l_{\max}$  durchgeführt. Die Scangeschwindigkeit kann infolgedessen als Anzahl von Hell-Dunkel-Übergängen pro Sekunde ausgedrückt werden. Es können Scan-Geschwindigkeiten von  $\nu_{\text{Hz}}=1,6-80$  kHz gewählt werden, wobei es bei einer Einstellung von  $\nu_{\text{Hz}}=5$  kHz im Detektor und offener Lochblende zwischen  $2^{14}-2^{15}$  Zählimpulse pro Scan gibt. Vibrationen von Pumpen oder Ähnlichem können zu scharfen und ungewollten Merkmalen im Spektrum führen. Gleichung 2.60 gibt die energetische Position (in Wellenzahl  $\nu_{\text{St}}$ ) dieser Merkmale an, unter der Voraussetzung, dass die Störungen durch eine feste Störfrequenz  $f_{\text{St}}$  charakterisiert ist.

$$\nu_{\text{St}} = \frac{f_{\text{St}}}{\nu_{\text{Hz}} \lambda_{\text{Laser}}} \quad (2.60)$$

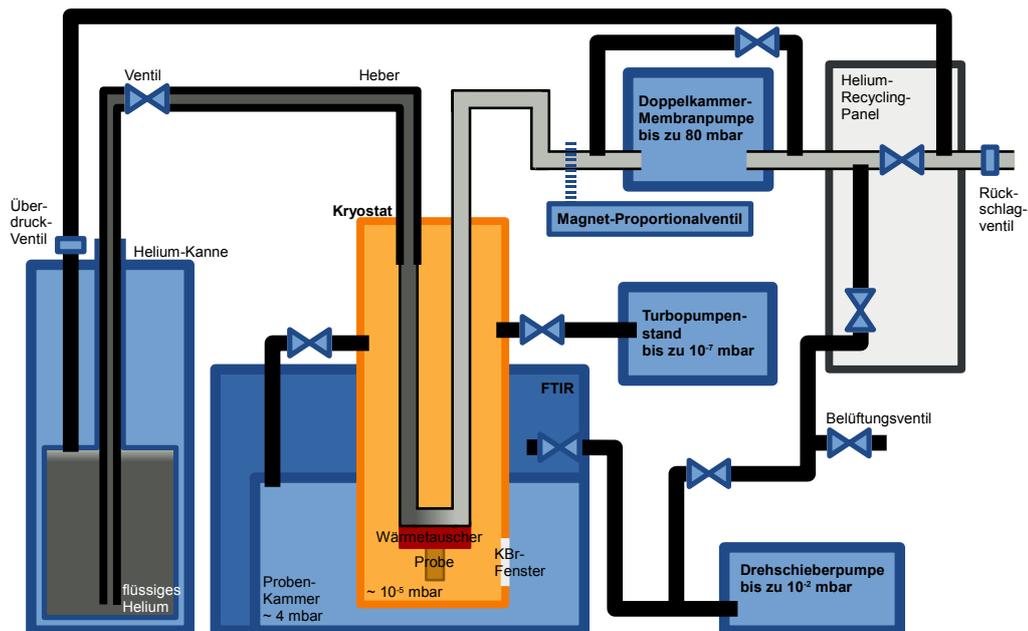
Grundsätzlich gilt es, diese Merkmale durch schwingungsgedämpftes Lagern des FT-IR-Spektrometers zu verhindern. Dies ist aber besonders bei der Verwendung eines Kryostaten für temperaturabhängige FT-IR-Messungen auf Grund der benötigten Pumpen eine große Herausforderung.

### 2.4.2.3 Kryostat für temperaturabhängige Messungen

Um die Messung von temperaturabhängigen Infrarotspektren in einem Temperaturintervall zwischen 4-800 K zu ermöglichen, kann der Probenhalter des FT-IR-Spektrometers durch einen Helium-Durchfluss-Kryostaten der Firma *Cryovac* ersetzt werden. Die Typbezeichnung ist *KONTI-Kryostat Typ Spektrum A*. Mit Hilfe des zugehörigen Temperaturmess- und Regelgerätes *TIC 304 M A* können in Zusammenhang mit einem steuerbaren Heizer direkt an der Probe und einem Magnet-Proportionalventil mittels PID-Regler (aus dem englischen *Proportional Integral Derivative*) beliebige Temperaturen innerhalb dieses Intervalls stabil angefahren werden. Dieser Vorgang wird im Folgenden näher erleutert [95, 96].

Die zum FT-IR-Spektrometer benötigten zusätzlichen Komponenten und deren Funktion werden in Abbildung 2.11 verdeutlicht. Bereits zur Durchführung von Raumtemperaturmessungen ist, wie im Abschnitt 2.4.2.1 beschrieben, ein mbar-Vakuum im FT-IR-Spektrometer erforderlich, für das eine Drehschieberpumpe eingesetzt wird. Die Probenkammer kann allerdings in Kombination mit dem Kryostat nur noch auf 4 mbar abgepumpt werden, da der hierfür benötigte Deckel eine minimal größere Leckrate besitzt als der Standard-Deckel.

Die Probe im Kryostat befindet sich während einer Messung in einem Isoliervakuum ( $\sim 10^{-5}$  mbar). Es gibt zwei Probenplätze im Kryostat, die für einen Goldfilm als Referenz und die zu vermessende Probe genutzt werden. Im Grunde ist der ganze Kryostat ein spezieller Probenhalter, der zusätzlich zur Realisierung beliebiger Temperaturen an Probe und



**Abbildung 2.11:** Dargestellt ist das FT-IR-Spektrometer inklusive Kryostat und zugehörigen Rohrleitungssystemen (schwarz) und benötigten Pumpen/Ventilen für die Messung von temperaturabhängigen FT-IR Spektren. Das flüssige Helium, das über einen Wärmetauscher die Probe kühlt, wird zuvor von der Helium-Kanne mit Hilfe des Hebers in den Kryostat gebracht, indem eine Membran-Pumpe hinter dem Kryostat für den benötigten Unterdruck sorgt. Das anschließend gasförmige Helium wird dem Helium-Recycling-System zugeführt. Die Probe befindet sich in einem Isoliervakuum von circa  $10^{-5}$  mbar.

Referenz eine gute Justage ermöglichen muss. Zu diesem Zweck ist die Position der Probe und Referenz drehbar und in drei Raumrichtungen verschiebbar. Die dazu erforderlichen Drehknöpfe sind in Abbildung 2.12 zu erkennen.

Ein Turbopumpenstand sorgt für das nötige Isoliervakuum. Dieser Pumpenstand besteht aus einer Kombination aus Vorpumpe und Turbopumpe. Damit das infrarote Licht in den Kryostat gelangt, wird ein KBr-Fenster benutzt (Abbildung 2.11), da dieses für den eingesetzten spektralen Bereich (MIR) weitestgehend transparent ist. Ein KBr-Fenster ist allerdings kostspielig und empfindlich. Deshalb muss darauf geachtet werden, dass beim Erstellen und Aufheben des 4 mbar Vakuums niemals ein großer Druckunterschied zwischen den beiden Seiten dieses Fensters wirkt. Aus diesem Grund wird zum Abpumpen der Probenkammer und des Kryostats ein Bypass zwischen der Probenkammer und dem Kryostaten mit einem Ventil benötigt, der sowohl in Abbildung 2.11, als auch in Abbildung 2.12 erkennbar ist. Wenn sich sowohl der Kryostat als auch die Probenkammer im belüfteten Zustand (also Raumdruck  $\sim 1$  bar) befinden, muss das Ventil beim Abpumpen der Probenkammer geöffnet sein. So werden der Kryostat und die Probenkammer gleichmäßig auf 4 mbar abgepumpt und das KBr-Fenster kommt nicht zu Schaden. Nach dem Schließen dieses Ventils kann der Kryostat mit Hilfe des Turbopumpenstands auf einen Druck von  $\sim 10^{-5}$  mbar gebracht werden. Dies dauert in der Regel mindestens zwölf Stunden. Besonders, wenn sich der Kryostat lange im belüfteten Zustand befunden hat, muss damit gerechnet werden, dass sich viel Wasser an den Innenwänden des Kryostaten und des Rohrleitungssystems befindet. In diesem Fall sollte man das System circa eine Stunde an der Drehschieberpumpe angeschlossen lassen, bevor die Turbopumpe zum Einsatz kommt. Der höhere Durchsatz der Drehschieberpumpe im Vergleich zur Turbopumpe reicht in jedem Fall aus, dem Dampfdruck des Wassers, das sich an den Wänden abgelagert hat, entgegenzuwirken. Bei der Turbopumpe kann eine hohe Feuchtigkeit zu Problemen führen.

Über einen Wärmetauscher ist die Probe mit dem Heliumkreislauf thermisch kontaktiert. Aus einer Heliumkanne wird das flüssige Helium mit Hilfe eines Hebers in den Kryostaten gebracht (siehe Abbildung 2.11 und 2.12). Im Idealfall wirkt die Kühlleistung ausschließlich am Wärmetauscher. Das Helium wird dort gasförmig und verlässt den Kryostaten wieder. Für den Durchfluss des Heliums sorgt eine Doppelkammer-Membranpumpe, die sich hinter einem Magnetproportionalventil befindet. Das gasförmige Helium wird anschließend über dem hauseigenen Helium-Recycling-System wieder der Helium-Verflüssigungsanlage zugeführt. Bei der Installation dieses Helium-Kreislaufes gibt es die Herausforderung, dem Helium-Recycling-System für die Verflüssigung möglichst keine Fremdgase zuzuführen. Außerdem kann der Wärmetauscher beschädigt werden, wenn Wasser, das sich in den Kapillaren abgesetzt hat, während einer Messung gefriert. Da aber das komplette Rohrleitungssystem vor jeder Messung belüftet wird, befindet sich sowohl Wasser als auch Raumluft im Helium-Kreislauf und dieser muss deshalb zunächst so gut wie möglich evakuiert werden. Die in diesem Kreislauf integrierte Membranpumpe eignet sich zu diesem Zweck aus zwei

Gründen nicht besonders gut. Zum einen kann sie das System nur auf minimal 80 mbar bringen und zum anderen wird der Abschnitt zwischen ihr und dem Helium-Recycling-Panel nicht evakuiert. Zur bestmöglichen Evakuierung des Heliumkreislaufes wurden deshalb weitere Bypässe installiert. Es gibt einen Bypass zur Schonung der Membranpumpe, da man ohne ihn durch die Pumpe hindurch pumpen müsste, und einen Bypass mit integriertem Belüftungsventil zwischen dem Helium-Recycling-Panel und der Drehschieberpumpe, die auch zur Evakuierung des FT-IR-Spektrometers genutzt wird. Mit Hilfe dieser beiden Bypässe kann der Heliumkreislauf auf 4 mbar evakuiert werden, bevor Gas aus dem Helium-Kreislauf in die Rückführung geleitet wird. Prinzipiell gibt es dazu zwei Möglichkeiten. Entweder erfolgt die Installation des Heliumkreislaufes und des Leitungssystem für das Isoliervakuum gleichzeitig nach einem Probenwechsel, sodass der Heliumkreislauf sehr lange einen Druck von 4 mbar besitzt, oder die Installation erfolgt unmittelbar vor einer Messung. Im letzten Fall muss der Kreislauf jedoch sorgfältig gespült werden. Dazu wird der Heliumkreislauf zunächst analog bis 4 mbar abgepumpt. Anschließend wird der Bypass am Helium-Recycling-Panel geschlossen und das Ventil am Heber für eine kurze Zeit geöffnet, sodass der Heliumkreislauf mit gasförmigem Helium geflutet wird. Der Vorgang sollte wenigstens drei Mal wiederholt werden. Wenn der Heliumkreislauf frei von Wasser und anderen Fremdgasen ist, können die Bypässe geschlossen, die Membranpumpe angestellt und der Zugang zum Helium-Recycling-System geöffnet werden. Zur Vermeidung von zu großem Überdruck in der Kanne gibt es noch ein Überdruckventil und zur zusätzlichen Sicherheit des Helium-Recycling-Systems gibt es hinter dem Panel ein Rückschlagventil.

Die Temperatursteuerung erfolgt über eine Variation der Heiz- und Kühlleistung. Der dafür eingesetzte Messfühler besteht aus einem Rh/Fe-Widerstand und befindet sich am Probenhalter. Dort befindet sich ebenfalls der Heizer, der mit Hilfe einer Heizspannung von 0-40 V bei einem maximalen Heizgleichstrom von 1,5 A betrieben werden kann. Während einer Messung bei einer bestimmten Temperatur ist es günstig, die benötigte Spannung mit Hilfe eines im Regelgerät integrierten PID-Reglers automatisch einstellen zu lassen. Die Kühlleistung wird mit der Höhe des Heliumflusses geregelt. Dazu wird zuerst ein Ventil am Helium-Heber selbst, das zur Limitierung des Durchflusses des flüssigen Heliums da ist, unabhängig von der Messtemperatur leicht geöffnet. Die Regelung selbst erfolgt über das Magnet-Proportionalventil, das vor der Membranpumpe angebracht wurde. Theoretisch kann dieses Ventil ebenfalls mit einem PID-Regler gesteuert werden. Wenn jedoch sowohl die Heizleistung, als auch die Kühlleistung automatisch geregelt werden, gibt es Temperaturszillationen im System. Deshalb wird beim Magnet-Proportionalventil von einer automatischen Regelung abgesehen. Mit Spannungen zwischen 0-10 V (0 V=zu;10 V=offen) kann die Öffnung des Ventils in 0,1 V-Schritten variiert werden. Testmessungen bestätigten allerdings, dass die Proportionalität zwischen Spannung und Öffnung des Ventils nur zwischen 4,0-5,5 V gewährleistet ist. Bei Spannungen <3,9 V ist das Ventil geschlossen, bei Spannungen >5,5 V ist das Ventil praktisch völlig offen.

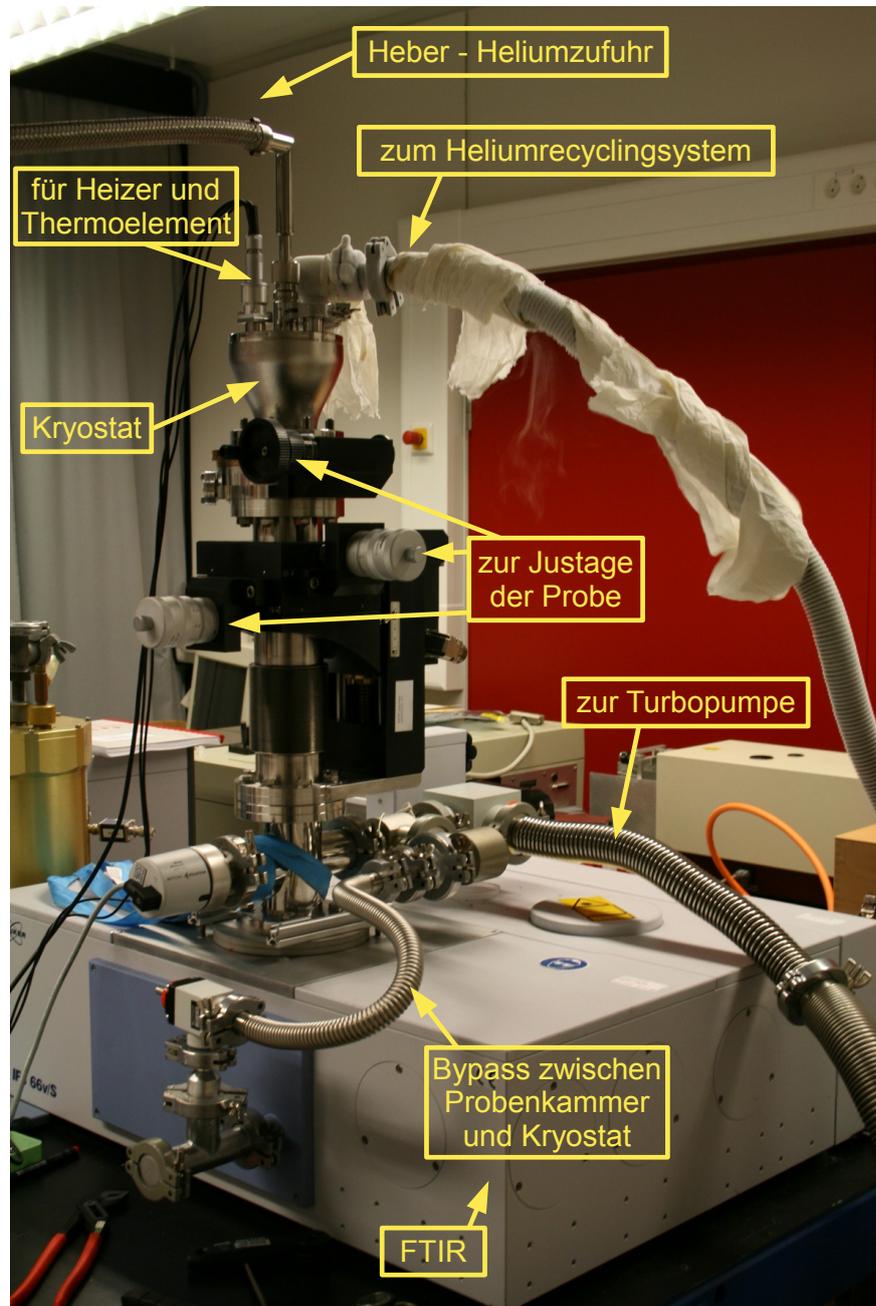
Es stellte sich heraus, dass die voreingestellten PID-Regelparameter für das schnelle Anfahren und stabile Halten einer Temperatur bereits passend gewählt sind. Dabei wird der volle zur Verfügung stehende Spannungsbereich (40 V) ausgenutzt. Für Temperaturen in der Nähe der Raumtemperatur eignen sich Kühlleistungen, die mit einer Öffnung des Proportionalventils von 4,0-4,5 V realisiert werden. Bei zu niedrigen Kühlleistungen ist die Ansteuerung der Temperatur unter Umständen wegen der mit der Temperatur steigenden Wärmekapazität von Festkörpern sehr zeitaufwendig. Bei Temperaturen unter 100 K ist die Wärmekapazität zwar klein, jedoch ist der Temperaturunterschied zur Raumtemperatur sehr groß, weshalb eher Ventileinstellungen von 4,5-5,0 V eingestellt werden. Für die Messungen bei 4 (oder 5) Kelvin wird der Heizer ausgestellt und das Magnetproportionalventil komplett geöffnet.

### 2.4.3 Analyse der optischen Spektren

Phasenwechsellegierungen werden in dieser Dissertation als dünne Filme (Schichtdicken zwischen circa 0,1-1,0  $\mu\text{m}$ ) optisch charakterisiert. Das bedeutet, dass optische Spektren zusätzlich zu den optischen Eigenschaften des Materials von den optischen Eigenschaften des Substrats abhängen können, besonders bei großer Transparenz oder kleinen Schichtdicken. Als Substrate für die untersuchten Materialien werden Siliziumsubstrate mit intrinsischem Siliziumoxid oder auf Glassubstrate aufgebrachte metallische Reflektoren verwendet. Siliziumsubstrate besitzen im optisch sichtbaren Bereich den Vorteil, gut reproduzierbare und aus der Literatur bekannte optische Eigenschaften zu haben. Sie sind für Energien kleiner 1,1 eV transparent, was die Interpretation von Infrarot-Reflexionsspektren bezüglich der zu untersuchenden Schicht erschwert. Ein metallischer Reflektor reflektiert besonders infrarotes Licht nahezu vollständig. Das resultierende Spektrum ist also nicht abhängig von der Schichtdicke des verwendeten Substrats, dessen Schichtdicke um 3-4 Größenordnung größer als die des zu untersuchenden Dünnschichtfilms ist. Dieser Abschnitt beschreibt zunächst das verwendete Analyseprogramm, dann folgt die Beschreibung von optischen Spektren von Dünnschichten und zum Schluss die Interpretation von bestimmten Spektren.

#### 2.4.3.1 Analyseprogramm

Die Spektren werden in dieser Dissertation mit Hilfe des Simulationsprogramms *SCOUT* von *W. Theiss Hard- and Software* analysiert. Dieses Programm ist in der Lage, verschiedene Arten von Spektren, wie zum Beispiel Reflexions- und Transmissionsspektren oder Ellipsometriespektren, auszuwerten [97]. Für die Simulation der dielektrischen Funktion eines Materials sind verschiedene Modelle implementiert, unter anderem die in Abschnitt 2.3.2 vorgestellten. Außerdem können Spektren von Schichtsystemen (auch Mehrschichtsystemen)



**Abbildung 2.12:** FT-IR-Spektrometer und Kryostat: Die auf dem Photo sichtbaren Komponenten sind in der Abbildung beschriftet.

teme), wie vereinfacht in Abbildung 2.13 dargestellt, simuliert werden. Mit Hilfe eines Algorithmus (Downhill Simplex) werden die Spektren über die Parameter in den verwendeten Modellen angepasst und der MSE (aus dem englischen: *Mean Squared Error*) bestimmt.

### 2.4.3.2 Optische Spektren von Dünnschichten

Es wird nun auf die mathematische Beschreibung von optischen Spektren im Falle von Schichtsystemen eingegangen. Falls ein Schichtsystem mit einem zu untersuchenden Material mit den optischen Eigenschaften  $\tilde{n}_1$  vorliegt, wie in Abbildung 2.13, so gibt es zwei Aspekte, die für die optischen Spektren im Detektor wichtig sind. Einmal gibt es an jeder Grenzfläche zwischen zwei Medien mit unterschiedlichen optischen Eigenschaften einen Teil, der reflektiert, und einen Teil, der transmittiert wird. Für kleine Einfallswinkel  $\Phi_0$  ergeben sich die Fresnelkoeffizienten für den reflektierten und transmittierten Teil des elektrischen Feldes ohne eine Aufspaltung in s- und p-polarisiertem Anteil zu den folgenden beiden Termen.

$$\tilde{r}_{01} = \frac{\tilde{n}_0 - \tilde{n}_1}{\tilde{n}_0 + \tilde{n}_1} \quad \tilde{t}_{01} = \frac{2\tilde{n}_0}{\tilde{n}_0 + \tilde{n}_1} \quad (2.61)$$

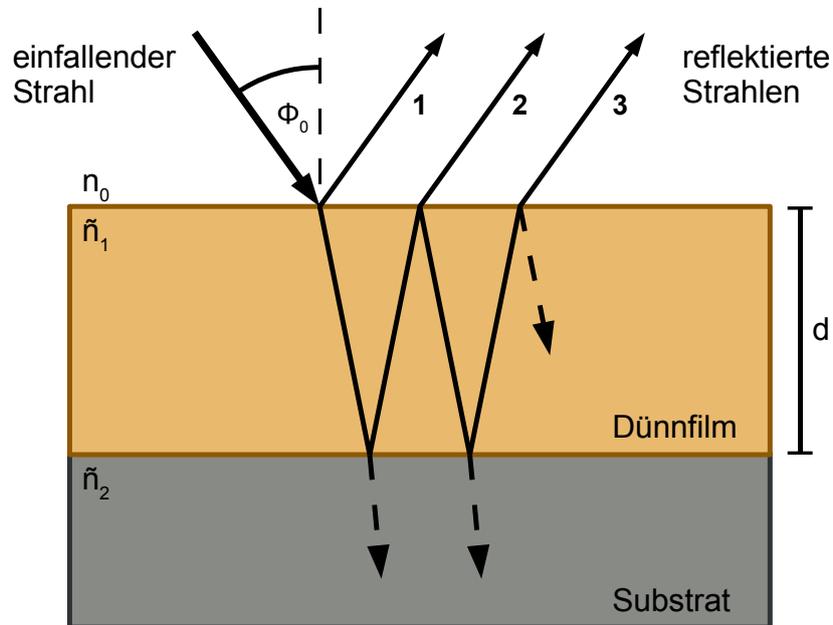
Die Gleichungen 2.41 und 2.42 bilden eine Verallgemeinerung der Gleichungen 2.61. Die Indizes kennzeichnen die an einer Grenzfläche angrenzenden Medien, siehe auch Abbildung 2.13. Der zweite Aspekt ist die Phasendifferenz  $\varphi$ , die eine elektromagnetische Welle erhält, wenn sie durch eine Schicht mit der Schichtdicke  $d$  und den optischen Eigenschaften  $\tilde{n}_1$  läuft. Wie in Gleichung 2.62 zu erkennen ist, führt diese Phasendifferenz bei  $\text{Im}(\tilde{n}_1) = \kappa_1 \neq 0$  zu einer exponentiellen Abnahme der Amplitude der Welle und damit zur Absorption im Material.

$$\varphi(\omega, d) = \exp\left(i \frac{\omega}{c} \tilde{n}_1 d\right) \quad (2.62)$$

Die Reflexion  $R(\omega)$  und die Transmission  $T(\omega)$  sind jeweils die reflektierten und transmittierten Anteile der Intensität der einfallenden Lichtwelle, siehe Gleichung 2.1. Da die Intensität einer Lichtwelle proportional zum Amplituquadrat ist, werden sie aus den Betragsquadraten der jeweiligen Fresnelkoeffizienten berechnet. Für den vereinfachten Fall aus Abbildung 2.9 bedeutet das für die Reflexion  $R(\omega)$  und Transmission  $T(\omega)$ :

$$R(\omega) = |\tilde{r}_{01}(\omega)|^2 \quad \text{und} \quad T(\omega) = |\tilde{t}_{01}(\omega)\varphi_1(\omega, d)\tilde{t}_{10}|^2 \quad (2.63)$$

Das Beispiel ist so konstruiert, dass es genau einen Strahl gibt, der reflektiert, und einen Strahl, der transmittiert wird. Für die Reflexion ist eine Grenzfläche wichtig. Den Wert für die Transmission bestimmen zwei Grenzflächen. Zusätzlich gibt es im Material eine Änderung der Phase und im Falle von  $\kappa_1 \neq 0$  auch Absorption.



**Abbildung 2.13:** Reflexion bei Dünnschichten: Skizziert ist ein Dünnschicht der Schichtdicke  $d$  auf einem beliebigen Substrat. Im Gegensatz zu Abbildung 2.9 können bei einem Schichtsystem Mehrfachreflexionen auftreten, die bei der Simulation von Reflexions- oder Transmissionsspektren berücksichtigt werden müssen. Mit 1-3 sind die ersten drei von theoretisch unendlich vielen reflektierten Wellen skizziert, die bei ausreichenden Kohärenzlängen des Lichts konstruktiv interferieren. Die gleiche Überlagerung erfahren alle Wellen, die sich innerhalb des Dünnschicht in Richtung des Substrats, beziehungsweise vom Substrat weg bewegen.

Für ein Dünnschichtsystem, das für den einfachen Fall von einer Dünnschicht auf einem Substrat in Abbildung 2.13 dargestellt ist, ist die Berechnung von optischen Spektren schwieriger. An den beiden Grenzflächen einer dünnen Schicht wird nach Gleichung 2.61 immer ein Teil der Welle reflektiert. Das führt innerhalb des Dünnschicht zu einer Überlagerung (Interferenz) von vielen Wellen mit unterschiedlichen Phasen. Zusammen bilden sie eine elektromagnetische Welle im Dünnschicht, die sich in Richtung Substrat bewegt, und eine elektromagnetische Welle, die sich vom Substrat weg bewegt. Ebenso gibt es durch Superposition aller Anteile eine elektromagnetische Welle, die die Reflexion  $R$  und analog eine, die die Transmission  $T$  bestimmt [78, 13, 79]. In Gleichung 2.64 sind die in Abbildung 2.13 mit 1-3

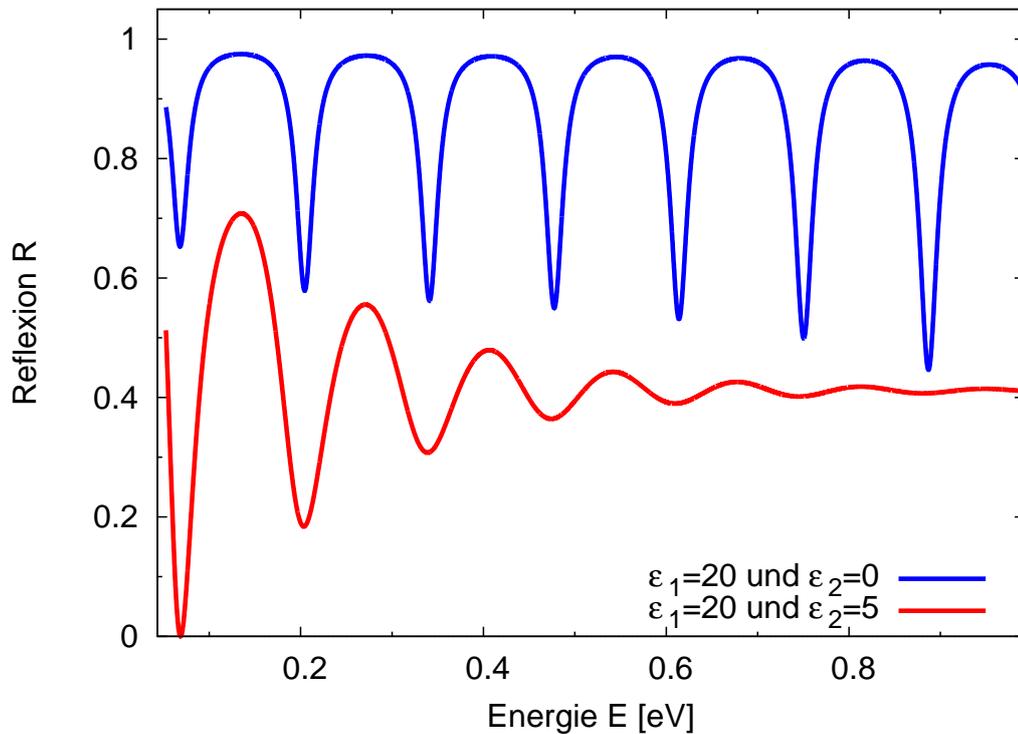
gekennzeichneten Anteile an der Reflexion beispielhaft aufsummiert. Natürlich sind je nach Transparenz der Schicht deutlich mehr Anteile aufzusummieren, um eine zufriedenstellende Wiedergabe eines Reflexionsspektrums zu erhalten.

$$R = |\tilde{r}_{Ges}|^2 \quad \text{mit} \quad \tilde{r}_{Ges} = \underbrace{\tilde{r}_{01}}_1 + \underbrace{\tilde{t}_{01}\varphi\tilde{r}_{12}\varphi\tilde{t}_{10}}_2 + \underbrace{\tilde{t}_{01}\varphi\tilde{r}_{12}\varphi\tilde{r}_{10}\varphi\tilde{r}_{12}\varphi\tilde{t}_{10}}_3 + \dots \quad (2.64)$$

### 2.4.3.3 Interpretation von Reflexionsspektren

Die Verwendung eines metallischen Reflektors als Substrat ermöglicht eine qualitative Interpretation des Spektrums. Um dies zu verdeutlichen, dient Abbildung 2.14. Es wurden für einen einfachen Fall zwei Reflexionsspektren simuliert. Auf einem Aluminiumsubstrat, dessen dielektrische Funktion im folgenden Kapitel in Abbildung 3.11 vorgestellt wird, wird ein hypothetischer Dünnschicht angenommen. Die Schichtdicke  $d$  beträgt  $1 \mu\text{m}$  und die optischen Eigenschaften werden durch eine dielektrische Funktion der Form  $\varepsilon_r(\omega) = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$  angenommen mit Konstanten für  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$ . Dieses unphysikalische Modell soll auf einfache Weise ein optisch transparentes Material (blau:  $\varepsilon_1 = 20$  und  $\varepsilon_2 = 0$ ) und ein optisch intransparentes Material (rot:  $\varepsilon_1 = 20$  und  $\varepsilon_2 = 5 \neq 0$ ) simulieren. Für das transparente Material werden die schichtdickenabhängigen Fabry-Perot-Resonanzen erkennbar [87], für ein intransparentes Material sind die schichtdickenabhängigen Merkmale schwerer zu interpretieren und verschwinden für größer werdende Energien. Dieses Beispiel zeigt, wie sich die Reflexion im Falle eines Reflektors als Substrat prinzipiell zwischen transparenten und intransparenten Materialien unterscheidet. Die Abhängigkeit der Reflexionsmerkmale von der Intransparenz eines Materials oder von der Schichtdicke wird in Abbildung 2.14 nicht diskutiert. Dies geschieht in den nächsten beiden Absätzen.

Der energetische Abstand zwischen den Fabry-Perot-Resonanzen, welche in Reflexionsspektren als scharfe Minima auftauchen, ist von der optischen Weglänge des Lichts  $d \cdot n$  abhängig. Je größer die Schichtdicke und je größer der Brechungsindex  $n$ , desto kleiner ist dieser Abstand. Simulationen, die in Zusammenarbeit mit P. Jost durchgeführt worden sind, zeigten weiterhin, dass der Absolutwert der Minima von den optischen Eigenschaften des Reflektors abhängen. Für einen mathematisch perfekten Reflektor ( $R = 1$ ) verschwinden die Fabry-Perot-Merkmale. Die Reflexion wäre aus Gründen der Energieerhaltung konstant Eins, wenn das mathematisch perfekt transparente Material auf einem mathematisch perfekten Spiegel aufgebracht würde. In der Simulation aus Abbildung 2.14 wird für den Reflektor eine dielektrische Funktion eines realen Materials (Aluminium) verwendet, um gleichzeitig die Auswirkungen eines realen Reflektors mit einer leicht abnehmenden Reflexion zu sehen. Aluminium, dessen dielektrische Funktion im Kapitel 3.2.3 vorgestellt wird, reflek-



**Abbildung 2.14:** Simulation von Reflexionsspektren in einem einfachen Schichtsystem: Es wird ein Schichtsystem nach Abbildung 2.13 angenommen. Für das Substrat wird Aluminium als guter Reflektor angenommen, dessen dielektrische Funktion in Kapitel 3.2 gezeigt wird. Für den Dünnsfilm wird bei einer Schichtdicke  $d = 1 \mu\text{m}$  eine dielektrische Funktion der Form  $\epsilon_r(\omega) = \epsilon_1 + i\epsilon_2$  angenommen mit Konstanten für  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ . Somit wird auf einfache Weise ein optisch transparentes Material (blau) und ein optisch intransparentes Material (rot) simuliert. Für das transparente Material werden die schichtdickenabhängigen Fabry-Perot-Resonanzen erkennbar [87]. Bei zunehmender Intransparenz eines Materials verschwinden diese und die schichtdickenabhängigen Merkmale werden schwerer zu interpretieren.

tiert circa 97% des infraroten Lichts, was bereits zu einem Absenken der Reflexion bei den Minima auf circa  $R = 0,6$  führt, wie in der Abbildung am blauen Graphen erkennbar ist. Die Erklärung für das Auftreten und die Form der Minima besteht darin, dass alle Anteile der Welle innerhalb des Dünnsfilms in Richtung des Substrats konstruktiv interferieren und dies zu einer größeren Eindringtiefe und zu mehr Absorption im Reflektor führt. Die Art der Interferenz (zum Beispiel konstruktiv oder destruktiv) hängt vom Phasenunterschied der Lichtwellen ab, bei konstanten optischen Eigenschaften und konstanter Schichtdicke nur von der Wellenlänge (oder der Frequenz  $\omega$ ) des verwendeten Lichts. Deshalb tauchen in einem Spektrum  $R(\omega)$  in regelmäßigen Abständen von  $\omega$  die Fabry-Perot-Merkmale auf. Mit steigender Energie ist eine leichte Abnahme der Minima zu beobachten, was auf die optischen Eigenschaften des Aluminiumreflektors zurückzuführen ist. Sie bewirken eine Abnahme der Reflexion mit steigender Energie.

Die Absorption  $\alpha$  aus Gleichung 2.13 ist ein Maß für die Intransparenz eines Materials und skaliert hauptsächlich mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\varepsilon_2$  (und der Frequenz, bzw. der Energie). Ist die Absorption eines Materials ausreichend hoch, so geht der Fall aus Abbildung 2.13 in den Fall aus Abbildung 2.9 über und die Schichtdickenoszillationen verschwinden. Bei  $\varepsilon_2 \neq 0$  erfährt eine elektromagnetische Welle wegen Gleichung 2.62 nicht nur eine Änderung der Phase bei einem Durchgang durch eine Schicht, sondern zusätzlich eine exponentielle Abschwächung der Amplitude. Die Schichtdickenoszillationen für den roten Graphen aus Abbildung 2.14 (intransparentes Material) sind also nicht geprägt durch die Absorption im Reflektor, sondern im Material selbst [79]. Sie verschwinden mit steigender Energie, weil die Absorption nicht nur mit dem Imaginärteil der dielektrischen Funktion, sondern auch mit der Energie ansteigt, siehe Gleichung 2.13.

Die beiden Beispiele aus Abbildung 2.14 stellen sehr vereinfachte Näherungen für amorphe und kristalline Phasenwechselmaterialien dar. Im nächsten Kapitel werden viele Messungen von dielektrischen Funktionen von Phasenwechselmaterialien folgen. Am Beispiel von amorphen und kristallinen Germaniumtellurid (GeTe) wurden in der Diplomarbeit von P. Jost ausführliche Simulationen bezüglich der Reflexion, der Transmission und der Absorption im GeTe-Dünnsfilm durchgeführt. Die Ergebnisse dieser detailreichen und ausführlichen Simulationen können durch das oben genannte vereinfachte Modell verifiziert werden.

#### 2.4.4 Profilometer

Der vorangegangene Abschnitt zeigt, dass die Schichtdicke einen Einfluss auf den Verlauf von optischen Spektren von dünnen Filmen hat. Es gibt auf der einen Seite die Möglichkeit, Schichtdicken mit optischen Reflexionsmessungen zu bestimmen, auf der anderen Seite ist die Schichtdicke jedoch auch eine wichtige Größe bei der Ermittlung von optischen Eigen-

schaften von dünnen Filmen. Mit einem Profilometer können Schichtdicken unabhängig bei Schichtdicken in der Größenordnung  $\sim 1 \mu\text{m}$  gut bestimmt werden.

Für die Dissertation wurde ein Profilometer der Firma *Tencor Instruments* mit dem Namen  *$\alpha$ -Step 200* verwendet. Ähnlich wie bei der Rasterkraftmikroskopie wird das Höhenprofil einer Probenoberfläche erstellt. Allerdings wird beim Profilometer nur ein eindimensionales Höhenprofil mit einer vertikalen Auflösung von  $5 \text{ \AA}$  und einer lateralen Auflösung von  $400 \text{ \AA}$  aufgenommen. Mit Hilfe eines drehbaren Probentellers, der in drei Raumrichtungen verschiebbar ist, lässt sich die Mess-Nadel, auf deren Spitze ein optisches Mikroskop fokussiert ist, in die gewünschte Position bringen. Damit und im Zusammenhang mit der Steuer-Software lässt sich die Richtung, Länge und Schnelligkeit einer Messung einstellen. Bei einer Messung wird die Nadel entlang der Oberfläche mit Hilfe von Piezo-Kristallen geführt und relativ zum ersten und letzten Messwert wird das Höhenprofil in wenigen Sekunden ausgegeben. Falls sich der erste und letzte Messwert nicht auf gleicher Höhe befinden, können auch im Nachhinein noch zwei Punkte als Referenzpunkte angegeben werden, bei denen davon ausgegangen wird, dass sie sich auf gleicher Höhe befinden.

Für die Schichtdickenbestimmung mit Hilfe des Profilometers wurden jeweils spezielle Proben hergestellt. Mit einem wasserlöslichen Stift wurden Linien auf ein Glassubstrat gezeichnet, bevor die zu untersuchende Schicht deponiert wurde. Mit Hilfe von Wasser, unter Umständen mit Hilfe eines Ultraschall-Bads in Kombination mit anderen Lösungsmitteln wie beispielsweise Propanol, wurde der Dünnsfilm an diesen Stellen gelöst. Ein Höhenprofil senkrecht zu diesen Linien ergibt einen zuverlässigen Wert für die Schichtdicke. Normalerweise wurden 16 Werte auf einem  $4 \times 4$ -Feld für die Schichtdicke gemessen und ein Mittelwert gebildet, der für die optische Charakterisierung als Inputparameter dient. Der Fehler bei diesen Messungen ist klein, wenn die zu untersuchende Schicht homogen ist und eine geringe Rauigkeit aufweist. Die Schichtdicken wurden für diese Dissertation meistens von M. Woda bestimmt.

### 2.4.5 Weitere Methoden

Die Messmethoden zur Identifizierung von optischen Eigenschaften insbesondere von dünnen Filmen wurden bereits in den vorangegangenen Abschnitten vorgestellt. Optische Eigenschaften von Phasenwechselmedien stehen zwar im Fokus dieser Dissertation, sie bilden aber erst im Vergleich mit anderen physikalischen Eigenschaften, wie den strukturellen oder elektrischen Eigenschaften eine Grundlage für ein allgemeines Verständnis dieser Materialklasse. Die Herstellung der Proben oder die Charakterisierung dieser anderen physikalischen Eigenschaften wurde meist in Zusammenarbeit mit Kollegen durchgeführt und gehört daher nicht zu den primären Methoden bezüglich dieser Dissertation. Die oben ge-

nannten Eigenschaften bilden aber eine wichtige Grundlage für verschiedene Erkenntnisse, die aus den optischen Eigenschaften gezogen werden können. Die Herstellung der Proben, sowie die Charakterisierung verschiedener physikalischer Eigenschaften wird daher in diesem Abschnitt sehr kurz behandelt.

### 2.4.5.1 Deposition

Zur Herstellung der Phasenwechselmaterial-Dünnschichten wurde die Gleichstrom-Sputterdepositionstechnik angewendet. In einer mit Argon-Gas gefüllten Kammer befindet sich ein Target, das aus dem zu deponierenden Material besteht. Durch die hohe Spannung, die an das Target angelegt wird, werden Argonione zum Target hin beschleunigt und Atome und Elektronen des Targetmaterials werden heraus geschlagen. Das führt zu weiterer Ionisation von Argonatomen, die wiederum zum Target hin beschleunigt werden. Für das Targetmaterial gibt es keine Vorzugsrichtung und es wird zu einem gewissen Teil auf die darüber befindlichen Substrate deponiert. Es wurden stöchiometrische Sputtertargets (99,99% Reinheit) mit einer Größe von 5 cm oder 10 cm verwendet und für die Deposition wird der Probenteller der verwendeten Sputteranlage *LS 320S* der Firma *Ardenne* in Rotation gebracht. Auf diese Weise können homogene Schichten bezüglich der Schichtdicke hergestellt werden. Für weitere Details wird auf die Dissertationen von I. Friedrich, H. Dieker und M. Woda verwiesen [98, 31, 26]. Für diese Dissertation wurden die meisten Filme von M. Woda, einige von M. Klein und D. Krebs hergestellt.

### 2.4.5.2 Röntgendiffraktometrie und Röntgenreflektometrie

Für diese Arbeit kam ein *X'pert MRD*-Röntgendiffraktometer der Firma *Philips* zum Einsatz. Zur Bestimmung struktureller Eigenschaften einer Phase (Struktur, Gitterkonstante, Korngröße, etc.), insbesondere für die Unterscheidung der amorphen von den auftretenden kristallinen Phasen wurde die Röntgendiffraktometrie (XRD) benutzt. Ebenfalls können bei Dünnschichten ( $\leq 100$  nm) mittels Röntgenreflektometrie (XRR) Informationen über die Schichtdicke (insbesondere über die Schichtdickenänderungen zwischen der amorphen und kristallinen Phase), über die Dichte und über die Rauigkeit eines Films gewonnen werden. Beide Verfahren sind hinreichend bekannt [31, 99], weshalb von einer detaillierten Beschreibung an dieser Stelle abgesehen wird. Die beiden Verfahren wurden für diese Arbeit hauptsächlich von P. Merkelbach und teilweise von M. Woda angewendet.

### 2.4.5.3 Elektrische Charakterisierung

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften wurde ein Vierspitzen-Messplatz benutzt. In Verbindung mit einem elektronisch gesteuerten Ofen kann der temperaturabhängige Schichtwiderstand eines Dünnschichtfilms nach der Methode von van der Pauw ermittelt werden [100]. Mit dem Ofen können Heizparameter wie Temperatur, Heizrate und Heizdauer eingestellt werden. Bei bekannter Schichtdicke kann auf den spezifischen Widerstand, beziehungsweise auf die spezifische Leitfähigkeit geschlossen werden. Beim Heizen einer amorphen Dünnschicht eines Phasenwechselmaterials zeigt die  $R(T)$ -Kurve einen deutlichen Sprung im elektrischen Widerstand, womit die Kristallisationstemperatur  $T_C$  identifiziert wird [98]. Details zur Funktionsweise des Messplatzes finden sich in der Dissertation von H. Dieker [31]. Die meisten Messungen, die für diese Dissertation benötigt wurden, führte M. Woda durch.

### 2.4.5.4 Kalorimetrie

Die Identifikation der Kristallisationstemperatur ist mit dem Vierspitzen-Messplatz oft nicht eindeutig, was sich beispielsweise bei GeTe in einer fehlerhaften Interpretation äußern würde. Details hierzu folgen in Kapitel 3.3.3. Eine genauere Messung der Kristallisationstemperatur ist mit Hilfe eines Kalorimeters (DSC aus dem englischen *Differential Scanning Calorimeter*) möglich [61]. Zu diesem Zweck ist ein *Diamond DSC* der Firma *Perkin Elmer* verwendet worden, dessen Funktionsweise und Details in anderen Veröffentlichungen beschrieben ist [61, 101]. Einige Schlussfolgerungen dieser Dissertation resultieren aus DSC-Messungen, die von M. Klein durchgeführt worden sind.

### Ergebnisse und Diskussion

In diesem Kapitel werden die Experimente und die Ergebnisse dieser Dissertation vorgestellt. Es wird besonders auf die optischen Eigenschaften von verschiedenen Materialsystemen eingegangen. Es geht um den Zusammenhang zwischen optischen Eigenschaften und anderen Materialeigenschaften von Phasenwechselmedien. Um allgemein gültige Design-Regeln für gute Phasenwechselmedien zu erstellen, wird herausgearbeitet, wie optische Messungen zu völlig neuen Einblicken in die Einzigartigkeit von Phasenwechselmaterialien führen. Dabei geht es insbesondere um ein Verständnis der Bindungsverhältnisse in der kristallinen und in der amorphen Phase. Außerdem ist ein Verständnis des elektrischen Transports von großer Wichtigkeit im Hinblick auf zukünftige elektronische Datenspeicher. Hier wird der Frage nachgegangen, in wie weit optische Messungen zum Verständnis des elektrischen Transportes in Phasenwechselmedien beitragen können. Weiterhin wurde die Diffusion zwischen den PC-Legierungen und dem Goldsubstrat untersucht, die eine mögliche Fehlerquelle für die exakte Bestimmung dieser Parameter sein könnte. Die kristalline Phase einzelner Legierungen zeigt den Effekt, dass sie abhängig von Heizparametern verschiedene elektrische Eigenschaften vorweist. Mit Hilfe einer Kombination aus Messmethoden zur Bestimmung von strukturellen, elektrischen und optischen Eigenschaften wird die kristalline Phase mehrerer Legierungen untersucht, um das Transportverhalten in kristallinen Phasenwechselmedien zu verstehen. Dies könnte ein weiterer Schlüssel zu Design-Regeln für mögliche elektrische Speicheranwendungen sein. Anschließend wird gezeigt, wie das Phänomen *Drift*, der Erhöhung des Widerstands mit der Zeit, mit optischer Spektroskopie untersucht und erklärt werden kann. Zusätzlich wird dargelegt, wie mit Hilfe der optischen Eigenschaften ein besseres Verständnis der Kristallisation von GeTe entsteht. Zum Schluss werden temperaturabhängige FT-IR-Messungen von Phasenwechselmaterialien präsentiert, um zusätzlich zu den Messungen bei Raumtemperatur weitere Informa-

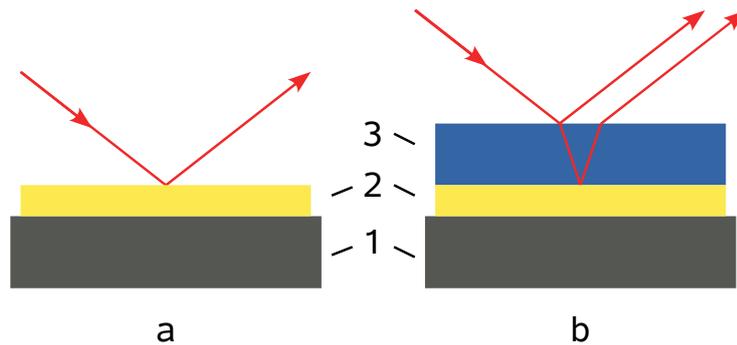
tionen zu den optischen und elektrischen Eigenschaften zu gewinnen. Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke sind überaus wichtig für viele Anwendungsgebiete, wie zum Beispiel die Simulation der elektrischen Leitfähigkeit oder das Verständnis von Seebeck-Messungen. Zunächst werden hierbei die optischen Eigenschaften unserer Materialien mit ZnO, einem typischen TCO (aus dem englischen *Transparent Conductive Oxide*), verglichen, um einen Überblick über die Temperaturabhängigkeit der für freie Ladungsträger spezifischen Merkmale eines Reflexionsspektrums zu gewinnen. Das Merkmal wird dann am Beispiel von InSb durch den Einfluss einer hohen Temperatur bei einem Halbleiter sichtbar gemacht. Anschließend wird herausgearbeitet, wie man mit Hilfe der temperaturabhängigen optischen und elektrischen Transporteigenschaften einen tiefen Einblick in die Physik der Phasenwechselmaterialien gewinnen kann.

### 3.1 Resonanzbindung

Der große Kontrast zwischen den optischen Eigenschaften der amorphen und der kristallinen Phase von Phasenwechselmaterialien führte in der Vergangenheit bereits zu marktreifen Anwendungen in der Datenspeicherindustrie. Verschiedene empirische Ansätze für die Materialauswahl wurden verfolgt, die schließlich zu den in Kapitel 1.1 beschriebenen Materialien führten. Design-Regeln, mit denen spezifische anwendungsrelevante Eigenschaften der Legierungen gezielt gesteuert werden könnten, wären sehr hilfreich gewesen. Die Materialien, die bereits in optischen Datenspeichern verwendet wurden, werden wegen den bekannten guten Phasenwechseleigenschaften auch in den ersten elektronischen Datenspeichern Verwendung finden, weshalb die Untersuchung dieser Materialien auch im Hinblick auf elektrische Datenspeicher sehr interessant ist. Dieser Abschnitt widmet sich den optischen Eigenschaften als Indikator der chemischen Bindungen. Es wird veranschaulicht, wie die Erforschung der optischen Eigenschaften zu einem besseren Verständnis des elektronischen Systems führt. Dies erleichtert dann auch die Suche nach optimalen Materialien für elektrische Datenspeicher.

#### 3.1.1 Die Besonderheit der kristallinen Phase bei Phasenwechsellegierungen

In diesem Kapitel werden die dielektrischen Funktionen  $\epsilon_r(\omega)$  von amorphen und kristallinen Materialien untersucht. Mit einer Kombination aus Infrarot-Spektroskopie und spektroskopischer Ellipsometrie wird das Energieintervall von 0,025-5,2 eV abgedeckt. Wie bereits in Abschnitt 2.3.3 beschrieben, befindet man sich für Phasenwechselmaterialien damit energetisch oberhalb der Phononenmoden. Der überwiegende Teil des infraroten Reflexionsspektrums deckt den Bereich unterhalb der Bandlücke ab. Somit wird über die dielektri-



**Abbildung 3.1:** Schichtsystem für optische Messungen: a - Probe für Referenzmessung; b - Phasenwechselmaterial-Probe. Eine auf einem Glas-Substrat (1) aufgedampfte Goldschicht (Schichtdicke  $d \approx 0,15 \mu\text{m}$ ) (2) dient als Reflektor, mit besonders hoher Reflexion im infraroten Bereich. Darauf wurden bis zu  $1 \mu\text{m}$  dicke Phasenwechselmaterial-Schichten (3) aufgebracht.

sche Funktion in diesem Spektralbereich die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  detektiert, die ein Maß für die elektronische Polarisierbarkeit des Systems darstellt. Dieser Abschnitt wird zeigen, dass die elektronische Polarisierbarkeit sozusagen ein Fingerabdruck der vorliegenden chemischen Bindung ist, die in diesem Abschnitt für amorphe und kristalline Systeme untersucht wird [80].

In Abbildung 3.1 ist die Probengeometrie für die in diesem Abschnitt untersuchten Proben dargestellt. Abbildung 3.1a zeigt die für die FT-IR-Reflexionsmessung erforderliche Referenzprobe, die nach Gleichung 2.59 für das Erstellen der Reflexionsspektren  $R(\omega)$  nötig ist. Es ist eine Goldschicht ( $d \approx 0,15 \mu\text{m}$ ), die in einem im Haus entwickelten thermischen Verdampfer auf ein Glassubstrat aufgebracht wurde. Wie Abbildung 3.1b zeigt, unterscheiden sich die zu untersuchenden Proben von der Referenzprobe dadurch, dass ein Phasenwechselmaterial von etwa  $1 \mu\text{m}$  Schichtdicke mit Hilfe der Sputter-Depositionstechnik (Kapitel 2.4.5.1) aufgebracht wurde. Die Deposition der Materialien wurde von M. Woda durchgeführt. Es wurden typische Phasenwechselmaterialien (siehe Kapitel 1.1) wie GeTe,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_3\text{Sb}_4\text{Te}_8$ ,  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$  und  $\text{Ag}_5\text{In}_6\text{Sb}_{59}\text{Te}_{30}$  untersucht. Diese Materialien wurden mit einem Tellurid verglichen, das nicht die typische Eigenschaftskombination eines Phasenwechselmaterials besitzt. Für diesen Vergleich wurde das  $\text{sp}^3$ -hybridisierte  $\text{AgInTe}_2$  gewählt. Die verwendete dielektrische Funktion, die der Goldschicht zugeordnet wird, wurde von W. Theiss zur Verfügung gestellt [97] und wird in Kapitel 3.2 diskutiert. Anhand dieser dielektrischen Funktion kann die hohe Reflektivität von Gold im infraroten Bereich verifiziert werden. Durch diese Probengeometrie hängt die Reflexion

der zu untersuchenden Schichten ausschließlich von den optischen Eigenschaften und der Schichtdicke des zu untersuchenden Materials ab. Die Reflexion ist damit unabhängig von der Schichtdicke des verwendeten Substrates. Zusätzlich werden die Spektren, wie in Kapitel 2.4.3.3 beschrieben, direkt interpretierbar, was die Transparenz des Materials besonders im infraroten Spektralbereich betrifft. Diese Argumente waren ausschlaggebend für die Wahl des Au-Reflektors bei der Untersuchung der optischen Eigenschaften von Phasenwechselmedien, speziell im infraroten Spektralbereich.

### 3.1.1.1 Optische Spektren von Phasenwechselmedien

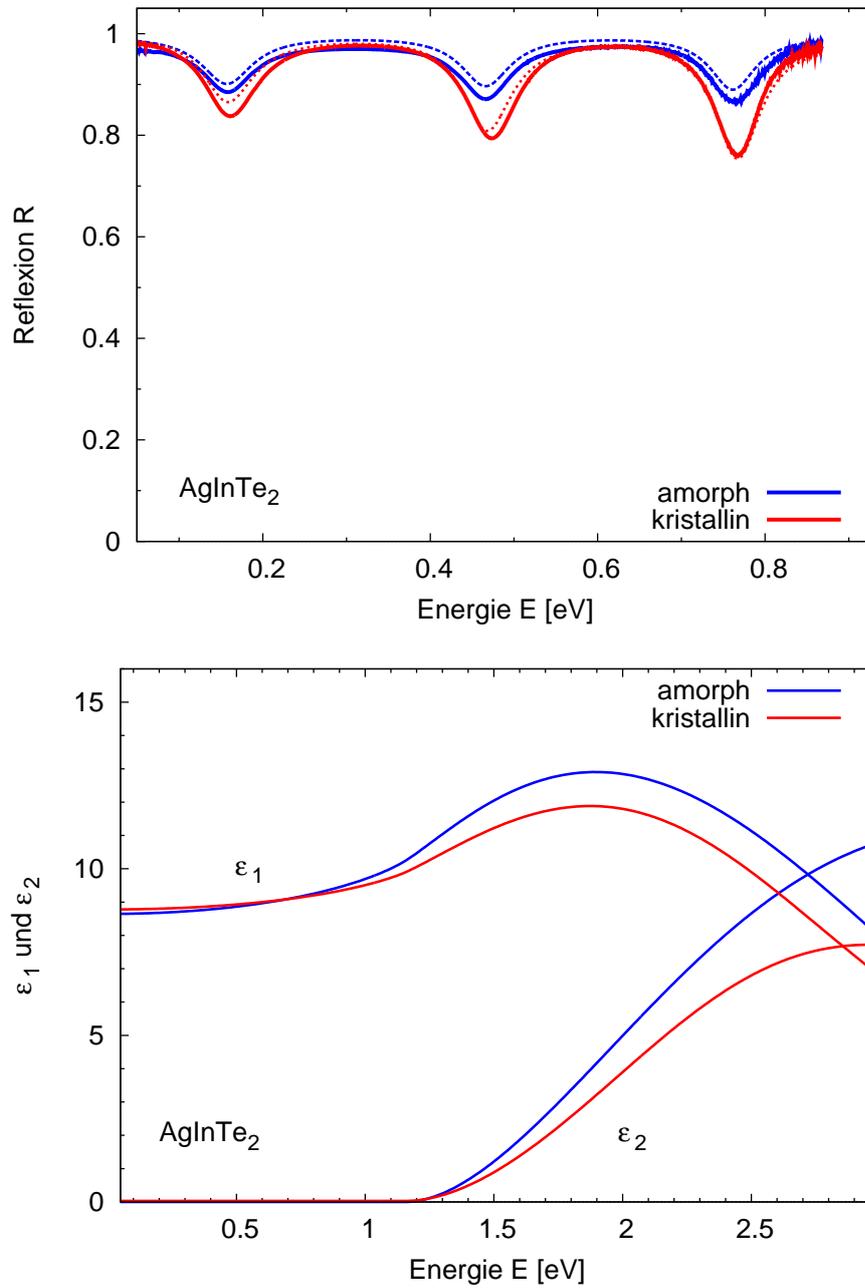
Die Spektren dieses Abschnittes sind von K. Shportko gemessen worden. Die Analyse der Spektren zur Ermittlung der optischen Eigenschaften, also zur Ermittlung der dielektrischen Funktion, und der daraus resultierenden physikalischen Größen wurde vom Autor durchgeführt. Für die verwendeten Modelle der amorphen und kristallinen Phase wird auf Abschnitt 2.3.3 hingewiesen.

Abbildung 3.2 zeigt die FT-IR-Reflexionsspektren (oben) und die zugehörigen dielektrischen Funktionen (unten) von amorphem (blau) und kristallinem (rot)  $\text{AgInTe}_2$ . Die dielektrischen Funktionen der Materialien wurden mittels Anpassung aus einer Kombination von FT-IR-Reflexionsspektren und Ellipsometerspektren erstellt und erstrecken sich über einen spektralen Bereich von 0,05-3,0 eV. Die mit dem Profilometer bestimmte Schichtdicke der amorphen Probe beträgt nach der Deposition  $0,65 \pm 0,01 \mu\text{m}$ . Nach einer Wärmebehandlung mit einer Heizrate von  $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , einer Heizdauer von 30 Minuten und einer Heiztemperatur von  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  stellte sich eine kristalline Chalkopyrit-Struktur ein, wobei sich die Schichtdicke nicht signifikant verändert hat ( $<1\%$ ). Die Form der Reflexionsspektren von beiden Phasen ähnelt sehr dem „transparenten“ Beispiel aus Abbildung 2.14, weshalb beide mit dem Modell aus Gleichung 2.38 ( $\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_{\text{const}} + \tilde{\chi}_{\text{Tauc-Lorentz}}(\omega)$ ) für die dielektrische Funktion modelliert wurden. Der Abstand zwischen den Schichtdickenoszillationen verändert sich nicht zwischen den Spektren der beiden Phasen. Das bedeutet nach Gleichung 2.62, dass sich ebenfalls die optischen Eigenschaften nicht sehr unterscheiden können, da dieser Abstand vom Produkt aus dem Brechungsindex ( $n = \sqrt{\epsilon_{\infty}}$  für  $k=0$ ) des Materials und der Schichtdicke abhängt. Die dielektrischen Funktionen der beiden Phasen geben dies wieder, siehe Abbildung 3.2 (unten). Die optischen Eigenschaften der beiden Phasen sind sehr ähnlich. Die Bandlücke der amorphen Phase befindet sich bei 1,36 eV, die der kristallinen Phase bei 1,39 eV. Diese Bandlücken passen zu Absorptionmessungen von kristallinem  $\text{AgInTe}_2$ , bei denen zwei Übergänge von  $E_1=1,16 \text{ eV}$  und  $E_2=1,65 \text{ eV}$  ebenfalls durch Auswertung des Verlaufs der Absorption  $\alpha(E)$  identifiziert worden sind [102]. Die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_{\infty}$  ist mit  $\epsilon_{\infty} = 8,7$  im Amorphen der kristallinen Phase mit  $\epsilon_{\infty} = 8,8$  sehr ähnlich. Da die optischen Eigenschaften eines Materials sehr von der Nahordnung und damit von den

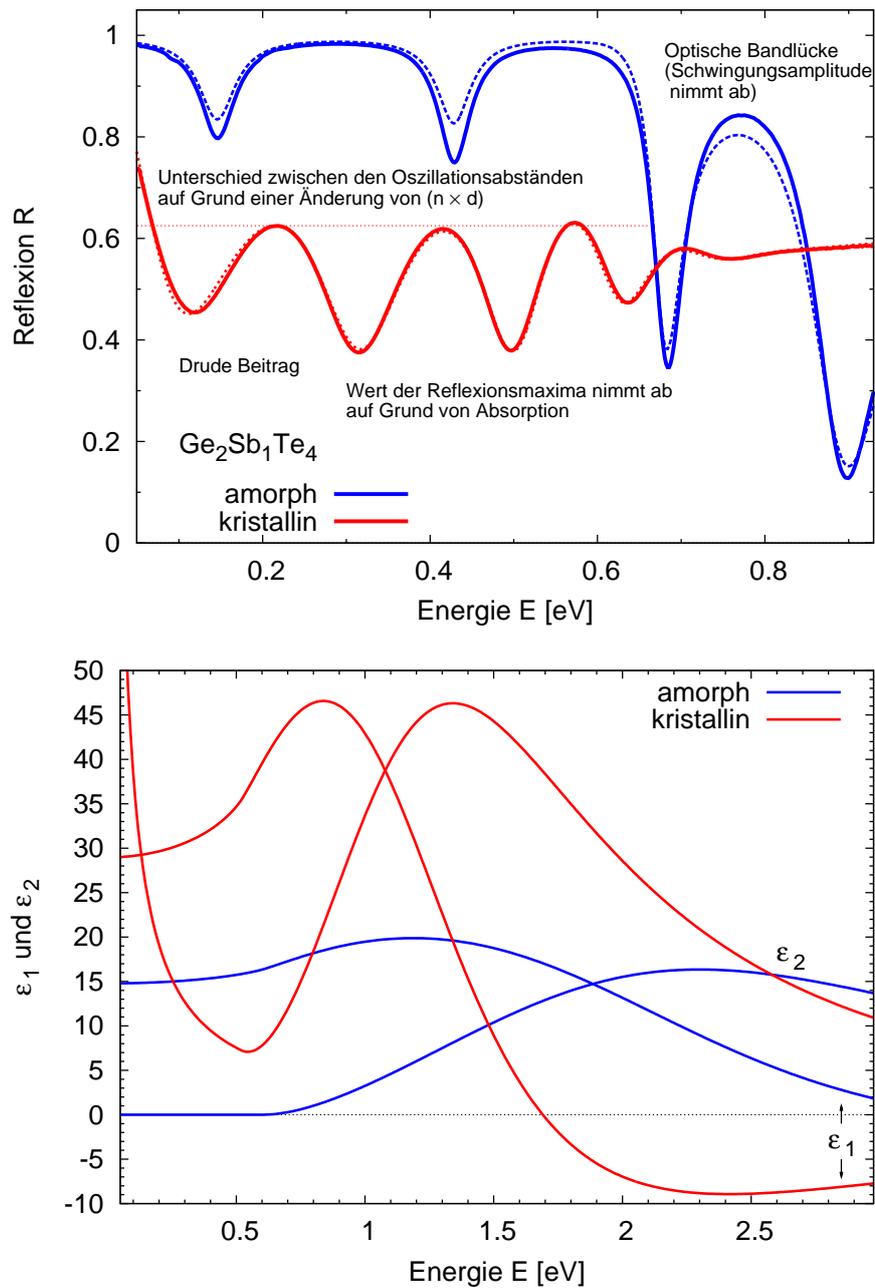
chemischen Bindungen in der Legierung abhängen, folgt aus der Ähnlichkeit der optischen dielektrischen Konstanten zwischen den beiden Phasen, dass sich die Art der chemischen Bindung zwischen benachbarten Atomen bei der Kristallisation nicht verändert hat. Dies gilt für viele Materialien und diente als Grundlage zur Beschreibung von Gläsern [39].

Im Folgenden wird diskutiert, wie sich die optischen Eigenschaften von Phasenwechselmedien in der amorphen und kristallinen Phase von Nicht-Phasenwechselmedien unterscheiden. In Abbildung 3.3 sind analog zu Abbildung 3.2 Reflexionsspektren (oben) und die dielektrischen Funktionen (unten) der amorphen (blau) und kristallinen (rot) Phase der Legierung  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$ , exemplarisch für ein Phasenwechselmaterial, dargestellt. Nach der gleichen Wärmebehandlung befindet sich die Legierung in der kristallinen NaCl-Struktur. Die Schichtdicke verringerte sich von  $0,53 \pm 0,01 \mu\text{m}$  in der amorphen Phase auf  $0,50 \pm 0,01 \mu\text{m}$  nach der Kristallisation. Das ergibt einen Dichtekontrast von  $6 \pm 3\%$ , der für Phasenwechselmaterialien üblich ist [98]. Das Reflexionsspektrum der amorphen Phase ähnelt dem von amorphem oder kristallinem  $\text{AgInTe}_2$ , zumindest im niederenergetischen Spektralbereich. Diese Ähnlichkeit spricht für eine hohe Transparenz des Materials. Obwohl die  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$ -Schicht eine kleinere Schichtdicke aufweist, ist der Abstand zwischen den Oszillationen kleiner im Vergleich zu  $\text{AgInTe}_2$ , was für einen größeren Brechungsindex spricht (siehe auch Gleichung 2.62). Außerdem kann man an der Absenkung der Maxima bei etwa 0,8 eV bereits am Reflexionsspektrum vom amorphen  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$  die Bandlücke abschätzen. Der Verlauf und auch die Absenkung der Reflexionsmaxima ist jedoch stark von der Schichtdicke des Films abhängig, weshalb für die quantitative Bestimmung der optischen Parameter auf die Definitionen in Abschnitt 2.3.3 zurückgegriffen wird. Das amorphe  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$  hat eine optische dielektrische Konstante von  $\epsilon_\infty = 14,8$  und eine Bandlücke von 0,80 eV.

Das Reflexionsspektrum der kristallinen Phase eines Phasenwechselmaterials weist drei bedeutende Unterschiede im Vergleich zur amorphen Phase auf. Die Schichtdickenoszillationen verschwinden bei niedrigeren Energien im Vergleich zum Spektrum der amorphen Phase, was für eine kleinere Bandlücke in der kristallinen Phase spricht. Die Form der Oszillationen ähneln nicht mehr den Fabry-Perot-Merkmalen, welche bei dem Spektrum der amorphen Phase deutlich zu erkennen sind. Bei einem Vergleich des Spektrums eines kristallinen Phasenwechselmaterials mit Abbildung 2.14 fällt auf, dass ein gewisser Grad von Intransparenz vorhanden ist (siehe Abbildung 2.14), was bei Leitfähigkeiten in der Größenordnung von  $\sim 10^2 \text{ S/cm}$  auf das Vorhandensein von freien Ladungsträgern zurückzuführen ist (siehe auch Abschnitt 2.3.2.2). Der wichtigste Unterschied zwischen den Spektren der amorphen und kristallinen Phase ist der unterschiedliche Abstand zwischen den Schichtdickenoszillationen. Bei kleinerer Schichtdicke des kristallinen Films im Vergleich zum amorphen Film ist eine deutliche Verringerung des Abstands erkennbar. Das bedeutet, dass es einen großen Anstieg im Brechungsindex bei der Kristallisation geben muss. Die Analyse der FT-IR-Spektren und der Ellipsometerspektren führten zu der dielektrischen Funktion aus Abbildung 3.3 (unten). Die optische dielektrische Konstante beträgt  $\epsilon_\infty = 30,2$



**Abbildung 3.2:** FT-IR-Reflexionsspektren (oben) und optische Eigenschaften (unten) eines  $\text{AgInTe}_2$ -Films in amorpher und kristalliner Phase (beide Phasen besitzen eine Schichtdicke von etwa  $0,65 \mu\text{m}$ ) auf einem Goldsubstrat. Das simulierte Spektrum mit Hilfe der dielektrischen Funktion ist gestrichelt dargestellt.

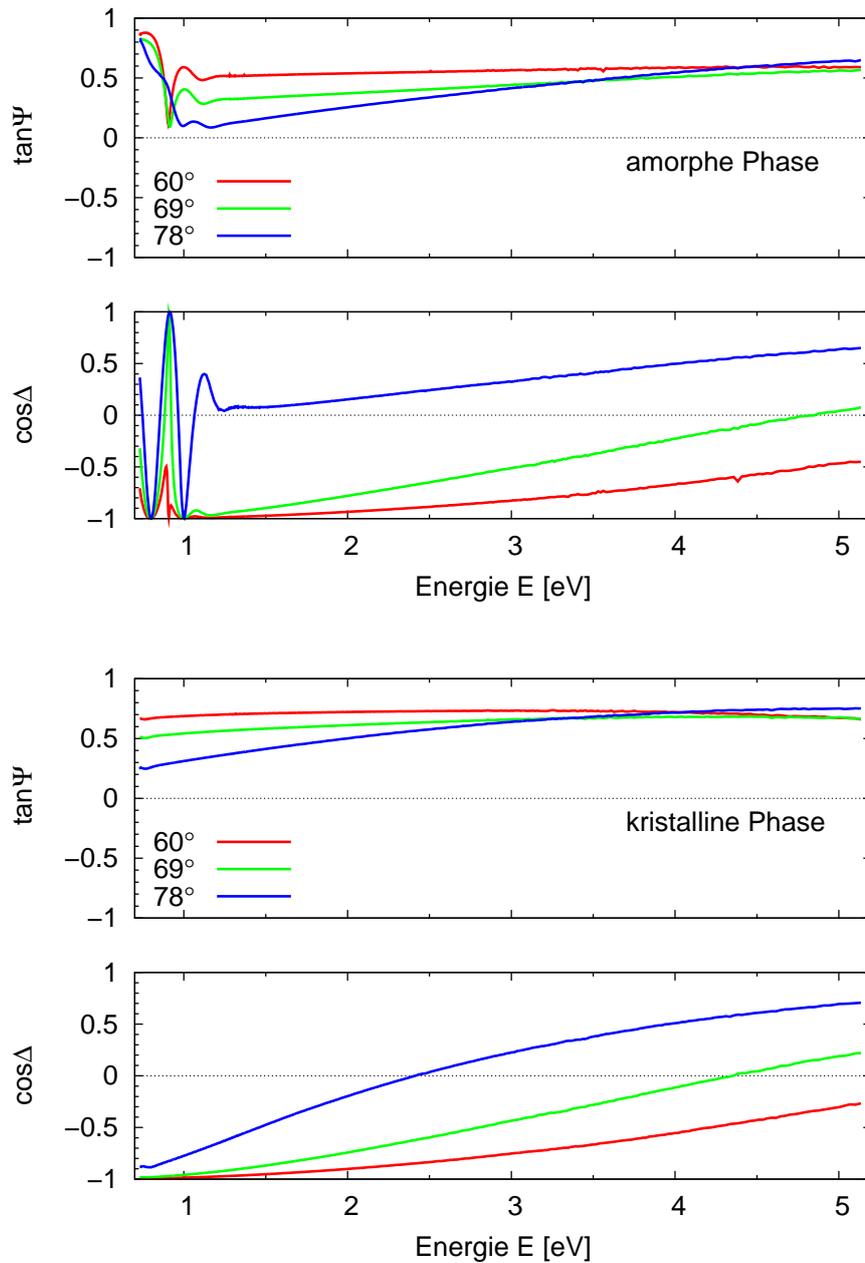


**Abbildung 3.3:** Dargestellt ist ein FT-IR-Reflexionsspektrum eines amorphen (blau) und das eines kristallinen (rot)  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$ -Films. Die durchgezogene Linie stellt das Spektrum selbst dar, die gestrichelte das simulierte Spektrum. Die Schichtdicke verringerte sich von  $0,53\text{-}0,50\mu\text{m}$ . Im Spektrum sind charakteristische Merkmale, beziehungsweise Unterschiede zwischen den beiden Phasen beschrieben [80].

und die Bandlücke  $E_g=0,61$  eV. Zwischen der dielektrischen Konstante der kristallinen Phase und der amorphen Phase bedeutet das einen Faktor zwei Unterschied. Dieser Unterschied selbst wurde im infraroten Bereich bereits qualitativ von Mendoza-Galvan und Gonzalez-Hernandez für verschiedene Phasenwechsellegierungen gemessen [76]. Im Abschnitt 3.1.1.2 folgt die physikalische Erklärung für diesen Unterschied.

Die Qualität einer Anpassung an optische Daten, die auf einem Modell aus Kapitel 2.3.3 beruht, wird durch die Abweichung der simulierten von den experimentell ermittelten Daten beschrieben. Ein Maß für die Abweichung ist der kleinstmögliche MSE (aus dem Englischen *Mean Squared Error*), der sich aus einer Anpassung ergibt. Der MSE ist abhängig davon, wie gut eines der Modelle die optischen Eigenschaften eines Materials wiedergibt. Leider können die Absolutwerte der Abweichungen verschiedener Anpassungen nicht direkt miteinander verglichen werden. Denn dieser Absolutwert hängt zum Beispiel stark von der Form eines Spektrums ab, die wiederum von dem Material und der Schichtdicke geprägt wird. Das Variieren der Parameter eines Modells wirken sich zudem nicht gleichermaßen auf eine Veränderung des MSE aus. Diese Auswirkung kann sehr groß oder auch sehr klein sein. Deshalb stellt die Ermittlung der optischen Eigenschaften eine große Herausforderung dar, was die Angabe von Fehlern bei optisch ermittelten Messwerten betrifft. In Veröffentlichungen findet man deshalb dielektrische Funktionen ohne Angabe von Fehlern vor. Wenn man sich aus plausiblen Gründen für ein Modell aus Kapitel 2.3.2 entschieden hat, welches das System bestmöglich beschreibt, so besitzt man nur noch die Freiheit der Wahl der vorhandenen Parameter zur bestmöglichen Anpassung und damit zur optimalen Beschreibung der optischen Eigenschaften eines Systems. Für  $\text{AgInTe}_2$  und  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$  wurden die simulierten Spektren gestrichelt angegeben. Diese sind mit Hilfe der gewählten Modelle für die optischen Eigenschaften des Materials und geeigneter Parametrisierung entstanden. So gewinnt man exemplarisch eine Vorstellung, auf welche Weise die angegebenen optischen Eigenschaften der Materialien die gemessenen Spektren wiedergeben können.

Es gibt prinzipiell einen Unterschied zwischen den optischen Eigenschaften von amorphen und kristallinen Phasenwechselmaterialien. Bei einem Vergleich von Ellipsometriespektren von verschiedenen Phasenwechselmaterialien ähneln sich aber die meisten amorphen Spektren untereinander. Prinzipiell gilt dies auch für die meisten kristallinen Phasenwechselmaterialien. Deshalb wird mittels Abbildung 3.4 exemplarisch an  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$  der prinzipielle Unterschied zwischen Ellipsometerspektren der amorphen und der kristallinen Phase erläutert. Für die Spektren der amorphen Phase (Abbildung 3.4 oben) fällt auf, dass im niederenergetischen Spektralbereich (0,7-1,1 eV) noch Merkmale erkennbar sind, die auf Schichtdickenoszillationen beruhen. Diese Merkmale verschwinden für die Spektren der kristallinen Systeme (unten). Das ist auf die größere Bandlücke von Phasenwechselmaterialien in der amorphen Phase, sowie auf die zum Teil darauf basierende höhere Transparenz im Vergleich zu kristallinen Systemen zurückzuführen. Für Schichtdicken größer  $>0,5 \mu\text{m}$  sind amorphe Phasenwechselmaterialien erst ab ca. 1,5 eV intransparent, kristalline Mate-



**Abbildung 3.4:** Am Beispiel von  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$  (Schichtdicke:  $0,50\mu\text{m}$ ) soll hier exemplarisch für PC-Materialien typische Ellipsometerspektren der amorphen (oben) und kristallinen Phase (unten) gezeigt werden. Es sind die Messgrößen der Ellipsometrie  $\tan\Psi$  und  $\cos\Delta$  für drei verschiedene Einfallswinkel ( $60^\circ$ ,  $69^\circ$  und  $78^\circ$ ) gezeigt. Bei den Spektren der amorphen Schichten gibt es noch Schichtdickenoszillationen bei etwa  $0,8\text{ eV}$ , die bei den Spektren der kristallinen Schichten auf Grund der größeren Intransparenz im optisch sichtbaren Bereich verschwinden.

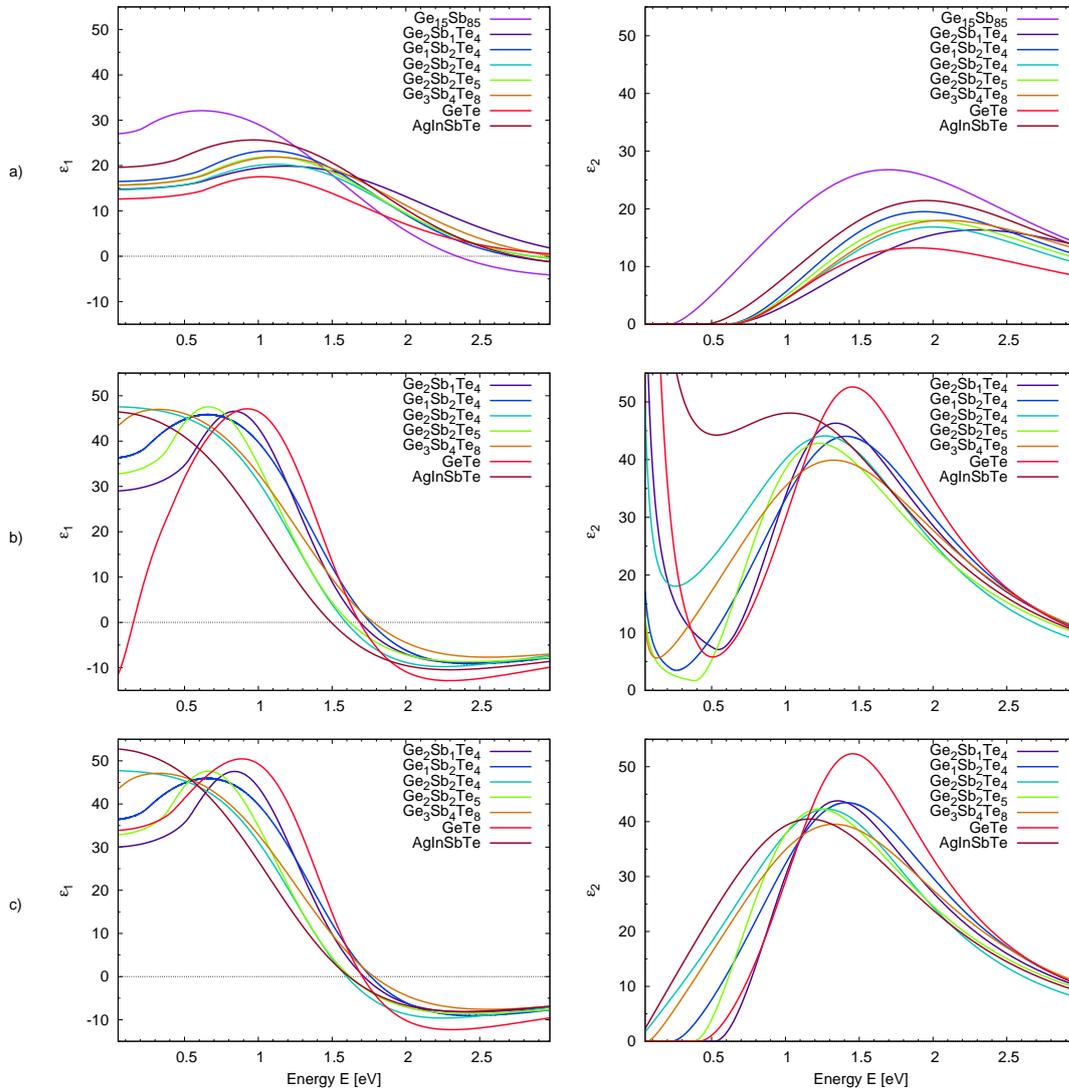
rialien schon bei kleineren Energien. Des Weiteren fällt auf, dass es trotz eines großen Unterschieds in den optischen Eigenschaften im sichtbaren Spektralbereich (siehe Abbildung 3.3 unten) nur eine kleine Abweichung zwischen den Messgrößen der Ellipsometrie für die verschiedenen Phasen gibt. Diese Abweichung wird mit zunehmender Energie sogar immer kleiner.

In Abbildung 3.2 und 3.3, sowie in den meisten übrigen Abbildungen dieser Dissertation zu optischen Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien, wurde auf die Angabe von weiteren Ellipsometerspektren verzichtet, obwohl sie die Grundlage für die Ermittlung der optischen Eigenschaften im sichtbaren Spektralbereich sind. Für das Beispiel von  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$  werden sie in Abbildung 3.4 exemplarisch für Phasenwechselmaterialien gezeigt. Der Grund für den Verzicht auf die Angabe der Ellipsometriespektren findet sich in der direkten Interpretierbarkeit der Messgrößen  $\tan\Psi$  und  $\cos\Delta$ , was im Folgenden erläutert wird. Obwohl sie nach Kapitel 2.4.1 viele Vorteile gegenüber der Intensitäts-Spektroskopie besitzen und mit hoher Präzision zu den gewünschten optischen Eigenschaften eines Materials führen, so gibt es einen Grund, den Sinn der Angabe der Spektren selbst in Frage zu stellen. Der Verlauf, sowie bestimmte Merkmale im Spektrum sind stark abhängig vom Einfallswinkel und den optischen Eigenschaften des Schichtsystems. Sie korrelieren selten mit Merkmalen in der dielektrischen Funktion. Es kommt vor, dass es Merkmale in den Ellipsometerspektren gibt, die weder zu Merkmalen in der dielektrischen Funktion des Systems, noch zu der des darunter befindlichen Substrats gehören. Aus diesen Gründen wurde in dieser Dissertation meistens auf die Angabe von Ellipsometerspektren selbst verzichtet, und sich stattdessen auf die Angabe der daraus ermittelten dielektrischen Funktionen beschränkt. Sämtliche Messdaten und Anpassungen sind in elektronischer Form am Institut hinterlegt.

### 3.1.1.2 Interpretation der optischen Spektren von Phasenwechselmedien

Die dielektrischen Funktionen der untersuchten amorphen und kristallinen Phasenwechselmedien haben qualitativ ähnliche Verläufe wie die dielektrische Funktion von  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$ . In einem Energiebereich von 0,05-3,0 eV sind sie in Abbildung 3.5 aufgetragen. Um die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  der kristallinen Materialien zu visualisieren, ist zusätzlich die dielektrische Funktion nach Gleichung 2.39 mit subtrahiertem Drude-Term aufgetragen. In amorphen Systemen konnte, wie nach Kapitel 2.3.3 erwartet, kein Drude-Term identifiziert werden. Es ist zu erkennen, dass die amorphen Systeme eine optische dielektrische Konstante von  $\epsilon_\infty \approx 15$ , die kristallinen Systeme hingegen ein  $\epsilon_\infty > 30$  besitzen. Das Ergebnis einer quantitativen Analyse der Daten folgt in Abschnitt 3.1.2.

Die optischen dielektrischen Konstanten dieser Systeme werden mit dem Clausius-Mossotti-Modell analysiert. Dieses verknüpft die makroskopische optische dielektrische Konstante



**Abbildung 3.5:** Vergleich der dielektrischen Funktionen verschiedener Phasenwechselmaterialien in der a) amorphen und b) kristallinen Phase. Zur Visualisierung der optischen dielektrischen Konstante  $\epsilon_\infty$  wurde c) für die kristalline Phase der Drude-Term subtrahiert. Der Anstieg der Polarisierbarkeit des elektronischen Systems von Phasenwechselmaterialien bei der Kristallisation wird veranschaulicht [80].

$\epsilon_\infty$  eines Systems mit den mikroskopischen Dipolen, die mit der einfallenden elektromagnetischen Welle wechselwirken. Dabei wird die Wechselwirkung dieser Dipole untereinander beachtet [27]. Das Clausius-Mossotti-Modell wird üblicherweise für Gläser und Flüssigkeiten angewendet.

$$\frac{\epsilon_\infty - 1}{\epsilon_\infty + 2} = \frac{\rho}{3\epsilon_0 \sum_i n_i m_i} \sum_j n_j \alpha_j \quad (3.1)$$

Dabei ist  $\epsilon_0$  die statische dielektrische Konstante,  $\alpha_j$  die Polarisierbarkeit der beteiligten Dipole,  $m_i$  die Massen und  $n_i$  die Anzahldichte, die diesen Dipolen zugeordnet wird. Unter der Annahme, dass es drei verschiedenartige Dipole im System gibt, die mit der Anzahl der beteiligten Elemente der Stöchiometrie der GeSbTe-Legierungen verknüpft sind, lassen sich die amorphen GeSbTe-Legierungen mit Gleichung 3.1 analysieren. Die jeweilige Dichte der Systeme wurde mit Hilfe der Röntgenreflektometrie (XRR) bestimmt, für die Masse wurde die Atommasse der beteiligten Elemente genommen. Die optischen Eigenschaften von sieben amorphen Legierungen lassen sich mit drei Polarisierbarkeiten  $\alpha_{\text{Ge}} = 5,07 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2\text{V}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{Sb}} = 7,82 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2\text{V}^{-1}$  und  $\alpha_{\text{Te}} = 7,66 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2\text{V}^{-1}$  mit einem durchschnittlichen prozentualen Fehler von 4% beschreiben. In Tabelle 3.1 sind die mit Hilfe des Clausius-Mossotti-Modells berechneten optischen Eigenschaften jeweils für die amorphe und kristalline Phase aufgetragen. Zusätzlich wird die prozentuale Abweichung zum experimentell bestimmten Wert für die optische dielektrische Konstante, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird, angegeben. Es ist zu erwarten, dass weitere amorphe GeSbTe-Legierungen sich auf ähnlich gute Weise beschreiben lassen. Die optischen dielektrischen Konstanten der amorphen Materialien liegen in der Größenordnung von typischen Halbleitern wie beispielsweise Silizium [30] und lassen sich mit einem einfachen Modell, wie dem Clausius-Mossotti-Modell beschreiben. Tabelle 3.1 sagt aus, dass die Bindungsverhältnisse in amorphen Phasenwechselmaterialien untereinander sehr ähnlich sind und dass nur durch Kenntnis der Stöchiometrie und der Dichte Voraussagen über die optischen Eigenschaften gemacht werden können.

Unter der Annahme, dass die Art der Bindung bei der Kristallisation gleich bleibt, müssten sich die kristallinen Systeme ebenfalls mit oben genannten Polarisierbarkeiten  $\alpha_{\text{Ge}}$ ,  $\alpha_{\text{Sb}}$  und  $\alpha_{\text{Te}}$  beschreiben lassen, allerdings unter Berücksichtigung der größeren Dichte. Wie in Tabelle 3.1 ersichtlich, werden die experimentellen Daten bei weitem unterschätzt, was den Schluss nahelegt, dass sich die Bindungsverhältnisse bei der Kristallisation geändert haben müssen. Das Clausius-Mossotti-Modell wurde bereits bei  $\text{GeSb}_2\text{Te}_4$  in früheren Studien angewendet [31]. Es wurde gefolgert, dass sich die Nahordnung bei der Kristallisation ändern muss.

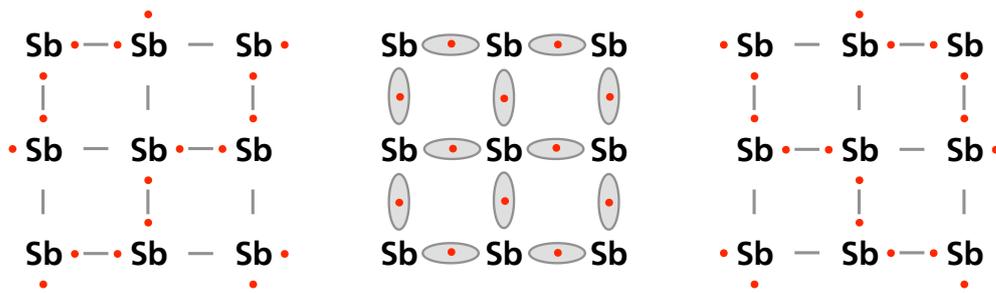
**Tabelle 3.1:** Clausius Mossotti Analyse der GeSbTe-Legierungen: Mit 'sim' gekennzeichnet werden die mit Gleichung 3.1 berechneten (simulierten) optischen dielektrischen Konstanten für die angegebenen Systeme in der amorphen und kristallinen Phase angegeben. Dabei wurden die Stöchiometrie, die Dichte und die Polarisierbarkeiten  $\alpha_{\text{Ge}} = 5,07 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2 \text{ V}^{-1}$ ,  $\alpha_{\text{Sb}} = 7,82 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2 \text{ V}^{-1}$  und  $\alpha_{\text{Te}} = 7,66 \cdot 10^{-40} \text{ Cm}^2 \text{ V}^{-1}$  berücksichtigt. Zusätzlich ist die prozentuale Abweichung zum experimentell bestimmten Wert angegeben. Unter der Annahme, dass sich bei der Kristallisation nur die Dichte ändert, werden die optischen dielektrischen Konstanten stark unterschätzt. Die Bindungsverhältnisse müssen sich demnach geändert haben [80].

Material	Amorphe Phase		Kristalline Phase	
	$\epsilon_{\infty}^{\text{sim}}$	Fehler [%]	$\epsilon_{\infty}^{\text{sim}}$	Fehler [%]
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	15,7	5,4	22,2	38,7
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>1</sub> Te <sub>2</sub>	15,7	6,1	36,4	23,7
GeTe	12,3	6,8	24,8	25,3
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	15,7	1,9	24,9	25,2
Ge <sub>15</sub> Sb <sub>85</sub>	26,7	0,7		
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub> Te <sub>4</sub>	13,8	4,8	23,7	20,5
Ge <sub>3</sub> Sb <sub>4</sub> Te <sub>8</sub>	16,5	5,8	26,9	38,0

Die hohen Werte für die optische dielektrische Konstante der kristallinen Phase, und damit für die Polarisierbarkeit der Valenzelektronen ist auf eine Änderung der chemischen Bindungsverhältnisse zurückzuführen. Die Bindungsverhältnisse in der amorphen Phase sind weitestgehend charakterisiert durch die 8-N Regel, die die Koordinationszahl in Abhängigkeit von der Anzahl der Valenzelektronen  $N$  voraussagt, siehe Kapitel 2.2.2.1. In der amorphen Phase gibt es keine langreichweitige Ordnung und jedes Element trägt zu einem stark kovalenten Bindungscharakter bei, zum Teil auch durch Bildung von homopolaren Bindungen. Das führt zu stark lokalisierten Valenzelektronen. Es erscheint daher plausibel, dass sich die amorphen ternären Systeme mit drei unterschiedlichen Polarisierbarkeiten beschreiben lassen, die mit der Stöchiometrie skalieren.

In der kristallinen Phase gibt es eine verzerrte NaCl-Struktur, in der sich die Atome oktaedrisch anordnen, siehe Kapitel 2.2.2.2. Wenn die kleine Verzerrung der tetraedrischen Verzerrung vernachlässigt wird, hat jedes Atom sechs nächste Nachbarn (wenn auch die Leerstellen nicht berücksichtigt werden). Bei Anwendung der 8-N-Regel hingegen würde sich eine kristalline Phase ausbilden, in der Germanium vier-, Antimon drei- und Tellur zwei nächste Nachbarn hätte. Um die Bindungsverhältnisse in der kristallinen Phase und die damit verbundene hohe Polarisierbarkeit des elektronischen Systems zu erklären, wird zunächst eine hypothetische NaCl-Struktur für reines Antimon angenommen. Bei gefüllter s-Schale besitzt jedes Sb-Atom drei p-Elektronen aber sechs nächste Nachbarn. In Abbildung 3.6 (1) und (3) sind zwei mögliche Konfigurationen für die 001-Ebene des Sb-Kristalls aufgetragen, in denen die p-Elektronen in bestimmten Paarbindungen untergebracht werden. Eine Superposition von elektronisch äquivalenten Konfigurationen ergibt die resultierenden sechs Bindungen pro drei p-Elektronen, in Abbildung 3.6 (2) angedeutet. Diese Superposition von gleichwertigen Systemen, die dazu führt, dass ein System mehr Bindungen realisiert, als nach der 8-N-Regel erlaubt sind, wurde von Pauling *Resonant Bonding* genannt [103]. Solche resonanten Bindungen, in denen es auf Grund von hoher Symmetrie mehrere Möglichkeiten für bestimmte Bindungselektronen gibt und sie deshalb nicht einer bestimmten Paar-Bindung zugeordnet werden können, ist zum Beispiel bei der chemischen Bindung innerhalb eines Benzol-Rings bekannt. Dadurch, dass die an den resonanten Bindungen beteiligten Elektronen nicht, wie in einer gewöhnlichen kovalenten Bindung, zwischen zwei Atomen stark lokalisiert sind, sondern über die äquivalenten Konfigurationen einen etwas ausgedehnteren Bereich einnehmen, erfährt die Polarisierbarkeit im Falle von resonanten Bindungen einen starken Anstieg. Die Lokalisation der Elektronen ist nicht mehr so stark und die im Material auftretenden Dipole haben somit eine größere „Achse“. Das führt zu einer größeren Polarisierbarkeit und damit zu einer größeren optischen dielektrischen Konstante  $\epsilon_\infty$ , im Vergleich zur Polarisierbarkeit einer gewöhnlichen kovalenten Bindung.

Ein halb gefülltes Band bedeutet zunächst die Abwesenheit einer Bandlücke. Jedoch ist diese Struktur instabil gegenüber einer Peierls-Verzerrung [104], die für eine Absenkung der elektronischen Energie beim Öffnen einer Bandlücke auf Kosten einer Verzerrung der Struktur



**Abbildung 3.6:** Veranschaulichung von resonanten Bindungen: Am Beispiel einer hypothetischen kubischen Struktur von Sb, hier in der 001-Ebene, wird das Prinzip resonanter Bindungen in kristallinen Phasenwechselmedien veranschaulicht. Es gibt in der kubischen Struktur drei  $p$ -Elektronen und sechs nächste Nachbarn. Mit (1) und (3) werden zwei von mehreren symmetrisch bedingten äquivalenten Konfigurationen für Paarbindungen gezeigt. (2) veranschaulicht die Superposition dieser Möglichkeiten und wird von L. Pauling als Resonant Bonding benannt [103]. Diese Abbildung wurde von P. Merkelbach zur Verfügung gestellt.

sorgt. Diese Verzerrung sorgt bei GeTe für das Auftreten von drei kurzen und drei langen Bindungsabständen und einer Brechung der Symmetrie. In der NaCl-Phase der GeSbTe-Legierungen sind diese Verzerrungen ebenfalls nachgewiesen [11]. Das Beispiel aus Abbildung 3.6 zeigt den perfekt symmetrischen Fall zur Verdeutlichung des resonanten Bindungscharakters von kristallinen Phasenwechselmaterialien. Eine Brechung der Symmetrie bedeutet, dass die verschiedenen Konfigurationen (wie in Abbildung 3.6 (1) oder (3)) nicht mehr äquivalent sind. Durch das Auftreten von Verzerrungen werden Resonanzbindungen geschwächt. In kristallinen Systemen führt die mittelreichweitige Ordnung zum Auftreten einer Mischung aus dem resonanten Bindungscharakter, einer Spezialform von kovalenten Bindungen, und gewöhnlichen stark lokalisierten kovalenten Bindungen.

Wegen der fehlenden mittelreichweitigen Ordnung gibt es keinen resonanten Bindungscharakter im Amorphen. Die Bindungen sind einem kovalenten Halbleiter ähnlich und folgen weitestgehend der 8-N Regel. Im Kristallinen kommt wegen der höheren mittelreichweitigen Ordnung ein neuer resonanter Anteil hinzu, der, wie dieser Abschnitt zeigt, für den großen optischen Kontrast von Phasenwechselmaterialien verantwortlich ist [80]. Diese Arbeit bildet die Grundlage für eine weitere Veröffentlichung, die Resonanzbindungen in der kristallinen Phase als eine der Schlüsseleigenschaften von guten Phasenwechselmaterialien identifiziert [105].

### 3.1.2 Resonanzbindung verschiedener Phasenwechsellegierungen

Nachdem am Beispiel von  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$  exemplarisch die optischen Spektren und die damit verbundenen optischen Eigenschaften für Phasenwechselmaterialien gezeigt und erklärt worden sind, folgt in diesem Abschnitt eine Diskussion der konkreten Werte für die Bandlücke und die optische dielektrische Funktion von verschiedenen Materialien in den verschiedenen Phasen. Neben den bereits in Abschnitt 3.1 untersuchten Materialien folgen die Ergebnisse einiger weiterer GeSbTe-Legierungen oder stöchiometrischer Variationen, zweier Selenide und die Ergebnisse von InSb, dessen Halbleitereigenschaften bekannt sind und welches wie  $\text{AgInTe}_2$  nicht als Phasenwechselmaterial gilt. Anschließend werden mögliche Fehlerquellen für die Bestimmung der konkreten Werte diskutiert.

#### 3.1.2.1 Messwerte für $\epsilon_\infty$ und $E_g$

Die Erklärung des großen optischen Kontrastes bei Phasenwechselmaterialien über das Auftreten von resonanten Bindungen in der kristallinen Phase führt zu einem neuen Blick auf Phasenwechselmaterialien. Der Erklärungsansatz für den Zusammenhang einer großen optischen dielektrischen Konstante und resonanten Bindungen in Phasenwechselmaterialien ergab sich aus folgender Literaturstudie. Lucovsky et al. hat anhand einer linearen Kette für den symmetrischen Fall gezeigt, wie verschiedene Bindungskonfigurationen bei nicht gesättigten Paarbindungen äquivalent sind [106]. Im Grunde ist es eine eindimensionale Darstellung von Abbildung 3.6. Littlewood et al. konnte zeigen, dass im Falle resonanter Bindungen eine hohe effektive Ladung und damit eine hohe elektronische Polarisaton im System vorliegt [107]. Er definiert die effektive Ladung wie folgt:

$$e_{ij} = V_0 \frac{\partial P_i}{\partial u_j} \quad (3.2)$$

$V_0$  ist dabei das Zellvolumen,  $P$  die durchschnittliche Polarisaton und  $u$  die Verschiebung der Untergitter. Bei Verzerrungen wird durch Verringerung der Symmetrie die Resonanzsituation aufgehoben und im System gibt es vorwiegend Elektronenpaarbindungen, was eine Absenkung der Polarisierbarkeit zur Folge hat. Diese Überlegungen führen zu einer Strukturkarte für binäre Materialien, genauer für Telluride, Selenide oder Sulfide. Die Tendenz zur ionischen Bildung ist auf der einen, und die Tendenz zur Bildung von Verzerrung ist auf der zweiten Achse dargestellt [108, 109].

Diese Idee einer Strukturkarte wurde von Lencer et al. von binären auf ternäre Systeme erweitert, um das resonante Bindungsverhalten und die damit verbundenen Strukturen von

**Tabelle 3.2:** Werte für  $\epsilon_\infty$  und  $E_g$ : Untersucht sind die optischen dielektrischen Konstanten  $\epsilon_\infty$  und Bandlücken  $E_g$  der beiden Phasen von Phasenwechselmaterialien

Material	Amorphe Phase		Kristalline Phase		
	$\epsilon_\infty$	$E_g$ [eV]	$T_{\text{Heiz}}$ [°C]	$\epsilon_\infty$	$E_g$ [eV]
InSb	22,4	0,51	250	15,1	0,54
AgInTe <sub>2</sub>	8,7	1,36	180	8,8	1,39
Sn <sub>1</sub> Sb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	11,2	1,40	300	15,3	0,79
SnSe <sub>2</sub>	6,5	1,77	270	9,5	0,70
Si <sub>1</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	13,4	0,93	250	18,6	0,63
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	16,6	0,76	170	36,2	0,39
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>1</sub> Te <sub>2</sub>	14,8	0,77	210	47,7	0,2
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	16,0	0,77	170	33,3	0,48
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub> Te <sub>4</sub>	14,5	0,80	185	29,8	0,61
Ge <sub>3</sub> Sb <sub>4</sub> Te <sub>8</sub>	15,6	0,79	190	43,4	0,24
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub>	18,2	0,74	180	34,5	0,44
Ge <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>6</sub>	12,1	0,83	180	36,0	0,55
Ge <sub>8</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>11</sub>	13,5	0,81	180	36,2	0,54
GeTe	13,2	0,78	250	33,2	0,55
Ge <sub>15</sub> Sb <sub>85</sub>	26,9	0,41			
Ag <sub>4</sub> In <sub>3</sub> Sb <sub>67</sub> Te <sub>26</sub>	19,6	0,64	190	52,8	0,18
Ge <sub>4</sub> In <sub>3</sub> Sb <sub>67</sub> Te <sub>26</sub>	23,6	0,55	190	46,8	0,29

kristallinen Phasenwechselmaterialien beschreiben zu können [105]. Er hat gezeigt, dass Materialien, die resonante Bindungen favorisieren, in einem ganz bestimmten Bereich dieser Karte auftauchen. Einmal muss die Symmetrie der Struktur ziemlich hoch und damit die Größe der Verzerrung klein genug sein. Des Weiteren darf die Tendenz zur Bildung einer ionischen Bindung des Materials nicht groß sein. Diese Karte beschreibt analog zu Littlewood die Bereiche der Telluride, Selenide und Sulfide. Die Komponenten werden in Kationen und Anionen aufgeteilt. Die Anionen, zum Beispiel Tellur, besetzen ein Untergitter. Die übrigen Komponenten der Stöchiometrien zusammen mit den intrinsischen Leerstellen bilden die Kationen. Die resultierende Strukturkarte zeigt, dass die bisher empirisch gefundenen Telluride, die als gute Phasenwechselmaterialien gelten, in einem bestimmten Bereich dieser Strukturkarte zu finden sind, und zwar dort, wo resonante Bindungen wichtig werden. Mit steigendem ionischen Beitrag und steigender Tendenz zur Hybridisierung schwindet das resonante Bindungsverhalten. Mit Hybridisierung ist das Formen von sp-Hybriden gemeint; es geht hier mit dem Auftreten von Verzerrungen einher. Auf diese Weise wurde erstmals mit Hilfe des Konzepts der resonanten Bindungen ein Kriterium bei Phasenwechsellegierungen gefunden, das eine Eingruppierung der bekannten Materialien und eine systematische Erforschung physikalischer Eigenschaften erlaubt. Im Folgenden wird versucht, im Hinblick auf dieses Konzept die Ergebnisse aus Tabelle 3.2 zu interpretieren.

Für die FT-IR-Spektren und die dielektrischen Funktionen der Materialien aus Tabelle 3.2 wird auf den Anhang verwiesen. In dieser Tabelle sind für alle untersuchten Materialien die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  und die Bandlücke  $E_g$  für die amorphe und eine kristalline Phase (mit angegebener Heiztemperatur) angegeben. Die Definitionen für diese Parameter befinden sich in Kapitel 2.3.3. Die Tabelle ist in vier Bereiche unterteilt. Zuerst werden mit InSb und AgInTe<sub>2</sub> zwei Halbleiter betrachtet, die sich durch sp<sup>3</sup>-hybridisierte kovalente Bindungen und damit eine tetraedrische Koordination auszeichnen. Der optische Kontrast dieser Materialien ist klein. Dieser ist hier definiert als der Quotient aus den optischen dielektrischen Konstanten  $\epsilon_\infty$  der amorphen und kristallinen Phase. Untypisch für Phasenwechselmaterialien ist, dass die optische dielektrische Konstante bei der Kristallisation von InSb abnimmt. XRR-Messungen zeigten eine ebenfalls untypische und zu diesem Ergebnis passende Dichteabnahme, der Gleichung 3.1 folgend. Damit ist gemeint, dass das Clausius Mosotti-Modell eine Abnahme der optischen dielektrischen Konstante bei einer Abnahme der Dichte voraussagt. Der Unterschied der Bandlücken  $E_g$  zwischen den beiden Phasen ist ebenfalls sehr klein. Diese Materialien gelten unter anderem wegen des geringen optischen Kontrasts nicht als gute Phasenwechselmaterialien, was zu dem Umstand passt, dass sowohl im Amorphen, als auch im Kristallinen stark hybridisierte kovalente Bindungen vorherrschen. Damit zeigen diese Materialien keine resonanten Bindungen.

Im zweiten Abschnitt der Tabelle werden zwei Selenide, SnSb<sub>2</sub>Se<sub>4</sub> und SnSe<sub>2</sub>, und ein spezielles Tellurid SiSb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> betrachtet. Die Materialien wurden bereits als gute Phasenwechselmaterialien gehandelt [110, 111]. Nach der Strukturkarte von Lencer sind die betrachteten

Selenide deutlich ionischer als die Telluride, was erwartungsgemäß eine größere Bandlücke  $E_g$  bedeutet. Ebenfalls ist zu erkennen, dass Silizium auf einem Untergitter bei Telluriden oder Seleniden eher zu  $sp^3$ -Hybridisierung führt, was zur Minderung der resonanten Bindungen führt. Damit ist die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  kleiner als die der GeSbTe-Legierungen, die im nächsten Absatz betrachtet werden. Die Größe der Bandlücke von  $\text{SiSb}_2\text{Te}_4$  ist wegen dem geringen ionischen Beitrag zur Bindung erwartungsgemäß niedrig. Die Größe der optischen dielektrischen Konstanten und der optische Kontrast dieser Materialien sind in der Größenordnung der Materialien im ersten Abschnitt der Tabelle und bestätigen damit die Erwartungen nach der Strukturkarte. Sowohl von der Strukturkarte, als auch von den optischen Daten ist zu erwarten, dass diese Materialien nicht zu den optimalen Phasenwechsellegierungen gezählt werden können. Trotzdem gibt es vor allem bei den Seleniden einen interessanten Unterschied zwischen der amorphen und der kristallinen Phase. Während sich die amorphe Phase als transparent im infraroten Spektralbereich darstellt und dies zu Bandlücken von  $E_g=1,4$  eV bei  $\text{SnSb}_2\text{Se}_4$ , bzw.  $E_g=1,77$  eV bei  $\text{SnSe}_2$  führt, gibt es im Kristallinen eine deutlich messbare Absorption im infraroten Spektralbereich, die nicht ausschließlich den freien Ladungsträgern zuzuordnen ist und zu Bandlücken von  $E_g \sim 0,75$  eV führt. Somit gibt es auf eine "andere" Art auch einen optischen Kontrast bei diesen Materialien. Bei typischen Phasenwechselmaterialien gibt es einen ausgeprägten Unterschied in der elektronischen Polarisierbarkeit zwischen der amorphen und der kristallinen Phase. Die optischen Eigenschaften als Materialeigenschaft sind sehr unterschiedlich und führen ab einer gewissen Schichtdicke unabhängig vom Substrat oder der Wellenlänge des Lichts zu einem großen optischen Kontrast. Bei den hier betrachteten Seleniden sind die optischen Eigenschaften zwischen den beiden Phasen nicht sehr unterschiedlich. Trotzdem gibt es einen Unterschied in der Transparenz für Energien im infraroten Spektralbereich, der ab einer gewissen Schichtdicke in einem Dünnsfilm zu einem Unterschied in der Reflexion führen kann. Bei sorgfältiger Wahl einer geeigneten Schichtdicke, eines geeigneten Substrats und einer geeigneten Wellenlänge ist somit auch mit diesen Materialien als Dünnsfilm ein großer optischer Kontrast für eine Anwendung erreichbar.

Die dritte Kategorie der Tabelle bilden die untersuchten GeSbTe-Legierungen in der verzerrten NaCl-Phase. Der optische Kontrast dieser Materialien ist sehr groß. Die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  ist für die kristallinen Materialien mindestens doppelt so groß wie für die amorphen Materialien. Während sich die Werte für die amorphen Legierungen zwischen 12,1-18,2 kaum unterscheiden, rangieren die Werte für die kristallinen Materialien zwischen 29,8-47,7. Noch ausgeprägter ist die Ähnlichkeit der Bandlücken im Amorphem mit  $E_g=0,74$ - $0,83$  eV. Die kristallinen Materialien besitzen Bandlücken von  $E_g=0,2$ - $0,61$  eV. Es liegt offenbar bei allen Legierungen im Kristallinen ein ausgeprägtes resonantes Bindungsverhalten vor, das je nach Material unterschiedliche Stärke für die Bindung besitzt. Dieses Verhalten wird von der Strukturkarte bestätigt, da sich alle Legierungen im Wesentlichen in einem Bereich mit moderater Verzerrung und kleinem ionischen Beitrag befinden. In Kapitel 3.3 und 3.4 werden für verschiedene Materialien noch einige Beispiele für optische Ei-

enschaften der hexagonalen Phase folgen. Hier erfährt die optische dielektrische Konstante sogar noch eine leichte Steigerung. Die optischen Eigenschaften einiger Materialien wurden im Rahmen anderer Messreihen unter anderen Randbedingungen (Substrat, Schichtdicke, etc.) untersucht. Diese Ergebnisse werden in den nächsten Abschnitten präsentiert. Dabei ist eine gute Reproduzierbarkeit der Daten aus Tabelle 3.2 gegeben. Einzig die Anpassung an die Spektren der kristallinen GeTe-Filme war nicht gänzlich zufriedenstellend. Damit ist auch der mit 0,55 eV etwas zu niedrige Tabellenwert für die Bandlücke zu erklären. Bei kristallinen GeTe-Dünnschichten auf Aluminium-Substraten wurde üblicherweise eine Bandlücke von etwa 0,73 eV gemessen. Mögliche Ursachen für diese Abweichungen werden später in Abschnitt 3.1.2.2 und 3.2.3 diskutiert.

Zuletzt werden die Ergebnisse von  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  und  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  vorgestellt, zwei Beispiele für dotierte  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ -Legierungen. Die Werte für  $\epsilon_\infty$  und  $E_g$  sind nach dem gleichen Formalismus ermittelt worden. Hier gibt es allerdings die große Schwierigkeit, dass in den optischen Eigenschaften (siehe Abbildung 0.14 und 0.15) der Drude-Term sehr groß ist und mit den Interbandübergängen energetisch sehr stark überlappt. Dies hat zur Folge, dass es einen großen Fehler bei der Charakterisierung der Interbandübergänge und damit der optischen Parameter  $\epsilon_\infty$  und  $E_g$  gibt. Deshalb sind auch die Werte der Tabelle mit einem großen Fehler behaftet. Trotzdem wird klar, dass sich bei diesen Materialien ein sehr großer optischer Kontrast mit sehr hohen Werten für  $\epsilon_\infty$  im Kristallinen ergibt. Aus diesem Grund ist das Auftreten von resonanten Bindungen in der kristallinen Phase für diese Materialklasse unumstritten.

### 3.1.2.2 Fehlerquellen für die Bestimmung von $\epsilon_\infty$ und $E_g$

Die saubere Trennung des Drude-Terms und der Interbandübergänge bietet nur eine von mehreren Fehlerquellen für die Bestimmung der optischen Konstanten. Diese Trennung ist für die meisten kristallinen Phasenwechselmaterialien problemlos mit hoher Genauigkeit möglich. Neben Messfehlern der verwendeten Messgeräte können zusätzlich eine Ungenauigkeit der Schichtdicke oder eine Unzulänglichkeit der verwendeten Modelle für die dielektrische Funktion für einen Fehler sorgen. Der Fehler hat üblicherweise eine Größenordnung von circa  $\pm 1$  für  $\epsilon_\infty$  und circa  $\pm 0,01$  eV für  $E_g$ . Für die meisten Materialien wurde Gold als Reflektor unter der PC-Schicht verwendet. Mittlerweile ist bekannt, dass es für verschiedene Materialien beim Heizen zur Diffusion und auch zur Reaktion mit dem darunter befindlichen Gold kommt. Dieser Effekt und die Auswirkung auf die optischen Eigenschaften werden in Abschnitt 3.2.3 behandelt. Zusätzlich zeigen manche Materialien Phasenseparation, was den Sinn der Angabe der optischen Eigenschaften für die Stöchiometrie in Frage stellen könnte. Für kristallines  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$  konnte beispielsweise eine zweite kubische Phase mit größerer Gitterkonstante nachgewiesen werden [112]. Ob allerdings die Phasenseparation

diese Legierung als Phasenwechselmaterial für die Verwendung in Datenspeichern disqualifiziert, ist unklar, da dort die Phasenumwandlung auf viel schnelleren Zeitskalen abläuft. Deshalb wurden die optischen Daten auch solcher Legierungen in Tabelle 3.2 mit aufgenommen.

Die oben aufgeführten Gründe führen zu einer Unsicherheit bezüglich des auftretenden Fehlers, da unklar ist, inwiefern sich im Einzelfall diese Aspekte auf die optischen Eigenschaften auswirken. Auf die Angabe von Fehlern wurde in Tabelle 3.2 jedoch hauptsächlich aus folgendem Grund verzichtet. Die vermessene kristalline Phase ist kein eindeutiger Zustand. In Tabelle 3.2 wurde bei jedem Messwert einer kristallinen Phase die jeweilige Heiztemperatur  $T_{\text{Heiz}}$  angegeben, die sich meist  $20\text{ °C}$  oberhalb der Kristallisationstemperatur befindet. Die optischen Eigenschaften der kristallinen Phase vieler Phasenwechselmaterialien sind sensibel bezüglich dieser Heiztemperaturen, was die Reproduzierbarkeit der genauen optischen Eigenschaften einer kristallinen Phase erschwert. Genau genommen existiert keine Eindeutigkeit physikalischer Eigenschaften in der kristallinen Phase bei den meisten Materialien. Die physikalischen Eigenschaften sind abhängig von den jeweils eingestellten Heizparametern, in erster Linie der Heiztemperatur. Die Diskussion dieser Temperaturabhängigkeit und ihrer Ursache folgt in Abschnitt 3.3.

## 3.2 Spektroskopie der freien Ladungsträger

Dieser Abschnitt widmet sich den freien Ladungsträgern von verschiedenen Materialien, sofern sie mit Hilfe optischer Spektroskopie detektierbar sind (siehe 2.3.2.2). Falls ein Drude-Term für den Verlauf der dielektrischen Funktion benötigt wird, können Rückschlüsse auf Transportparameter geschlossen werden. In diesem Fall ist die Angabe der spezifischen Leitfähigkeit  $\sigma$  möglich. Falls eine Entkopplung der beiden Drude-Parameter  $\omega_p$  und  $\gamma$  möglich ist, können Rückschlüsse auf die Ladungsträgerkonzentration  $n/m^*$ , sowie die Stoßzeit  $\tau \cdot m^*$  der freien Ladungsträger gezogen werden. Falls nicht, so ist trotzdem die Angabe einer unteren Schranke für  $n/m^*$  und einer oberen Schranke für  $\tau \cdot m^*$  möglich.

Zunächst wird das Ergebnis der Drude-Analyse der Materialien aus Abschnitt 3.1.2 diskutiert. Die Ergebnisse dieser Messungen werden im nächsten Abschnitt mit Messungen an reinen Metallen verglichen, die auch für die korrekte Beschreibung der verwendeten Reflektoren benötigt werden. Die Ladungsträgerkonzentrationen von Metallen sind nur um zwei bis drei Größenordnungen größer als die von kristallinen Phasenwechselmaterialien. Sie eignen sich daher für einen Vergleich der Transportparameter. Die PC-Materialien werden durch kontrolliertes Heizen in die kristalline Phase gebracht. Dabei kann es zu Diffusi-

onsprozessen des Reflektors mit dem Phasenwechselmaterial kommen. Diesem Aspekt wird der letzte Abschnitt gewidmet.

### 3.2.1 Drude-Analyse in kristallinen Phasenwechselmaterialien

In Tabelle 3.3 sind elektrische Transportparameter von kristallinen Phasenwechselmaterialien aufgelistet, sortiert nach der Leitfähigkeit  $\sigma$ , die aufgrund der optischen Eigenschaften ermittelt wurde. Mit Hilfe des Kriteriums aus Gleichung 2.36 wurde getestet, ob eine Entkopplung der Drude-Parameter möglich ist. Es ist davon auszugehen, dass bei einem Testwert von  $\xi < 1$  diese Entkopplung nicht möglich ist. Dann können nur noch Schranken für die Transportparameter angegeben werden. Diese Schranken wurden mit Hilfe des Kriteriums aus Gleichung 2.37 bestimmt.

Für kristallines  $\text{AgInTe}_2$ ,  $\text{Sn}_1\text{Sb}_2\text{Se}_4$  und  $\text{Si}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  wurde zur Ermittlung der optischen Eigenschaften (Abbildung 3.2, 0.2 und 0.4) kein Drude-Term benötigt. Deshalb ist davon auszugehen, dass bei diesen optischen Daten nach Abschnitt 2.3.2.2 eine Leitfähigkeit von  $\sigma \ll 1$  S/cm zu erwarten ist. Elektrische Messungen haben dies bestätigt [113]. Bei amorphem InSb ist es nicht völlig klar, ob ein Drude-Term für die Beschreibung des FT-IR-Spektrums benötigt wird. Die Auswertung ergibt für die Leitfähigkeit  $\sigma = 7$  S/cm. Somit sind die Auswirkungen des Drude-Terms auf das Spektrum marginal und aus diesem Grund wurde auf eine weitere quantitative Auswertung der Drude-Parameter verzichtet.

Kristallines InSb tritt in der Zinkblende-Struktur auf und besitzt eine Bandlücke von  $E_g = 0,54$  eV. Grundsätzlich zeigen die Transportparameter von InSb eine starke Abhängigkeit von Randbedingungen wie Temperatur oder Dotierung [114]. Bei Dotierungen von  $n = 6 \cdot 10^{16}$ - $2 \cdot 10^{17}$   $\text{cm}^{-3}$  wurden Leitfähigkeiten von  $\sigma = 20 - 60$  S/cm gemessen. Der optisch ermittelte Wert für die Leitfähigkeit  $\sigma = 31$  S/cm passt gut zu diesem Literaturwert. Ebenfalls gut passen Werte für die Mobilität und die Ladungsträgerkonzentration. Es gibt einen Wert für die Mobilität bei Raumtemperatur von InSb von  $\mu = 800$   $\text{cm}^2/\text{Vs}$  [115], was bei einer effektiven Masse von  $0,01 < m^* < 0,05$  (bei Ladungsträgerkonzentrationen  $10^{14}$   $\text{cm}^{-3} < n < 10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$ ) [116] gut zu den mit optischer Spektroskopie ermittelten Transportdaten für InSb passt (siehe Tabelle 3.3). Eine Abschätzung der Leitfähigkeit bei Raumtemperatur aus elektrischen Messungen ergibt 1-3 S/cm [113]. Dieser Vergleich zeigt, dass die Ermittlung von elektrischen Transportparametern mit Hilfe optischer Spektroskopie funktioniert, im Hinblick darauf, dass man sich bei dieser Größenordnung für die Leitfähigkeiten nach Kapitel 2.3.2.2 bereits an der unteren Grenze für die Detektierbarkeit mit optischer Spektroskopie befindet. Zusätzlich bieten die Ergebnisse des Materials InSb eine gute Möglichkeit, die Transporteigenschaften eines Phasenwechselmaterials mit denen eines Nicht-Phasenwechselmaterials zu vergleichen.

Die optischen Eigenschaften (bzw. der optische Kontrast) von SnSe<sub>2</sub> weisen darauf hin, dass diese Legierung sich nicht für optische Datenspeicher eignet. Allerdings wurde von Chung et al. gezeigt, dass sie für elektrische Datenspeicher vielversprechend sein könnte [110]. Ein SnSe<sub>2</sub>-Dünnsfilm zeigte eine Leitfähigkeit von  $\sigma = 45$  S/cm. Der SnSe<sub>2</sub>-Film aus Tabelle 3.3 besitzt eine um einen Faktor vier höhere Leitfähigkeit mit  $\sigma = 141$  S/cm. Dies könnte an der unterschiedlichen Depositionstechnik liegen. Der Film dieser Dissertation wurde mit Hilfe der Sputter-Depositionstechnik (Abschnitt 2.4.5.1) erstellt, der Film aus oben genannter Veröffentlichung durch thermische Evaporation. Die Reproduzierbarkeit der spezifischen Raumtemperatur-Leitfähigkeit wurde bisher bei SnSe<sub>2</sub> nicht untersucht, weshalb offen bleibt, ob die Abweichung vielleicht auf Grund eines Messfehlers oder unterschiedlicher Messmethoden existieren. Sie können auftreten, da beispielsweise Korngrenzen für optische Methoden nicht sehr wichtig sind.

Die GeSbTe-Legierungen in der NaCl-Phase nehmen den größten Teil der Tabelle ein. Sie sind nach der Größe der Leitfähigkeit  $\sigma$  sortiert. Bedauerlicherweise ist eine Entkopplung der Drude-Parameter für diese Materialfamilie nicht möglich, weshalb für die Stoßzeit  $\tau$ , die Ladungsträgerkonzentration  $n/m^*$  und die Mobilität  $\mu \cdot m^*$  nur Schranken angegeben werden. Trotzdem sind über diese Schranken einige Aussagen möglich. GeSbTe-Legierungen besitzen im Durchschnitt kleinere Drude-Stoßzeiten als 1,6 fs. Das sind kleinere Stoßzeiten als die von Metallen ( $10^{-15}$ - $10^{-14}$  s) [24] und deutlich kleinere Stoßzeiten als die von gewöhnlichen Halbleitern ( $>10^{-13}$  s) [117]. Um die angegebenen Leitfähigkeiten zu erreichen, müssen Ladungsträgerkonzentrationen von  $n=1\text{-}30 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> vorhanden sein. Unter der Annahme, dass die ohnehin schon kleinen Stoßzeiten der GeSbTe-Legierungen nicht deutlich kleiner sind als 1 fs und untereinander in der gleichen Größenordnung liegen, spiegelt sich der Wert für die Leitfähigkeit in der Schranke für die Ladungsträgerkonzentration  $n/m^*$  wieder. Man könnte sich aber theoretisch auch vorstellen, dass alle GeSbTe-Dünnsfilme Ladungsträgerkonzentrationen in der Größenordnung von  $10^{22}$  cm<sup>-3</sup> besitzen und sich die Leitfähigkeiten durch unterschiedliche Stoßzeiten, die teilweise sehr kleine Werte annehmen müssten, erklären lassen. Das kristalline GeTe, das in der rhomboedrischen Phase vorliegt, konnte mit einer hohen Leitfähigkeit von  $\sigma=1586$  S/cm und einer Stoßzeit von  $\tau=2,6$  fs vollständig charakterisiert werden. Diese Werte passen gut zu den Literaturwerten für GeTe. Für  $\alpha$ -GeTe wurde an Einkristallen eine Leitfähigkeit von  $\sigma=5000$  S/cm ermittelt [118]. Die Ladungsträgerkonzentration  $n$  in GeTe-Dünnsfilmen variiert zwischen  $3 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup>- $13 \cdot 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> abhängig von der genauen Stöchiometrie [119] und es ergibt sich eine Stoßzeit bei Raumtemperatur von  $\tau=9$  fs [68]. Insgesamt passen die Schranken unter der ersten Annahme, dass die wahren Werte für die Transportgrößen nicht weit von den Schranken entfernt liegen, gut zu den ermittelten Transportwerten für GeSbTe-Legierungen in der stabilen hexagonalen Phase, die aus der Schmelze gezogen worden sind [28]. Die Werte für die Leitfähigkeit passen ebenfalls gut zu elektrisch bestimmten Leitfähigkeiten. Allerdings wurden hierzu die Messungen mit elektrischen Messungen an Filmen verglichen, die aus einer anderen Sputterserie stammen, aber immerhin ähnliche Heiztemperaturen er-

fahren haben. Dass die Größenordnung im Großen und Ganzen übereinstimmt, ist bereits ein Hinweis darauf, dass die Leitfähigkeit eines Phasenwechselmaterials nicht primär durch Korngrenzen beeinflusst wird, denn diese sind weitestgehend irrelevant bei optischen Messungen. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 3.3.1 weiter ausgeführt.

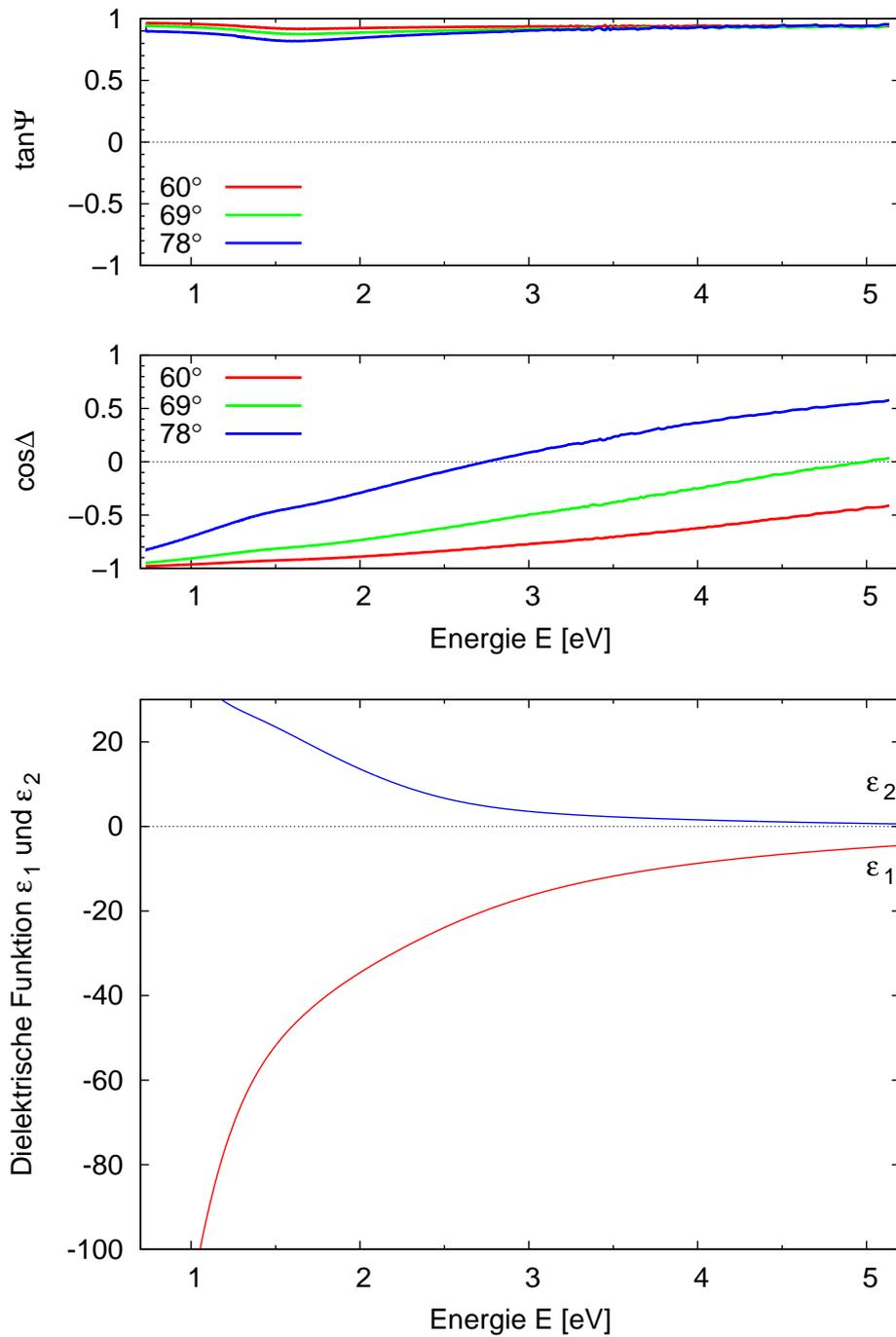
Die beiden Materialien aus der Familie der dotierten  $\text{Sb}_2\text{Te}$ -Legierungen ( $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  und  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ ) stellten sich mit Schichtdicken  $d > 0,5 \mu\text{m}$  auf Grund eines großen Drude-Terms als optisch intransparent dar. Es gibt also keine Schichtdickenszillationen im Spektrum (siehe Anhang Abbildung 0.14 und 0.15). Die Drude-Parameter konnten ebenfalls nicht entkoppelt werden und die ermittelten Leitfähigkeiten passen gut zu den elektrischen Messungen von M. Woda. Die Schranken sind denen der  $\text{GeSbTe}$ -Legierungen sehr ähnlich und deuten darauf hin, dass die Ladungsträgerkonzentration in  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  höher ist als die Ladungsträgerkonzentration in  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ .

Ein Vergleich der Phasenwechselmedien mit  $\text{InSb}$ ,  $\text{SnSe}_2$  oder anderen typischen Halbleitern zeigt, dass es charakteristisch für Phasenwechselmedien ist, dass die Stoßzeiten und damit die Mobilitäten deutlich geringer sind. Außerdem sind die Werte für die Ladungsträgerkonzentration sehr hoch und ist ein Hinweis darauf, dass Phasenwechselmedien metallischen Charakter besitzen. Kristalline Phasenwechselmedien stellen sich als degenerierte Halbleiter dar. Dieser Aspekt wird in Abschnitt 3.3.1 und 3.4.3.3 weiter untermauert.

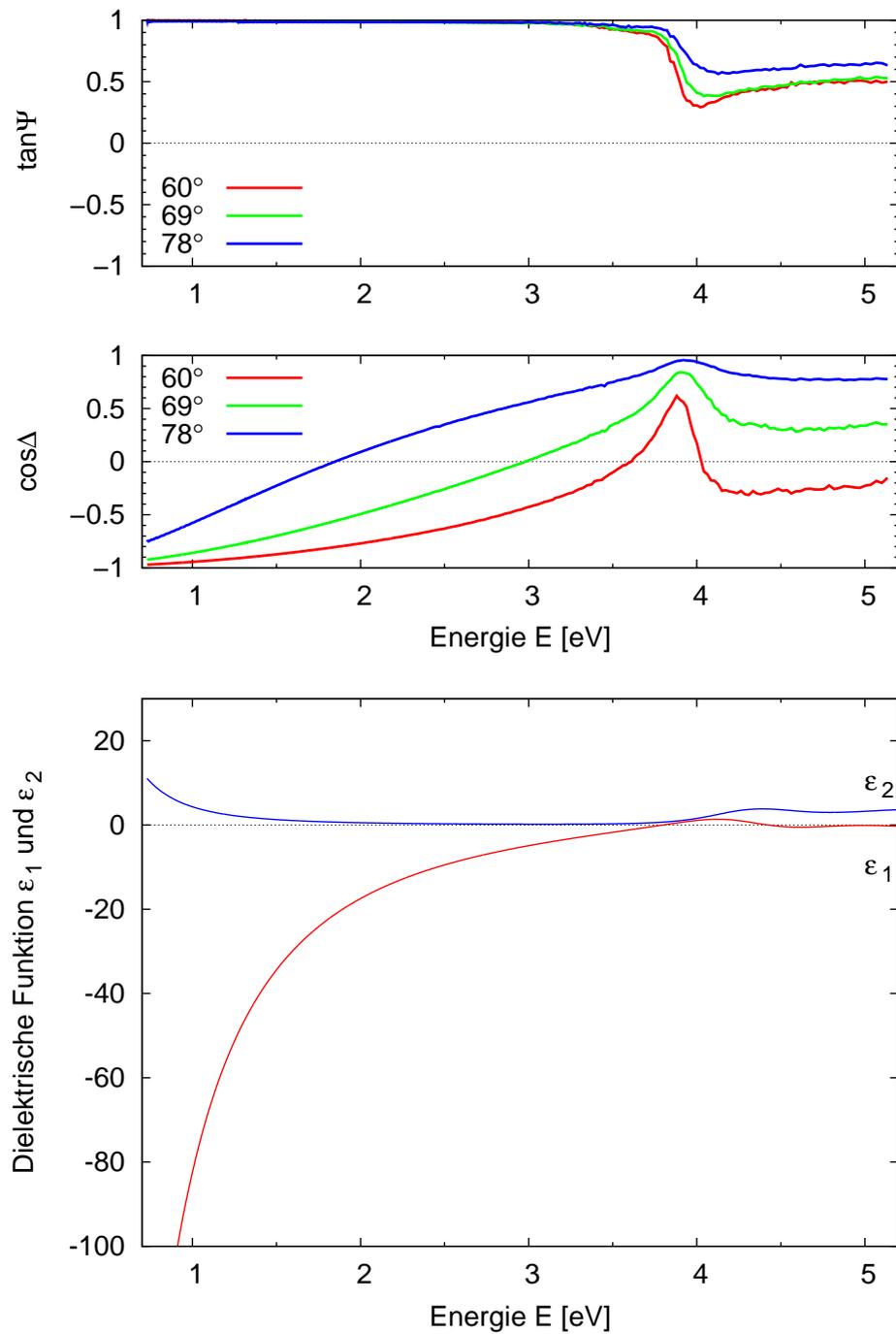
### 3.2.2 Typische Metalle und Antimon

Die Leitfähigkeiten in Zusammenhang mit den außerordentlich niedrigen Streuzeiten von Phasenwechselmedien führen zu einer ziemlich hohen unteren Schranke für die Ladungsträgerkonzentration. Mit  $n > 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  besitzen Phasenwechselmaterialien beinahe metallische Ladungsträgerkonzentrationen (siehe Kapitel 1.3). Für einen Vergleich der optischen Eigenschaften von Phasenwechsellegierungen und Metallen wurden metallische Dünnschichten untersucht. Die Ergebnisse werden mit elektrischen Messungen, sowie Literaturwerten verglichen. Des Weiteren benötigt man eine gute Beschreibung der optischen Eigenschaften der Reflektoren für die Untersuchung der optischen Eigenschaften der untersuchten Phasenwechselmaterialien (siehe Abschnitt 3.1.1 und 3.2.1).

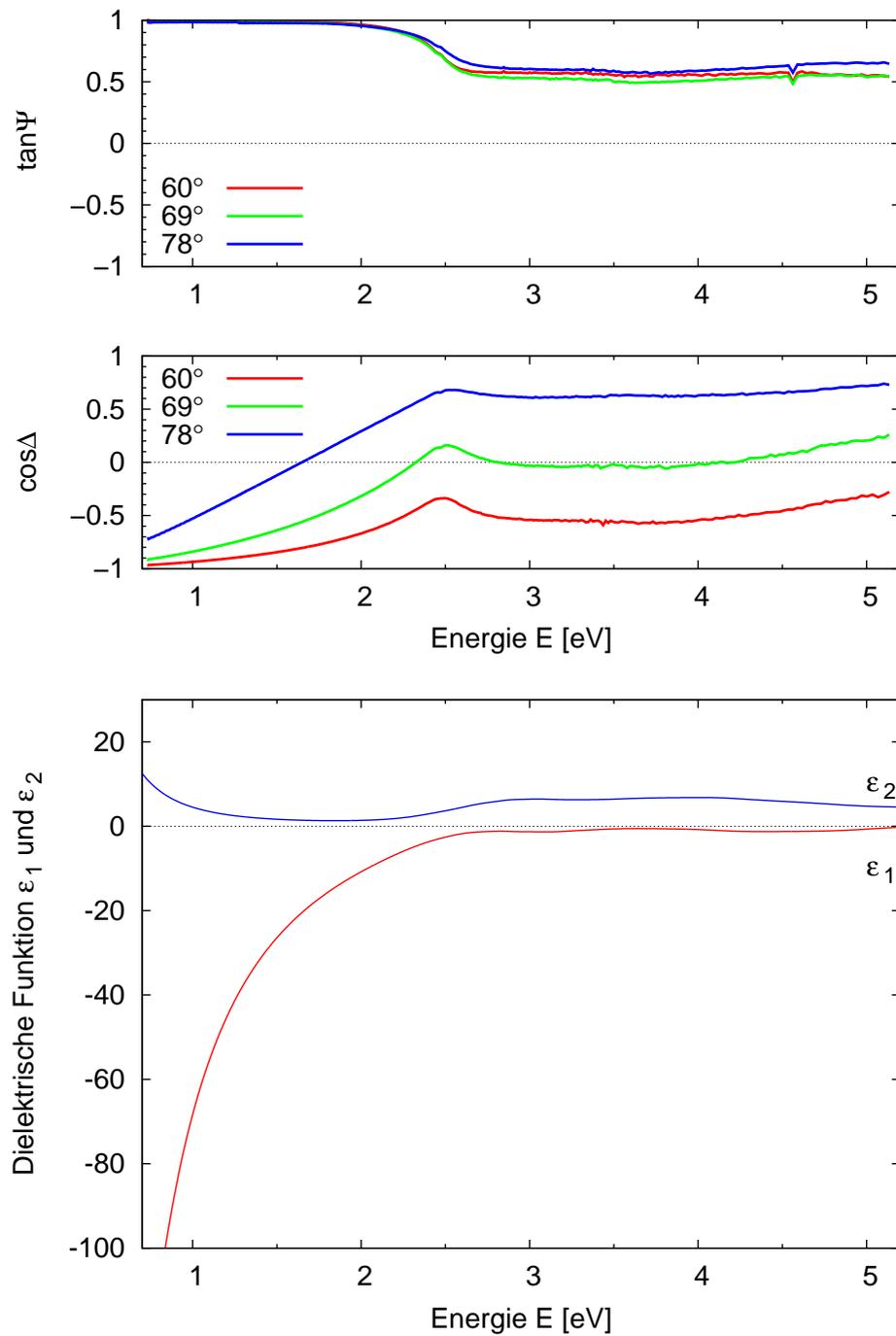
Aufgrund der hohen Leitfähigkeiten besitzen klassische Metalle eine Reflexion nahe eins im infraroten Spektralbereich. Typische Plasmaplasmakanten  $\omega_{\text{PK}}$  von Metalle liegen im ultravioletten Spektralbereich [27]. Deshalb wurden drei typische Metalle, die von C. Classen und M. Woda hergestellt und elektrisch charakterisiert worden sind, mit Hilfe optischer Ellipsometrie (Kapitel 2.4.1) für diese Dissertation untersucht. Abbildung 3.7-3.9 zeigt die Messgrößen



**Abbildung 3.7:** Ellipsometriespektren (oben) und optische Eigenschaften (unten) von Aluminium (0,2  $\mu\text{m}$  Al-Dünnschicht auf einem Glassubstrat).



**Abbildung 3.8:** Ellipsometriespektren (oben) und optische Eigenschaften (unten) von Silber (0,2  $\mu\text{m}$  Ag-Dünnschicht auf einem Glassubstrat). Die Spektren wurden von C. Classen zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 3.9:** Ellipsometriespektren (oben) und optische Eigenschaften (unten) von Gold ( $0,2 \mu\text{m}$  Au-Dünnschicht auf einem Glassubstrat). Die dielektrische Funktion wurde der Datenbank des Analyseprogramms Scouts entnommen [97].

**Tabelle 3.3:** Leitfähigkeit (mittels van der Pauw-Methode:  $\sigma_{\text{vdP}}$  und mittels optischer Analyse:  $\sigma$ ), Drude-Stoßzeit  $\tau$ , Ladungsträgerkonzentration  $n/m^*$  und Mobilität  $\mu \cdot m^*$  für die kristallinen Materialien aus Abschnitt 3.1.2.1

	$\sigma_{\text{vdP}}$ [S/cm]	$\sigma$ [S/cm]	$\tau$ [fs]	$\frac{n}{m^*}$ [ $10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	$\mu \cdot m^*$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
InSb (kristallin)	1-3 [113]	31	9,7	0,1	17,1
SnSe <sub>2</sub>	45 [110]	141	4,5	1,1	7,8
Ge <sub>3</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>6</sub>	25 [26]	40	<0,9	>1,6	<1,6
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub>	12 [120]	86	<1,5	>2,0	<2,7
Ge <sub>3</sub> Sb <sub>4</sub> Te <sub>8</sub>	-	88	<3,6	>1,0	<6,3
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>4</sub> Te <sub>7</sub>	19 [26]	98	<2,1	>2,0	<3,7
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	2 (Tab. 3.5)	114	<1,2	>3,5	<2,2
Ge <sub>8</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>11</sub>	138 [26]	136	<0,9	>5,9	<1,6
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>1</sub> Te <sub>2</sub>	-	372	<1,8	>7,7	<3,1
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>1</sub> Te <sub>4</sub>	-	518	<0,7	>29,7	<1,2
GeTe	1930 (Tab. 3.5)	1586	2,6	21,4	4,6
Ag <sub>4</sub> In <sub>3</sub> Sb <sub>67</sub> Te <sub>26</sub>	1000 [26]	1542	$\leq 0,8$	$\geq 68,1$	$\leq 1,4$
Ge <sub>4</sub> In <sub>3</sub> Sb <sub>67</sub> Te <sub>26</sub>	2500 [26]	3779	$\leq 1,2$	$\geq 120,8$	$\leq 2,0$

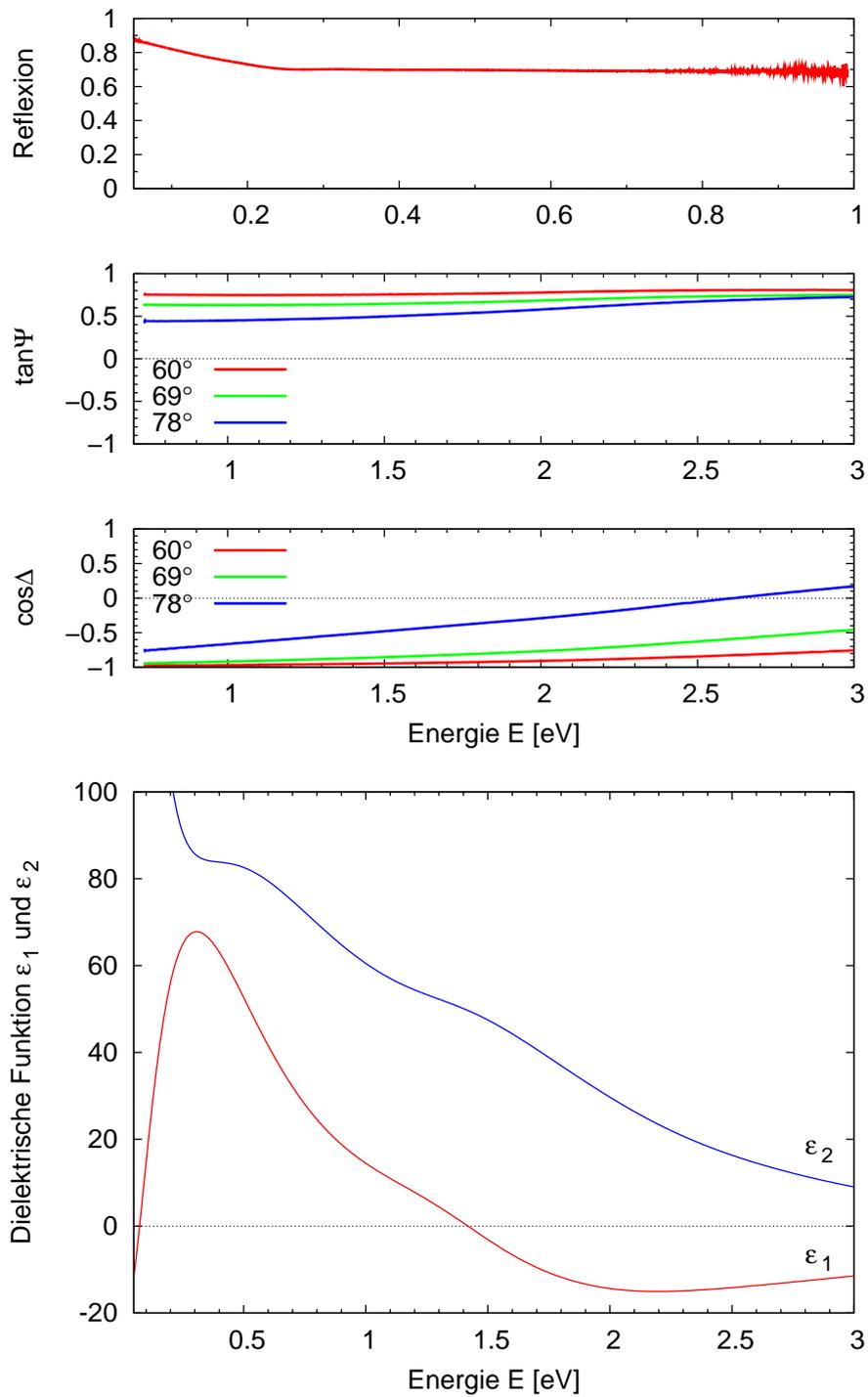
der Ellipsometrie bei drei verschiedenen Winkeln, sowie die zu diesen Spektren passende dielektrische Funktion  $\epsilon_r(\omega)$  von Aluminium, Silber und Gold.

Die Terme der dielektrischen Funktionen für Aluminium und Silber bestehen aus einem dielektrischen Hintergrund  $\epsilon_{\text{const}}$ , einem Drude-Term und zwei gaußförmigen Kim-Oszillatoren. Es wurde demnach eine Form nach Gleichung 2.27 gewählt und ein Drude-Term zur Beschreibung der freien Ladungsträgern im System hinzugefügt. Durch Anpassung der Ellipsometerspektren konnten die dielektrischen Funktionen mit hoher Qualität durch die gewählte Form bestimmt werden. Die dielektrische Funktion von Gold aus Abbildung 3.9 ist der Datenbank des Analyseprogramms Scout entnommen [97]. Diese Funktion beschreibt vor allem bis 3 eV die angegebenen Ellipsometerspektren mit hoher Qualität. Deshalb wurde diese dielektrische Funktion verwendet, um den Reflektor Gold für die Analyse der Phasenwechselmedien zu beschreiben. Die Anpassung ist für Energien >3 eV nicht optimal. Die in der Dissertation untersuchten Materialien sind aber für größere Energien auch schon für sehr dünne Schichten optisch intransparent, weshalb der Verlauf der dielektrischen Funktion des Substrats für Energien >3 eV uninteressant für die Ermittlung der optischen Eigenschaften eines Dünnsfilms ist.

Diese Metalle zeigen im optischen Spektralbereich charakteristische Merkmale in den Ellipsometerspektren, weshalb sich ein Vergleich dieser Spektren mit den eher monotonen Ellipsometerspektren für kristalline Phasenwechsellegierungen (am Beispiel von  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$  in Abbildung 3.4) lohnt. Während die Spektren der Phasenwechselmedien für  $\tan\Psi$  eine Winkelabhängigkeit im Bereich von 0,7-2 eV zeigen, ist diese Größe bei den Metallen auf Grund der hohen Reflektivität nahe eins.  $\cos\Delta$  zeigt für alle Materialien in diesem Bereich einen monotonen Anstieg. Während sich dieser monotone Anstieg von  $\cos\Delta$  über den kompletten Spektralbereich des Ellipsometers (0,7-5,2 eV) fortsetzt, tauchen zumindest für Gold und Silber spezifische Merkmale auf. Für Aluminium ähnelt der Verlauf von  $\cos\Delta$  dem der Phasenwechsellegierungen.

Der Grund für das Auftreten dieser Merkmale ist die energetische Position der Plasmakante  $\omega_{\text{PK}}$ . Wie in Abbildung 3.8 und 3.9 zu erkennen ist, besitzt die dielektrische Funktion verschiedene Werte von  $\varepsilon_1$  nahe Null. Bei Silber ist es bei einer Energie von  $\sim 3,8$  eV, bei Gold  $\sim 2,7$  eV. Wenn man beachtet, dass in Metallen neben der Anregung von freien Ladungsträgern auch Interbandübergänge möglich sind, so erklärt sich der etwas komplexe Verlauf von  $\varepsilon_1$  und  $\varepsilon_2$  oberhalb dieser Energien. Bei Aluminium ist  $\varepsilon_1$  im gemessenen spektralen Bereich negativ, was bedeutet, dass entweder die Plasmakante, und damit die Ladungsträgerkonzentration von Aluminium größer sein muss als bei Silber oder Gold, oder dass das Plasmon in Aluminium nicht so stark durch Interband-Anregungen abgeschirmt wird wie in Silber oder Gold. Wie Tabelle 3.4 bestätigt, gibt die Literatur ebenfalls wieder, dass die Ladungsträgerkonzentration von Aluminium größer ist als die von Silber oder Gold. Der Unterschied zwischen den Ellipsometerspektren der Metalle und den der Phasenwechsellegierungen besteht darin, dass die optischen Eigenschaften im optischen und ultravioletten Spektralbereich bei Metallen hauptsächlich von den freien Ladungsträgern und bei Phasenwechselmedien von den Interbandübergängen bestimmt sind.

Kristallines Antimon (Abbildung 3.10) hingegen zeigt trotz seines bekannten metallischen Charakters Werte für  $\tan\Psi$  und  $\cos\Delta$ , die denen von Phasenwechselmedien sehr ähnlich sind. Dies führt zu einer dielektrischen Funktion, die abgesehen von einem deutlich stärkeren Drude-Term, ähnlich der für  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$  aus Abbildung 3.3 ist. In beiden Fällen gibt es einen Tauc-Lorentz-Oszillator mit ähnlicher Größe, im Falle von Sb ist die Überlagerung mit dem Drude-Term allerdings so stark, dass man den Oszillator in der Abbildung kaum erkennt, und damit den Fehler für  $\varepsilon_\infty$  deutlich erhöht. Im Bereich von 1-4 eV wurde bereits 1972 eine dielektrische Funktion von polykristallinem Antimon mit ähnlichem Verlauf bestimmt [121]. Mit Hilfe der Informationen aus dem infraroten Spektralbereich können nun auch quantitative Informationen über elektrische Transportdaten mittels optischer Spektroskopie gewonnen werden. Ein Vergleich der metallischen Spektren, den Spektren für Sb und den Spektren der Phasenwechsellegierungen, insbesondere der Winkelabhängigkeit von  $\tan\Psi$  für kleine Energien (0,7-1,0 eV) zeigt, dass die optischen Eigenschaften von Anti-



**Abbildung 3.10:** FT-IR-Reflexionsspektren (oben), Ellipsometriespektren (Mitte) und optische Eigenschaften (unten) von Antimon (etwa 0,6  $\mu\text{m}$  Sb-Dünnsfilm auf einem Glassubstrat). Das FT-IR Spektrum wurde von K. Shportko zur Verfügung gestellt.

**Tabelle 3.4:** Messdaten (Ellipsometrie) und Literaturwerte für die Leitfähigkeit  $\sigma$ , die Drude-Stoßzeit  $\tau$ , die Ladungsträgerkonzentration  $\frac{n}{m^*}$  und die Mobilität  $\mu \cdot m^*$  für drei Metalle und Antimon

	$\sigma$ [S/cm]	$\tau$ [fs]	$\frac{n}{m^*}$ [ $10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	$\mu \cdot m^*$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
Aluminium (T=300 K)	75629	2,8	974	4,8
Bulk (T=273 K) [24]	408163	8	1810	14,1
Silber (T=300 K)	232954	13,2	628	23,2
Bulk (T=273 K) [24]	662252	40	586	70,3
Gold (T=300 K)	179212	11,8	542	20,7
Bulk (T=273 K) [24]	490196	30	590	52,8
Antimon	3709	3,9	33,8	6,8

mon auf den metallischen Charakter hindeuten. Dies ist ein Hinweis, wie ähnlich die optischen Eigenschaften von Metallen und Phasenwechselmaterialien sind.

Die Auswertung des Drude-Terms der Metalle und des Antimons ergibt die in Tabelle 3.4 aufgeführten Transportparameter. Die Ergebnisse der Dünnfilm-Messungen werden mit Bulk-Werten bei T=273 K verglichen. Die effektive Masse  $m^*$  der freien Ladungsträger in Metallen entspricht der Elektronenmasse [24]. Die Größenordnung der ermittelten elektrischen Transportparameter passt gut zu den Literaturwerten, wobei die Abweichung einerseits mit einem gewissen Fehler bei der Messung und der Anpassung, und andererseits mit den etwas schlechteren Verhältnissen in polykristallinen Dünnfilmen in Bezug auf den elektrischen Transport zusammenhängt. Außerdem sind die Dünnfilme bei Raumtemperatur (T=295 K), statt bei T=273 K vermessen worden, was wiederum zu einer leichten Verschlechterung des elektrischen Transports führt. Trotz dieser Einschränkung bringt der Vergleich einige Erkenntnisse. Es gibt die gleichen Trends zwischen den Metallen bei den gemessenen Werten im Vergleich zu den Literaturwerten. Das gilt besonders für die Reihenfolge der Leitfähigkeiten und der Stoßzeiten (und damit auch für die Mobilitäten) unter den Materialien. Bei den Stoßzeiten gibt es einen Faktor Drei als Abweichung. Die Ladungsträgerkonzentrationen werden für Gold und Silber gut getroffen, bei Aluminium gibt es eine Abweichung von einem Faktor Zwei. Transporteigenschaften können also mit optischen Mitteln im Falle einer möglichen Entkopplung der Drude-Parameter beschrieben werden.

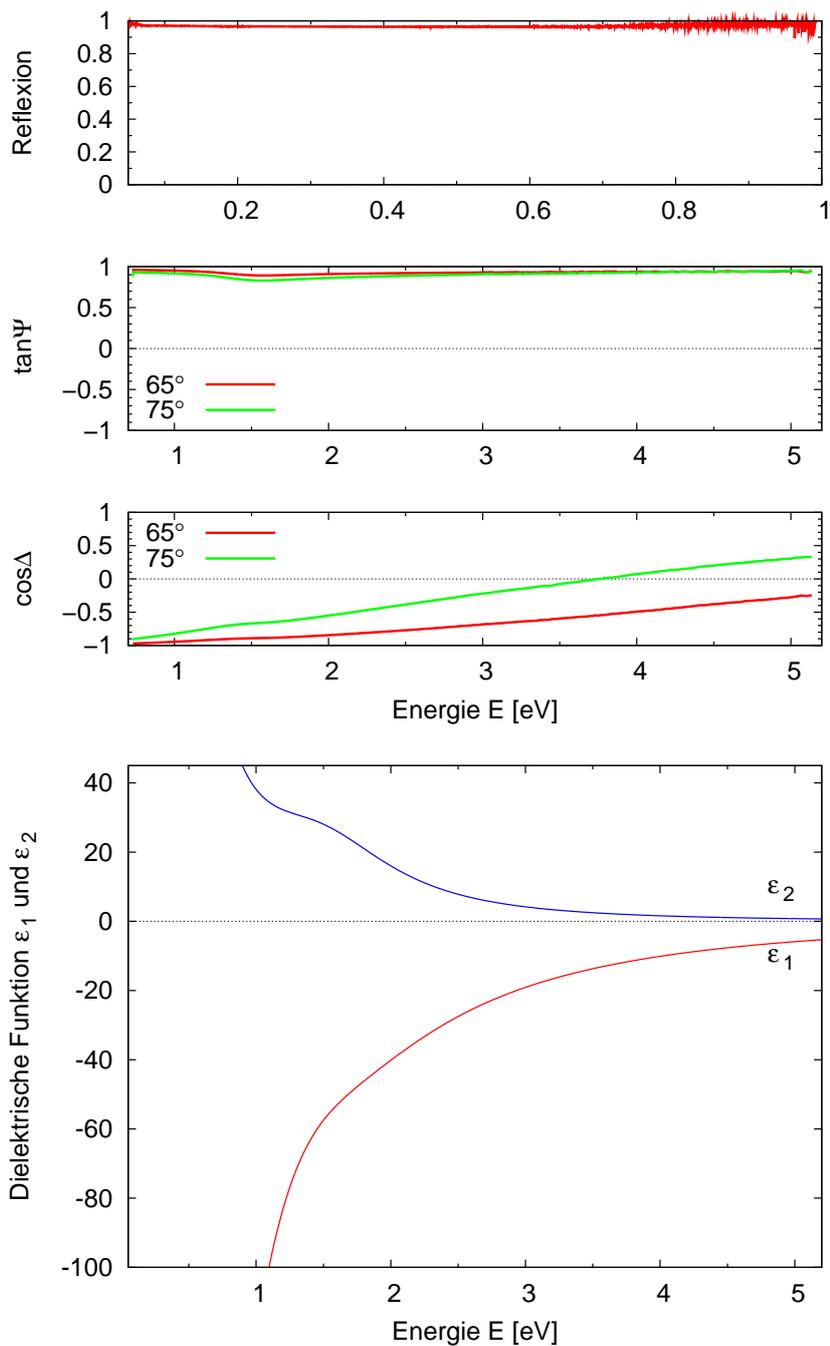
Antimon zeigt eine um zwei Größenordnungen geringere Leitfähigkeit. Die Ursache ist nach der optischen Auswertung auf jeden Fall in einer geringeren Anzahl freier Ladungsträger zu finden. Für Gold und Silber ist auch die Stoßzeit der freien Ladungsträger höher. Trotzdem ist bemerkenswert, dass sich die Transportparameter  $n$  und  $\tau$  (und damit auch  $\mu$ ) bei

Antimon von denen der Metalle nur um maximal eine Größenordnung unterscheiden. Vergleicht man Ladungsträgerkonzentrationen und Stoßzeiten von klassischen Halbleitern mit diesen Werten, so ist die Diskrepanz deutlich höher. Dies ist ein weiteres Indiz für den metallischen Charakter von Antimon und damit vielleicht von allen Phasenwechselmedien. Geht man allerdings davon aus, dass die effektive Masse von Antimon deutlich kleiner ist als bei reinen Metallen, so ist die Ladungsträgerkonzentration wesentlich kleiner und die Stoßzeit höher.

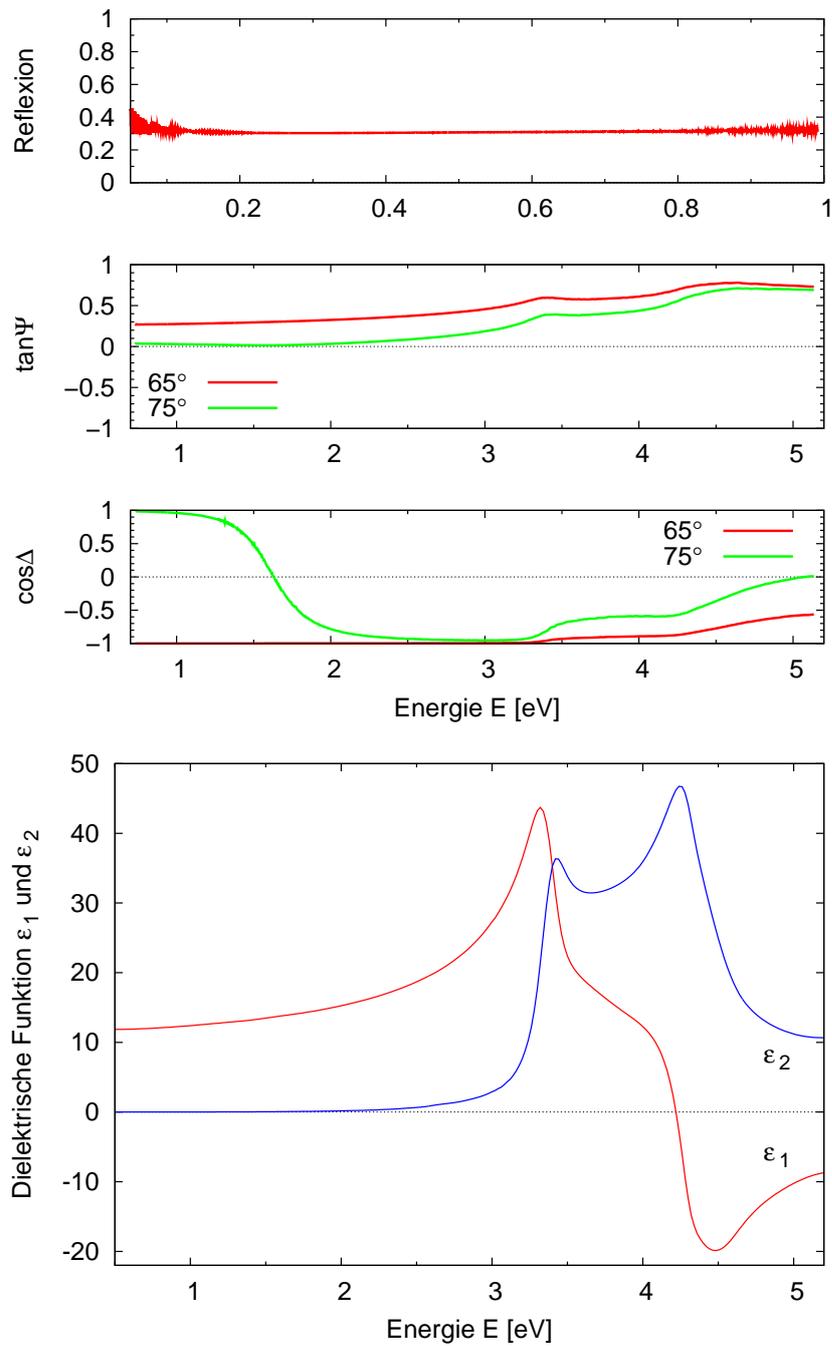
### 3.2.3 Diffusion als Problem bei der Probenherstellung

Für viele der untersuchten Materialien aus Abschnitt 3.1.2 wurde Gold (dielektrische Funktion aus Abbildung 3.9) als Reflektor verwendet. Gold besitzt eine optimale Reflexion im infraroten Spektralbereich (etwa 0,992 %), weshalb die ermittelten IR-Reflexionsspektren von Dünnschichten bei Einsatz eines Goldreflektors eine hohe Aussagekraft bezüglich der Transparenz des Materials besitzen (siehe Abschnitt 2.4.3.3). Phasenwechselmedien, die nach der Deposition als amorphe Dünnschichten vorliegen, werden durch kontrolliertes Heizen ( $\sim 200\text{ °C}$ ) abhängig von der jeweiligen Kristallisationstemperatur in die kristalline Phase gebracht. Bei einigen Legierungen, wie zum Beispiel  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ , diffundierte der Goldreflektor dabei vollständig in das Phasenwechselmaterial. Die Rückseite der Probe, die aus einer Phasenwechselschicht auf einem Goldreflektor auf einem Glassubstrat bestand, war nach der chemischen Reaktion nicht mehr von der Vorderseite zu unterscheiden, weshalb von einer optischen Charakterisierung in diesen Fällen abgesehen worden ist. In den 90er Jahren haben verschiedene Gruppen das Diffusionsverhalten von Metallen mit verschiedenen Elementen untersucht [122, 123]. Die negative Bindungsenthalpie von  $\text{AuX}_2$ -Legierungen ( $X = \text{In, Al, Ga, Sb, etc.}$ ) führt besonders bei einer Grenzschicht von Au und In oder Sb zu einem von der Temperatur abhängigen Diffusions- und Reaktionsprozess. Das erklärt, warum besonders die Untersuchung von kristallinen antimonreichen Phasenwechselmaterialien in Verbindung mit einem Goldreflektor nicht gelingen kann.

Es stellt sich die Frage, inwiefern etwaige Diffusionsprozesse mit dem verwendeten Substrat die Ergebnisse für die optischen oder elektrischen Parameter der vorangegangenen Abschnitte beeinflussen. Die verwendeten Reflektoren sind zwar auf Glassubstrate aufgebracht und besitzen Schichtdicken von etwa  $0,2\ \mu\text{m}$ , werden aber im Folgenden wegen der Intransparenz im untersuchten Spektralbereich ebenfalls als Substrate bezeichnet. Es wurde zunächst gewährleistet, dass alternative Substrate (Aluminium und Silizium) ebenfalls wie Gold optimal charakterisiert werden. Eine hohe Qualität der optischen Eigenschaften des Substrats ist eine der Grundvoraussetzungen für die Ermittlung der optischen Eigenschaften eines darauf befindlichen Dünnschichtfilms. Deshalb ist es kein Problem, wenn die verwendeten Modelle für die Substrate, was die Anzahl der Parameter angeht, überbestimmt sind.



**Abbildung 3.11:** Optische Eigenschaften eines Aluminium-Substrats: Analog zu Abbildung 3.7 wurden die optischen Eigenschaften (unten) unter Verwendung der Ellipsometerspektren (Mitte) ermittelt, allerdings mit dem in Abschnitt 2.3.2.2 erwähnten erweiterten Drude-Modell. Es wurde zusätzlich getestet, ob die Reflexion von Aluminium zwischen 0-1 eV anhand eines FT-IR-Spektrums (oben) korrekt beschrieben wird.

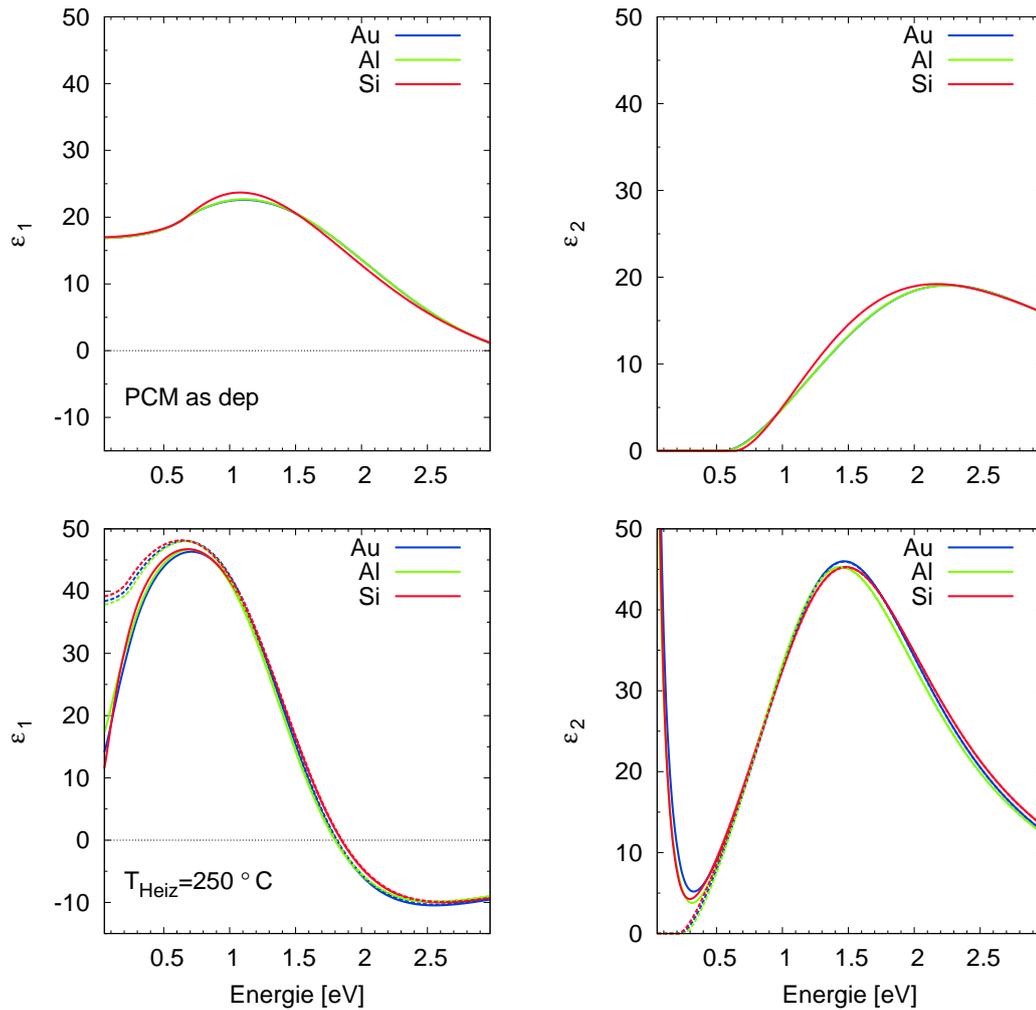


**Abbildung 3.12:** Optischen Eigenschaften (unten) eines Silizium-Substrats: Die dielektrische Funktionen des Siliziums und des intrinsisch vorhandenen SiO<sub>2</sub> (Brechungsindex  $n=1,46$ ; Schichtdicke  $d=1,7$  nm) wurde der Datenbank des Analyseprogramms Scouts entnommen [97, 124]. Sie beschreiben mit hoher Qualität die optischen Spektren im infraroten (oben) und sichtbaren Spektralbereich (Mitte).

Man sollte nur sicherstellen, dass in der dielektrischen Funktion auf diese Art keine Merkmale auftauchen, die die zugehörigen Spektren nicht erklären können. In Abbildung 3.11 und 3.12 sind die Spektren und dielektrischen Funktionen dargestellt, die für die Dissertation als hervorragende Beschreibung der Substrate verwendet werden. Für die dielektrische Funktion des Aluminiums wurde eine Kombination aus dem in Abschnitt 2.3.2.2 erwähnten erweiterten Drude-Modell, einem dielektrischen Hintergrund und einem Tauc-Lorentz-Oszillator gewählt. Für die Charakterisierung des Siliziumsubstrats stand die Datenbank des Analyseprogramms zur Verfügung. Die dielektrische Funktion für Silizium wurde von G.E. Jellison zur Verfügung gestellt [124] und zur vollständigen Beschreibung des Substrats wurde die intrinsische  $\text{SiO}_2$ -Schicht (Brechungsindex  $n=1,46$ ) mit einer Schichtdicke von  $d=1,7$  nm (durch Anpassung an Ellipsometerspektren von blanken Siliziumsubstraten ermittelt) beachtet. Diese dielektrische Funktion wurde ebenfalls der Datenbank des Analyseprogramms Scout entnommen.

Am Beispiel von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  wird die Diffusion bezüglich der Reflektoren Gold, Aluminium und Silizium untersucht. Aluminium und Silizium besitzen jeweils eine intrinsische Oxid-Schicht, die als Diffusionsblocker wirken kann. Besonders bei Silizium werden keine Schwierigkeiten bezüglich ungewollte Diffusionsprozesse mit Phasenwechselmedien erwartet.

Zunächst wurde das nach der Deposition amorphe Phasenwechselmaterial auf den drei genannten Substraten untersucht. Dafür wurden neben der Profilometrie zur Schichtdickenbestimmung optische Methoden (FT-IR-Reflektometrie und Ellipsometrie) mit Strukturmessungen (XRD von P. Merkelbach) kombiniert. Die Filme wurden anschließend für eine halbe Stunde und einer Heizrate von  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  auf eine für  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  relativ hohe Heiztemperatur von  $T_{\text{Heiz}} = 250^\circ\text{C}$  gebracht, und erneut mit den genannten Methoden untersucht. In XRD-Messungen sind bei diesen Temperaturen bereits Reflexe der stabilen hexagonalen Phase sichtbar [125]. Der  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Film auf dem Goldsubstrat zeigt nach dem Heizen zusätzlich zu den Reflexen des Reflektors und der kristallinen PC-Schicht diffusions- beziehungsweise reaktionsbedingte zusätzliche Reflexe (beispielsweise von  $\text{AuTe}$ -Verbindungen) im XRD-Diffraktogramm [125]. Die Messungen von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  auf den beiden Substraten Silizium und Aluminium zeigen ausschließlich Reflexe, die dem Phasenwechselmaterial oder dem Substrat zugeordnet werden können. Das bedeutet, dass bei der Verwendung von Goldsubstraten Diffusion ein Problem bezüglich der Messung von physikalischen Eigenschaften des Phasenwechselmaterials darstellen könnte. Bei der Verwendung von Aluminium oder Silizium als Substrat kann Diffusion wegen der auftretenden Oxidschicht bei  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  verhindert werden. Theoretisch müsste man diesen Test für alle Materialien durchführen, jedoch ist der Schluss naheliegend, dass Diffusion zumindest bei anderen  $\text{GeSbTe}$ -Legierungen, aber wahrscheinlich ebenfalls bei allen anderen Phasenwechselmedien ausgeschlossen werden kann.



**Abbildung 3.13:** Es werden dielektrische Funktionen von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Dünnschichten verglichen, die auf verschiedenen Substraten aufgebracht worden sind. Oben finden sich die dielektrischen Funktionen der unbehandelten Proben und unten die der wärmebehandelten Proben ( $T_{\text{Heiz}} = 250^\circ$ ). Zur Veranschaulichung der optischen dielektrischen Konstante und der Bandlücke ist im zweiten Fall die dielektrische Funktion mit subtrahiertem Drude-Term gestrichelt dargestellt. Die Schichtdicke verringerte sich bei der Kristallisation von  $1,09 \mu\text{m}$  auf  $1,00 \mu\text{m}$ . Mittels XRD-Messungen konnte gezeigt werden, dass Diffusionsprozesse bei Gold, aber nicht bei Silizium oder Aluminium auftreten. Das intrinsisch vorhandene Oxid bildet in beiden Fällen einen Diffusionsblocker. Der Vergleich dieser optischen Eigenschaften zeigt, dass Diffusionsprozesse bei unbehandelten Proben keine Auswirkung auf die optischen Eigenschaften eines Dünnschichtfilms haben (die dielektrische Funktion ist beinahe identisch für einen Au- und einen Al-Reflektor) und bei Proben, die wärmebehandelt sind, nur eine geringe Auswirkung zeigen. Der Drude-Term des Dünnschichtfilms auf dem Au-Substrat unterscheidet sich von den beiden anderen leicht ( $\epsilon_2$  ist größer im energetischen Bereich des Drude-Terms), der Bereich der Interbandübergänge wird bei allen Dünnschichtfilmen unabhängig vom Substrat beschrieben.

Da mit Röntgendiffraktometrie nachgewiesen ist, dass bei Gold unter Einfluss größerer Temperaturen Diffusion mit Phasenwechselmaterialien auftreten kann, wird im Folgenden diskutiert, wie sich diese Diffusion auf die Bestimmung der optischen Eigenschaften auswirkt. Abbildung 3.13 zeigt einen Vergleich der dielektrischen Funktionen, die analog nach Abschnitt 3.1 mit Hilfe einer Kombination aus FT-IR-Reflexionsmessungen und optischer Ellipsometrie ermittelt worden sind. Dargestellt ist die dielektrische Funktion der amorphen Phase (oben) und der kristallinen Phase (unten) für die verwendeten Substrate.

Die optischen Eigenschaften der amorphen Phase sind mit hoher Qualität reproduzierbar (vergleiche Abbildung 3.13 mit 0.6). Sie sind unabhängig davon, ob man als Substrat Gold, Aluminium oder Silizium verwendet. Es gibt bei den geheizten Proben ebenfalls eine hohe Übereinstimmung der ermittelten dielektrischen Funktionen. Es zeigt sich eine kleine Abweichung im niederenergetischen Spektralbereich zwischen der dielektrischen Funktion, die zum Phasenwechselfilm auf den Gold-Reflektor gehört, gegenüber dem Aluminium- oder dem Siliziumsubstrat. Diese wiederum besitzen untereinander eine große Ähnlichkeit. Der Drude-Term der  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Legierung, die auf den Gold-Reflektor aufgebracht worden ist, ist minimal größer als der der beiden anderen. Dies könnte im Zusammenhang mit dem nachgewiesenen Diffusions- und Reaktionsprozess stehen. Die Interbandübergänge werden unabhängig vom Substrat mit den gleichen optischen Eigenschaften beschrieben.

Die Messungen haben gezeigt, dass etwaige Diffusionsprozesse sich marginal auf die optischen Eigenschaften eines Phasenwechselmaterials auswirken. Zu diesem Schluss ist S. Gindner ebenfalls innerhalb ihrer Diplomarbeit am Beispiel von  $\text{Ge}_3\text{Sb}_6\text{Te}_5$  gekommen [120]. Beachtet man, dass Diffusionsprozesse mit steigender Temperatur ausgeprägter werden, und die getestete Temperatur ( $T_{\text{Heiz}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) deutlich über den meisten im Abschnitt 3.1 zur Kristallisation benötigten Temperaturen liegt, so liegt folgender Schluss nahe: Die ermittelten optischen Größen aus Abschnitt 3.1.2.1 und die elektrischen Transportparameter aus Abschnitt 3.2.1 sind nur unwesentlich durch auftretende Diffusions- und Reaktionsprozesse verfälscht. Trotzdem wurde ab dieser Erkenntnis auf die Verwendung von Goldreflektoren verzichtet. Um Diffusionsprozesse gänzlich zu verhindern, wurde für die folgenden Ergebnisse dieser Dissertation als Reflektor Aluminium (Abbildung 3.11) oder Silizium (Abbildung 3.12) wegen der intrinsischen Oxidschicht als Diffusionsblocker verwendet. Damit ist diese Fehlerquelle auch für die Ermittlung anderer physikalischer Eigenschaften eliminiert.

### 3.3 Phasenwechselmaterialien in Abhängigkeit von der Heiztemperatur

In Abschnitt 3.1 wurde gezeigt, dass resonante Bindungen die kristalline Phase von Phasenwechselmedien charakterisieren. Abschnitt 3.2 weist auf die außergewöhnlichen Transporteigenschaften von Phasenwechselmedien hin. Im Kapitel 3.3 werden hauptsächlich zwei Fragen beantwortet: Einmal stand die Frage der Reproduzierbarkeit, aber noch wichtiger der Eindeutigkeit der in Abschnitt 3.1 und 3.2 ermittelten Größen für die jeweilige Legierung aus. Denn gerade die kristalline Phase wurde bei einer ganz bestimmten Heiztemperatur betrachtet. In diesem Abschnitt wird der Frage nachgegangen, wie eindeutig die optischen Ergebnisse hinsichtlich einer Wärmebehandlung sind.

Zu diesem Zweck wurden verschiedene Messtechniken zur Bestimmung von elektrischen, optischen und strukturellen Eigenschaften benutzt. Das Zusammenbringen dieser Messtechniken führt zu einer neuen Sichtweise auf die physikalischen Eigenschaften von Phasenwechselmedien. Die Ergebnisse dieses Abschnitts konnten nur durch eine gute Zusammenarbeit mit vielen Mitarbeitern des I. Physikalischen Instituts ermittelt werden. Die Deposition verschiedener Phasenwechsellegierungen und die elektrische, sowie die profilometrische Charakterisierung wurden hauptsächlich von M. Woda und S. Gindner durchgeführt. Die experimentelle Durchführung und Auswertung von Röntgendiffraktometriemessungen, sowie das Entwerfen des Design der Graphen des ersten Abschnittes wurden von P. Merkelbach übernommen. FT-IR-Spektren wurden meist von P. Jost oder dem Autor gemessen. Die Durchführung von Ellipsometriemessungen und die Analyse aller optischen Spektren wurde vom Autor getätigt.

Im ersten Abschnitt wird die kristalline Phase verschiedener Phasenwechselmaterialien analysiert. Die Abhängigkeit struktureller, optischer und elektrischer Eigenschaften von der Heiztemperatur wird untersucht und erklärt. Dabei wird der Zusammenhang zwischen den resonanten Bindungen in kristallinen Phasenwechselmedien und den elektrischen Transporteigenschaften diskutiert. Für Temperaturen deutlich unterhalb der Kristallisationstemperatur ist die Phasenwechsellegierung im amorphen Zustand. Unmittelbar nach der Deposition befindet sich ein Dünnsfilm in der amorphen Phase. Das Langzeitverhalten des amorphen Zustands kann analysiert werden durch eine Variation der Heiztemperatur zu Temperaturen, die sich weit genug unterhalb der Kristallisationstemperatur befinden. Hierbei wird zwar die Phase nicht geändert, aber es treten Relaxationsprozesse auf, deren Aktivierung mit der Heiztemperatur skaliert. Das in Abschnitt 2.1 erwähnte Phänomen *Drift*, ein für Anwendungen hinderlicher mit der Zeit ansteigender elektrischer Widerstand in der amorphen Phase kann somit untersucht werden. Es wird eine mögliche Erklärung dieses Phänomens diskutiert. Wenn die Heiztemperatur in Kombination mit der Heizdauer nicht für eine voll-

ständige Kristallisation ausreicht, so ergibt sich eine teilkristalline Phase. Es wird gezeigt, wie mit Hilfe oben genannter Kombination von Messmethoden, insbesondere der optischen Eigenschaften, und mit zusätzlich von M. Klein durchgeführten kalorimetrischen Messungen Einblicke in das Kristallisationsverhalten von GeTe gewonnen werden können.

#### 3.3.1 Optische und elektrische Eigenschaften der kristallinen Phase

Dieser Abschnitt bietet eine systematische Charakterisierung der kristallinen Phase von Phasenwechsellegierungen. Durch das Einstellen unterschiedlicher Heiztemperaturen oberhalb der Kristallisationstemperatur liegen die Dünnschichten in einem Zustand mit unterschiedlicher thermischer Vorgeschichte vor. Dadurch ergeben sich sehr interessante Aspekte bezüglich der physikalischen Eigenschaften, besonders bei den ternären GeSbTe-Legierungen. Zunächst wird erläutert, welche Umstände und Fragestellungen die Motivationsgrundlage für diesen Abschnitt waren. Anschließend werden spezifische Details zur Probenpräparation und den angewendeten Messmethoden präsentiert. Zum Schluss folgt eine Diskussion aller erhaltenen Ergebnisse.

##### 3.3.1.1 Motivation

In Abschnitt 3.1 wurde herausgearbeitet, dass resonante Bindungen, die für eine hohe optische dielektrische Konstante verantwortlich sind, die kristalline Phase von Phasenwechsellegierungen charakterisieren. Für die Entstehung der resonanten Bindungen ist eine Existenz von mittelreichweitiger Ordnung im System nötig. In diesem Zusammenhang stellte sich die Frage: Ist es möglich, die mittelreichweitige Ordnung im System durch eine unterschiedliche thermische Behandlung zu beeinflussen? In diesem Fall müsste es einen Zusammenhang zwischen den optischen und den elektrischen Eigenschaften geben. Für Anwendungen, wie Datenspeicher mit mehr als zwei einstellbaren Zuständen, würde dies sehr reizvoll sein.

Es gab bereits Hinweise, dass die Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften von vielen kristallinen Phasenwechselmedien nicht eindeutig ist. M. Woda, der sich dieser Charakterisierung zur Aufgabe gemacht hat, stellte eine Abhängigkeit des Raumtemperaturwiderstands vieler Materialien (wie beispielsweise  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ,  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}$ ,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$  oder  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ ) von der Heizdauer, von der Heizrate und vor allem von der Heiztemperatur fest [26]. Dies bedeutet, dass die konkreten Zahlenwerte aus Abschnitt 3.1.2 und 3.2.1 nur für die verwendeten Heizparameter gelten. Somit ist die Frage nach Eindeutigkeit und Reproduzierbarkeit der optischen und elektrischen Ergebnisse aus diesen Abschnitten eine weitere Motivationsgrundlage für die in diesem Abschnitt durchgeführten Messungen.

Die physikalische Definition der „kristallinen Phase“ von Phasenwechselmaterialien im Hinblick auf optische und elektrische Eigenschaften steht somit im Fokus dieses Abschnittes. Dadurch ist erst ein Vergleich der physikalischen Eigenschaften verschiedener Phasenwechsellegierungen möglich. Wenn es einen Zusammenhang zwischen optischen und elektrischen Eigenschaften, also einen Zusammenhang zwischen den resonanten Bindungen und dem elektrischen Transport gibt, so können elektrische Eigenschaften mit Kenntnis der optischen Eigenschaften maßgeschneidert werden. Für Design-Regeln bezüglich der Materialauswahl für elektrische Datenspeicher bilden diese Erkenntnisse eine mögliche Grundlage.

### 3.3.1.2 Probenherstellung

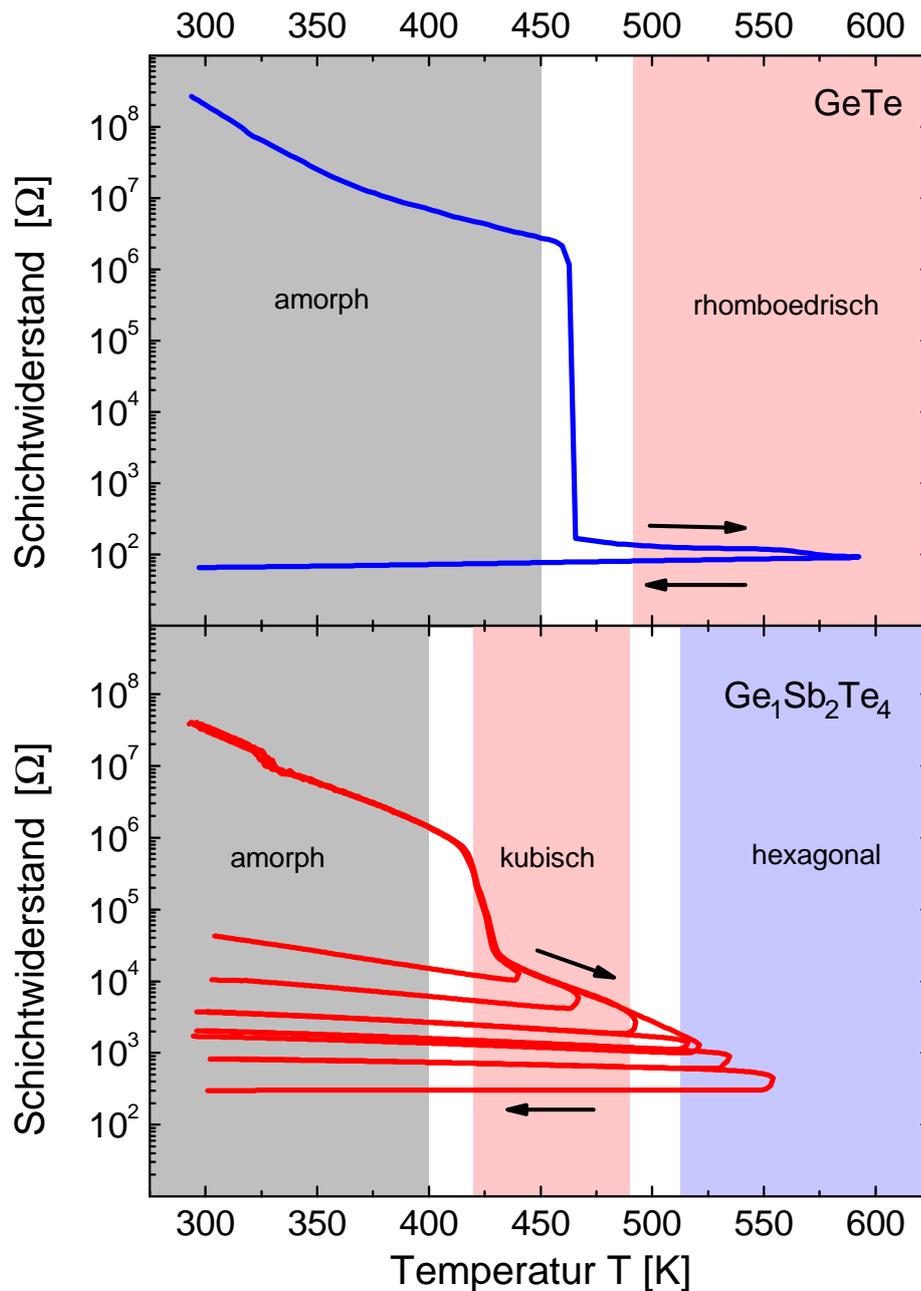
Die Probenherstellung erfordert ein hohes Maß an Koordination. Für unterschiedliche Messmethoden wurden unterschiedliche Substrate benötigt. Zum Beispiel wurde für die optischen Messungen ein Siliziumsubstrat oder ein metallischer Reflektor benötigt, für die elektrischen Messungen meistens ein Glassubstrat. Bei einer elektrischen Messung muss der Widerstand des Substrats nämlich deutlich größer sein als der Widerstand des Dünnsfilms, damit man die elektrischen Eigenschaften des Dünnsfilms messen kann. Die Proben für die profilometrische Schichtdickenanalyse benötigen ein behandeltes Glassubstrat (siehe Abschnitt 2.4.4). Auch können beispielsweise XRR-Messungen nicht an Schichten mit zu großer Schichtdicke durchgeführt werden. Bei FT-IR-Messungen bringt jedoch eine große Schichtdicke einige Vorteile mit sich, da dann mehrere Schichtdickenszillationen sichtbar werden und die Anpassung an Eindeutigkeit gewinnt. Damit aber die Ergebnisse aus den unterschiedlichen Methoden vergleichbar sind, müssen möglichst alle verwendeten Proben den gleichen Sputterbedingungen unterliegen. Dies ist besonders gut gewährleistet, wenn sie in der gleichen Sputterserie hergestellt werden. Allerdings ist mit der verwendeten Sputteranlage (Abschnitt 2.4.5.1) die gleichzeitige Deposition von nur acht 2x2 cm-Dünnsfilmen möglich. Die Koordination der Herstellung, sowie das Heizen in den gewünschten kristallinen Zustand übernahm M. Woda. Er wurde dabei von S. Gindner und A. Herpers unterstützt [26].

Unter der Annahme, dass die Schichten einer Sputterserie homogen bezüglich der Schichtdicke sind, wurden zunächst unterschiedliche Proben mit unterschiedlichen Heiztemperaturen hergestellt, um die Ergebnisse optisch, elektrisch und strukturell miteinander zu vergleichen. Unmittelbar nach den Vorstudien bezüglich der Raumtemperatur verschiedener Phasenwechsellegierungen in Abhängigkeit von verschiedenen Wärmebehandlungen von M. Woda folgte eine erste Vorstudie an  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ . Hier wurde noch Gold als Reflektor verwendet. Nach den Erkenntnissen aus Abschnitt 3.2.3 wurde anschließend Aluminium als Reflektor verwendet und es gab Messserien zu  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  und  $\text{GeTe}$ . Diese Materialwahl

wird im nächsten Abschnitt erläutert. Die Erkenntnisse dieser Messserien ergab unter anderem, dass die Schichtdicke der Filme nicht hinreichend homogen war, sodass kleine gemessene Effekte nicht aufgelöst werden konnten [79]. Deshalb gab es anschließend noch zwei Messserien zu  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  und  $\text{GeTe}$ , in der immer dieselben Filme sukzessiv mit verschiedenen Heiztemperaturen behandelt und mit den genannten Messmethoden analysiert worden sind. Diese Vorgehensweise beanspruchte zwar deutlich mehr Zeit, die Präzision der Messung wurde jedoch erhöht. Besonders bei den optischen Messungen wurde auf die gleiche Orientierung bei jeder Messung geachtet, damit auch die gleiche Stelle des Films ausgemessen wurde. Diese Überlegungen mussten schon bei der Probenherstellung beachtet werden. Einzelheiten dazu finden sich in den Arbeiten von S. Gindner, P. Jost und M. Woda [120, 79, 26].

#### 3.3.1.3 Elektrische und strukturelle Messungen

Neben den bereits erwähnten Vorstudien von M. Woda zur Abhängigkeit des Raumtemperaturwiderstands von den Heizbedingungen führte ein weiterer Vergleich von elektrischen Messungen zu den speziellen Messplänen in diesem Abschnitt. P. Jost hat in Zusammenarbeit mit M. Woda die  $R(T)$ -Messungen (Widerstand in Abhängigkeit von der Temperatur) von vielen verschiedenen Phasenwechsellegierungen nach objektiven Kriterien miteinander verglichen [79]. In diesen Messungen wurde meist ein etwa 80 nm-Dünnsfilm, nach der Deposition im amorphen Zustand, mit Hilfe der van der Pauw-Methode elektrisch bei Temperaturen zwischen Raumtemperatur und etwa 350 °C insitu vermessen. Dabei zeichneten sich zwei unterschiedliche Klassen ab. Es gab einmal die Klasse um  $\text{GeTe}$  oder (dotierten)  $\text{Sb}_2\text{Te}$ , die nach der Kristallisation einen relativ eindeutigen elektrischen Schichtwiderstand zeigten, der durch weiteres Heizen kaum abnahm. Des Weiteren gab es die Klasse der  $\text{GeSbTe}$ -Legierungen, die in der kristallinen Struktur eine Reduzierung des Schichtwiderstands um zwei Größenordnungen zeigte. Diese temperaturabhängigen Messungen beinhalten zwei Effekte, die elektronische Abhängigkeit der elektrischen Transportparameter und die strukturelle Abhängigkeit von der amorphen bis hin zur stabilen kristallinen Phase. Die Messungen dieses Abschnitts hingegen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, weshalb hier ausschließlich die strukturelle Änderung betrachtet wurde. Charakteristische Merkmale der beiden Klassen sind zum Beispiel, dass im einen Fall binäre (oder pseudo quaternäre) Legierungen vorherrschen, im anderen Fall ternäre. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, die diese Einteilung in zwei Klassen zur Ursache haben können. Es scheinen die Materialien mit zwei kristallinen Phasen (NaCl- und hexagonale Struktur) den Effekt der Reduzierung des Schichtwiderstands um zwei Größenordnungen zu zeigen. Neben Unterschieden im Kornwachstum, was später weiter ausgeführt wird, könnte dieser Effekt mikroskopische Ursachen haben. Damit ist eine thermisch induzierte Änderung der chemischen Bindungsverhältnisse besonders in ternären  $\text{GeSbTe}$ -Systemen gemeint.

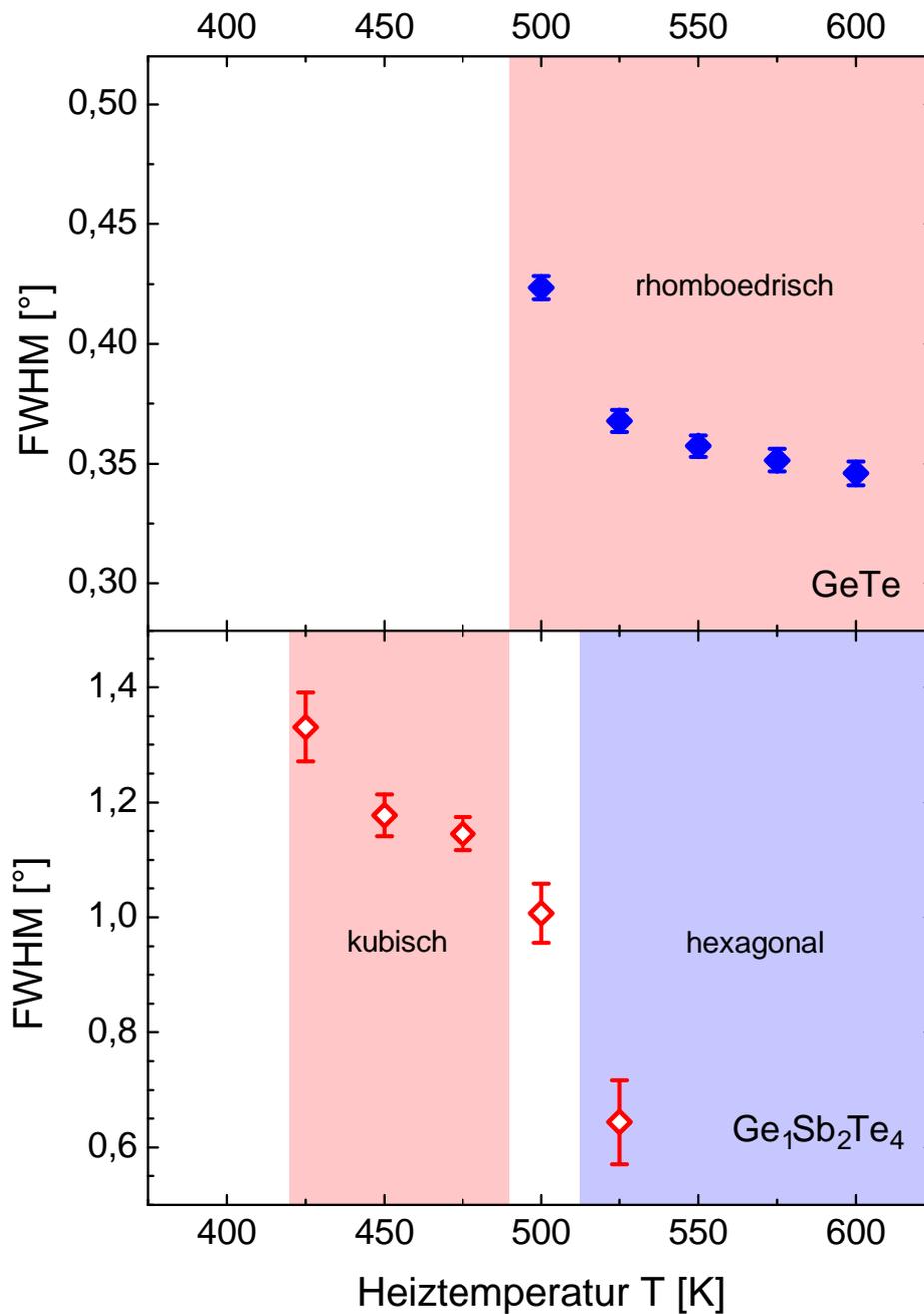


**Abbildung 3.14:** Schichtwiderstandsmessungen von GeTe und Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> [26]: Mittels der van der Pauw-Methode (Abschnitt 2.4.5.3) wurde der Schichtwiderstand gemessen. Jeweils ein Dünnschicht mit einer Schichtdicke von etwa 80 nm auf einem Glassubstrat mit einer Heizrate von 5 K/min und einer Heizdauer von 30 min wurde dabei sukzessiv mit Heiztemperaturen von 425 K, 450 K, 475 K, 500 K, 525 K und 550 K behandelt und zwischendurch wieder auf Raumtemperatur abgekühlt [26]. Der Unterschied der Temperaturabhängigkeit des Widerstands zwischen diesen beiden Systemen, und damit die unterschiedlichen Widerstände bei verschiedenen Wärmebehandlungen, ist deutlich zu erkennen.

Um diese Hypothese zu prüfen, wurden zunächst GeTe und Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> untersucht [120, 79]. Dies sind Systeme, die jeweils Beispiele aus den genannten Klassen darstellen. Obwohl diese Messungen bereits gute Ergebnisse geliefert haben und viele Vermutungen bestätigten, wurde die Messreihe analog noch einmal mit GeTe und Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> unter den in Abschnitt 3.3.1.2 geschilderten geänderten Voraussetzungen wiederholt, um Messfehler zu minimieren. Die Ergebnisse der elektrischen Messungen an GeTe und Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> kann man Abbildung 3.14 entnehmen. Es ist gut zu erkennen, dass GeTe nach der Kristallisation einen temperaturabhängigen spezifischen Widerstand besitzt. Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> hingegen zeigt eine Reduzierung des spezifischen Widerstands um zwei Größenordnungen, bis die hexagonale Phase erreicht wird. Nachdem jeweils für eine Heizdauer von 30 min eine Heiztemperatur von 425 K, 450 K, 475 K, 500 K, 525 K und 550 K angesteuert wurde, kühlte die Probe bis zur Raumtemperatur ab. Eine quantitative Diskussion der jeweiligen spezifischen Leitfähigkeit folgt in Abschnitt 3.3.1.5.

Die Messungen an GeTe und Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>, die den Messserien dieses Abschnitts vorausgingen, zeigten ähnliche Ergebnisse [120]. Besonders für die genauere Charakterisierung von GeTe findet man in der Diplomarbeit von S. Gindner weitere Details. Es wurde zusätzlich ein Versuch unternommen, die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu beschreiben. Hierfür wurde die für Halbleiter übliche exponentielle Abhängigkeit von der Temperatur angenommen, um Aktivierungsenergien zu bestimmen. Die bereits kristallisierten Phasenwechselmedien in der NaCl-Phase zeigen sehr kleine Aktivierungsenergien von 0,06 eV, bedenkt man, dass sie der halben Bandlücke entsprechen müssten. Allerdings muss hinzugefügt werden, dass sich die gemessene Abhängigkeit der Leitfähigkeit nur sehr schlecht mit einer Exponentialfunktion beschreiben lässt. Trotzdem scheinen diese Messungen zumindest zu zeigen, dass sich die Fermienergie nicht in der Mitte der Bandlücke befindet. Die hexagonale Phase zeigt sogar ein metallisches Verhalten bezüglich der Temperaturabhängigkeit des Widerstands.

Die Strukturuntersuchungen wurden von P. Merkelbach durchgeführt und ausgewertet [125]. Für GeTe und Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> werden die Diffraktogramme detailliert in der Diplomarbeit von S. Gindner diskutiert [120]. Sie zeigen für die GeSbTe-Legierungen eine klare Einteilung in einen Temperaturbereich der NaCl-Phase und einen der hexagonalen Phase. Allerdings konnte auch ein Bereich identifiziert werden, wo sowohl die Reflexe der NaCl-Struktur, als auch die Reflexe der hexagonalen Struktur sichtbar sind. In allen Graphen dieses Abschnittes, in denen die Abhängigkeit einer Messgröße von der Heiztemperatur der Probe dargestellt ist, sind die durch XRD bestimmte Bereiche der vorherrschenden Struktur gekennzeichnet. Für GeTe konnte nur eine kristalline Phase identifiziert werden. Allerdings ergaben die strukturellen Untersuchungen einen Unterschied zwischen der 500 K-Probe und den übrigen. Ab 525 K erscheint ein kleiner Reflex im Diffraktogramm, der reinem Germanium zuzuordnen ist.



**Abbildung 3.15:** XRD-Peakbreite (FWHM: full width at half maximum), gemittelt über mehrere Reflexe, von GeTe und  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  in Abhängigkeit von der Heiztemperatur  $T_{\text{Heiz}}$  [125]. Die Peakbreite in einer XRD-Messung ist mit der Verspannung und der Korngröße in einem polykristallinen Film verknüpft.

Die Diffraktogramme wurden mit hoher Auflösung aufgenommen, damit die Breite der Peaks (FWHM: *full width at half maximum*) Aufschluss über die Verspannungen, bzw. die Korngröße der polykristallinen Filme geben kann [125]. Abbildung 3.15 zeigt das Ergebnis dieser Analyse. Aufgetragen ist die Peakbreite, gemittelt über mehrere Reflexe für unterschiedliche Heiztemperaturen von GeTe und Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>. Die Peakbreite von GeTe nimmt im Temperaturintervall von 525-600 K um 6,4% ab. Hier wurde die Peakbreite der Probe, bei der noch keine Germaniumausscheidung stattgefunden hat, nicht betrachtet. Bei Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> nimmt die Peakbreite innerhalb der NaCl-Phase um 16,1% ab. Für die Größe der Peakbreite gibt es zwei große Beiträge, die Korngröße und die Verspannung. In einem Versuch, diese Größen zu separieren, zeigten sich bei Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> laut T. Siegrist größere Verspannungen als bei GeTe. Allerdings waren die Fehler dieser Abschätzung so groß, dass von einer quantitativen Auswertung vorerst abgesehen wird. Erklärt sich die Peakbreite ausschließlich aus der Korngröße, so ergibt sich nach Abbildung 3.15 eine Vergrößerung des Kornvolumens bei GeTe um 20%, bei Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> um 57%. Beachtet man die Existenz der Verspannungen und das Ausheilen dieser durch thermische Einflüsse, so ergeben sich deutlich kleinere Werte für die Vergrößerung des Kornvolumens. Über die Größe des Kornvolumens wurde von T. Siegrist das Verhalten des Widerstands abgeschätzt. Die Betrachtung der Veränderung der Korngröße in polykristallinem GeTe und Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> führt zu der Schlussfolgerung, dass eine Veränderung der Korngröße nicht das unterschiedliche Verhalten des Schichtwiderstands mit der Temperatur erklären kann. Im Abschnitt 3.3.1.4 wird ein weiteres Argument für diese Aussage folgen.

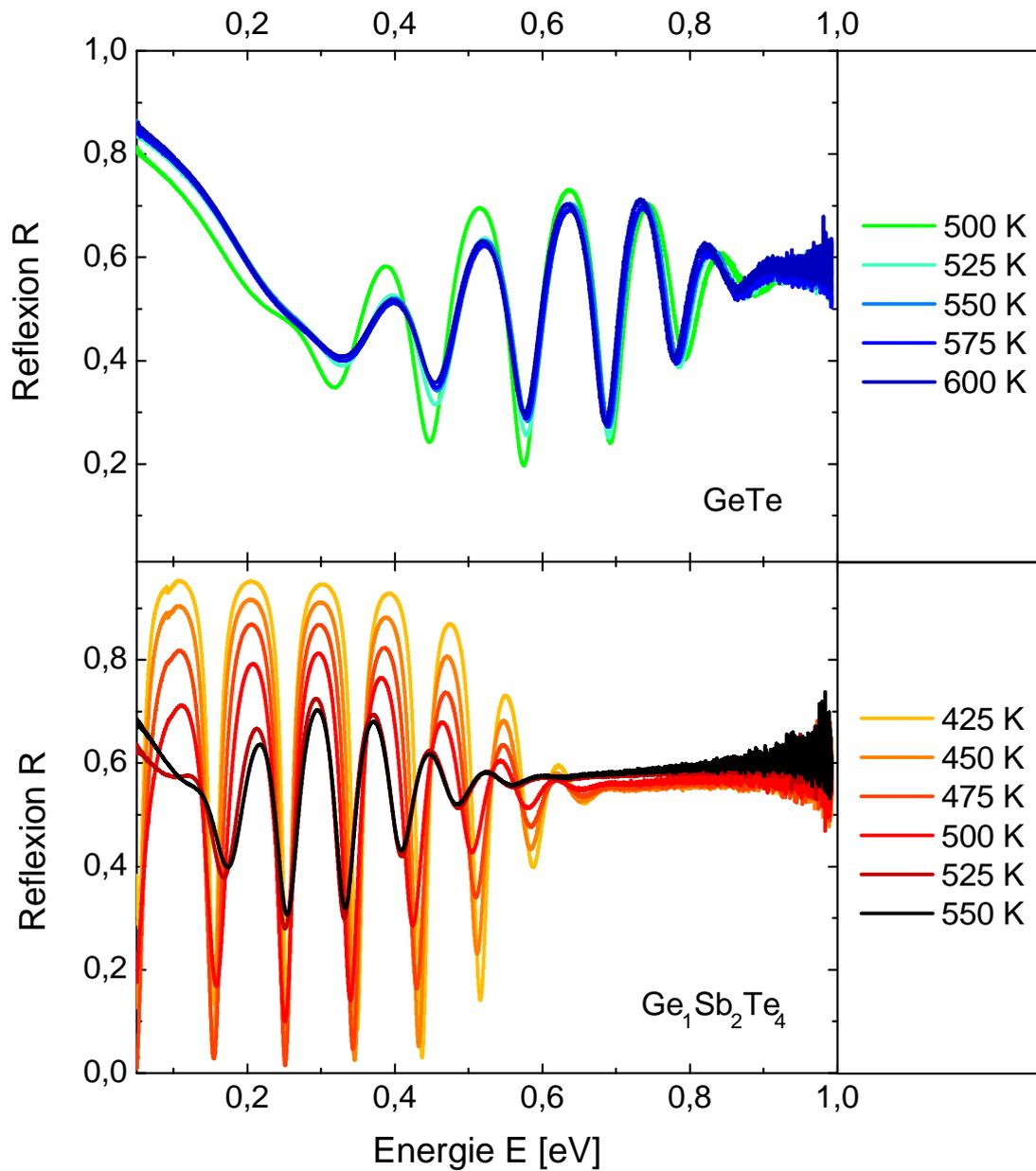
Zur eindeutigen Charakterisierung der optischen Eigenschaften von dünnen Filmen ist nach Abschnitt 2.4.3.2 die Kenntnis der Schichtdicke hilfreich. Deshalb wurden für die Bestimmung der optischen Eigenschaften in jeder Sputterserie Proben für die Schichtdickenbestimmung mit Hilfe des Profilometers hergestellt. Eine ausführliche Analyse der profilometrischen Messungen an GeTe und Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> findet sich in der Diplomarbeit von S. Gindner [120]. Zusätzlich gibt es dort XRR-Messungen zur Dichte und zum Schichtdickenkontrast zwischen der amorphen und kristallinen Phase.

#### 3.3.1.4 Optische Messungen

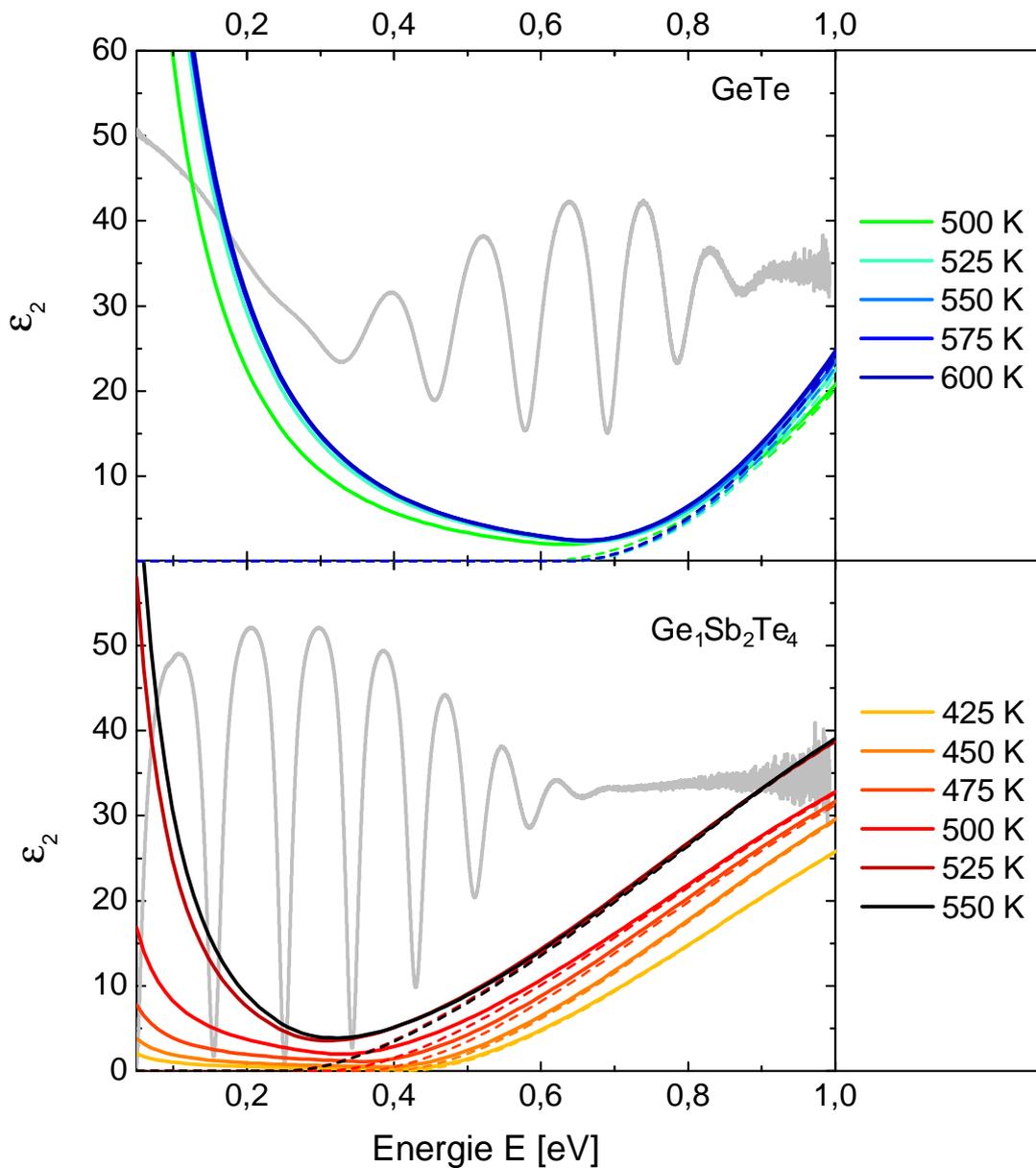
Unmittelbar nach den Vorstudien von M. Woda wurde eine Serie Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>-Filme mit unterschiedlichen Heiztemperaturen optisch und elektrisch untersucht. Die Deposition und die elektrische Charakterisierung wurden von M. Woda durchgeführt. Die Messungen dieser FT-IR-Spektren übernahm K. Shportko und die Ergebnisse wurden vom Autor analysiert. Es zeigten sich bereits die wesentlichen Merkmale, die im nächsten Abschnitt mit Hilfe der Abbildung 3.16 und 3.17 beschrieben werden. Allerdings fanden diese Messungen parallel zu den Untersuchungen hinsichtlich Diffusionseffekten (siehe Abschnitt 3.2.3) statt. Als Re-

flektor für diese Messungen wurde Gold verwendet. Auch wurde zu diesem Zeitpunkt von einer höheren Homogenität bezüglich der Probenherstellung ausgegangen, als es tatsächlich der Fall war [79]. Deshalb wurden diese Messungen auf unterschiedlichen Proben durchgeführt. Um die zum Teil kleinen Trends bezüglich der elektrischen und optischen Parameter auflösen zu können, mussten die möglichen Fehlerquellen minimiert und die Messungen wiederholt werden. Nach Abschnitt 3.3.1.3 wurde bereits vermutet, dass sich bekannte Phasenwechselmaterialien in Bezug auf das Verhalten des Widerstands mit der Temperatur in zwei Klassen einteilen lassen. Daher wurden im Folgenden zwei Messserien an GeTe und  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ , zwei bekannten Beispielen der jeweiligen Klassen, durchgeführt. Es gab neben den elektrischen und den strukturellen Messungen auch optische Messungen auf Aluminiumreflektoren und auf Siliziumsubstraten. Diese Messserien erbrachten bereits aussagekräftige Ergebnisse und werden ausführlich in den Diplomarbeiten von S. Gindner und P. Jost diskutiert [120, 79]. Um die Fehlerquelle der Schichtdickeninhomogenität zu eliminieren, wurden die Messungen anschließend noch einmal an GeTe und  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  (mit der Vermutung, dass der Effekt noch etwas größer bei  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  als bei  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  sein könnte) durchgeführt. Diesmal wurde dieselbe Probe mit derselben Orientierung jeweils mit allen Messmethoden vermessen, bevor sie mit der nächsthöheren Heiztemperatur behandelt wurde. Die Ergebnisse dieser letzten beiden Messserien passten gut zu den vorher durchgeführten Messserien und besitzen durch die optimierten Bedingungen eine höhere Genauigkeit. Die optischen Resultate werden im Folgenden diskutiert.

Abbildung 3.16 zeigt die FT-IR-Reflexionspektren einer GeTe- (oben) und einer  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Probe (unten) auf Aluminiumreflektoren, die sukzessiv mit unterschiedlichen Heiztemperaturen behandelt und analysiert worden sind. Bei GeTe gibt es einen kleinen Unterschied zwischen der Heiztemperatur  $T_{\text{Heiz}}=500$  K und den größeren Heiztemperaturen. Da es analog einen kleinen Unterschied bei den Röntgenuntersuchungen gab, kann davon ausgegangen werden, dass dieser Unterschied mit einer geringfügigen strukturellen Änderung zu erklären ist. Nach Ausscheiden des Germaniums sind die Verläufe der FT-IR-Reflexionsspektren analog zum elektrischen Schichtwiderstand unabhängig von der Heiztemperatur. Ganz anders sieht es bei  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  aus. Es ist ein klarer Trend der Spektren mit der Heiztemperatur zu erkennen. Es wird besonders auf drei Aspekte eingegangen. Die Stärke der Oszillationen nimmt mit der Heiztemperatur ab, auch die Form ändert sich stetig. Der Verlauf der ersten Oszillation im niederenergetischen Bereich (0,05-0,25 eV) wird mit der Heiztemperatur immer unterschiedlicher im Vergleich zu den übrigen Oszillationen. Der Abstand zwischen den Oszillationen nimmt mit zunehmender Heiztemperatur ab und die Oszillationen verschwinden bei kleineren Energien. Die ersten beiden Aspekte sind mit dem Verlauf des Drude-Terms und damit mit den freien Ladungsträgern im System verknüpft. Die freien Ladungsträger beeinflussen insgesamt mit zunehmender Heiztemperatur auch zunehmend das optische Spektrum. Zusätzlich muss sich die Form des Drude-Terms ändern. Bei 425-475 K ähneln sich die Oszillationen von der Form her, was für eine konstante Absorption spricht. Dies könnte durch einen hyperbelförmigen Verlauf des Imaginärteils der dielek-



**Abbildung 3.16:** FT-IR-Reflexion bei Raumtemperatur von GeTe (oben) (Schichtdicke:  $0,66 \mu\text{m}$ ) und  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  (unten) (Schichtdicke:  $1,05 \mu\text{m}$ ): Es gibt bei  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  im Gegensatz zu GeTe eine starke Abhängigkeit von der IR-Reflexion von der Heiztemperatur  $T_{\text{Heiz}}$ .



**Abbildung 3.17:** Optische Eigenschaften von GeTe und Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> in Abhängigkeit von der Heiztemperatur  $T_{\text{Heiz}}$ : Als Grundlage für die Ermittlung der dielektrischen Funktion dienen IR-Reflexionsspektren aus Abbildung 3.16 und Ellipsometerspektren bei 65° und 75°. In Grau ist jeweils ein IR-Reflexionsspektrum hinterlegt, um abschätzen zu können, welcher Teil des Spektrums dem Drude-Term und den Interbandübergängen (gestrichelt dargestellt) zugeordnet werden kann.

trische Funktion, wie sie in Gleichung 2.35 vorgestellt worden ist, in Zusammenhang mit Gleichung 2.13 realisiert werden. Das bedeutet, dass die Form der Spektren schon vermuten lässt, dass eine Entkopplung der elektrischen Transportparameter für  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  bei diesen Heiztemperaturen nicht möglich sein könnte. Bei höheren Heiztemperaturen kann man den Einfluss der freien Ladungsträgern hingegen klar im niederenergetischen Bereich erkennen. Dies ist ein Hinweis, dass sich die Form des Drude-Terms zur Beschreibung der freien Ladungsträgern bei größeren Heiztemperaturen ändert und Transportparameter eventuell entkoppelt werden können. Dass sich der Abstand zwischen den Schichtdickenoszillationen verkleinert, geht mit einer Vergrößerung der optischen dielektrischen Konstante einher, da sich die Schichtdicke nicht mit der Heiztemperatur ändert [120]. Das Verschwinden der Oszillationen bei kleineren Energien mit zunehmender Heiztemperatur ist mit einer Verkleinerung der Bandlücke zu erklären, was in direktem Zusammenhang mit einer Vergrößerung der optischen dielektrischen Konstante des Materials steht.

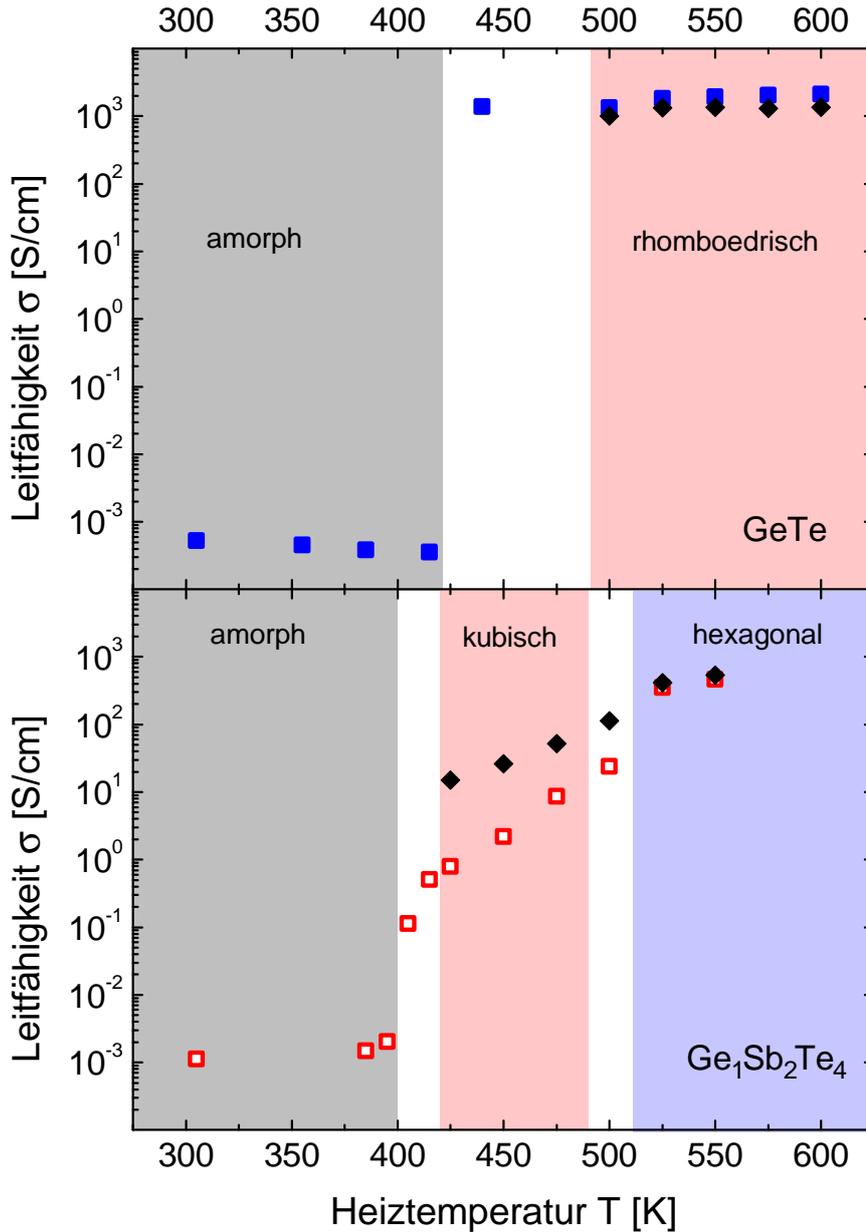
Abbildung 3.17 zeigt die Imaginärteile der dielektrischen Funktionen aus der optischen Analyse. Dabei wurden analog zu Abschnitt 3.1 zusätzlich Ellipsometriespektren ( $65^\circ$  und  $75^\circ$ ) verwendet, um auch die Interbandübergänge umfassend zu beschreiben. Die Abbildung beschränkt sich allerdings auf den Bereich der FT-IR-Spektren. Als Reflektor wurde die dielektrische Funktion von Aluminium aus Abbildung 3.11 gewählt. Die Terme der dielektrischen Funktionen der beiden Phasenwechselmaterialien werden durch Gleichung 2.39 beschrieben. Um abzuschätzen, welcher Teil des Imaginärteils von dem Drude-Term beschrieben wird, wurde zusätzlich (gestrichelt) der Imaginärteil mit subtrahiertem Drude-Term angegeben. Es wurde jeweils ein Spektrum aus Abbildung 3.16 grau hinterlegt, um eine Vorstellung davon zu geben, in wie weit der Drude-Term die Merkmale der Spektren beeinflusst.

Die Vermutungen aus der Analyse der Spektren selbst werden durch Abbildung 3.17 bestätigt. Bei GeTe ist abgesehen von dem Spektrum bei einer Heiztemperatur von  $T_{\text{Heiz}} = 500$  K keine Variation der optischen Eigenschaften ermittelbar. Bei  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  hingegen lässt sich sowohl die Abhängigkeit von der Bandlücke mit der Heiztemperatur, als auch die Verstärkung des Drude-Terms erkennen. Außerdem sieht man, dass der Drude-Term bei GeTe einen erheblichen Einfluss auf den gesamten Verlauf der Spektren bis 0,8 eV, bei  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  mindestens bis 0,3 eV besitzt. Somit beeinflusst der Drude-Term bei den verwendeten Dünnschichten mit ausreichender Schichtdicke deutlich mehr als eine Schichtdickenoszillation im FT-IR-Spektrum. Diese Ergebnisse konnten bei analog vermessenen Proben auf Siliziumsubstraten reproduziert werden [79].

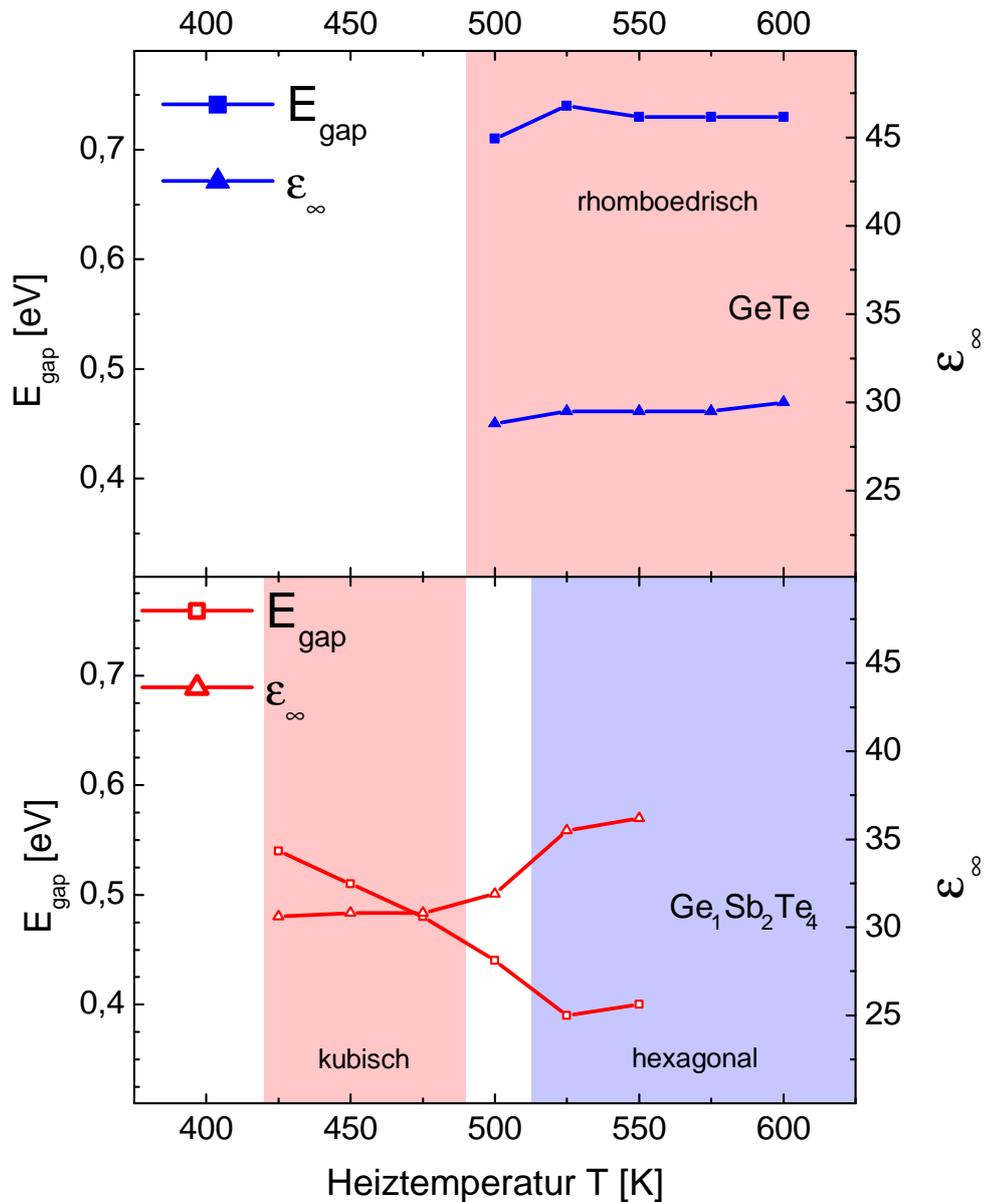
### 3.3.1.5 Diskussion der Ergebnisse der verschiedenen Methoden

In diesem Abschnitt werden zunächst die Ergebnisse aus den verschiedenen Methoden quantitativ diskutiert und miteinander verglichen. Anschließend werden mögliche physikalische Ursachen des untersuchten Effektes präsentiert.

In Abbildung 3.18 ist die spezifische Leitfähigkeit bei Raumtemperatur in Abhängigkeit von der Heiztemperatur aufgetragen. Für die Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeit wurde der Schichtwiderstand bei 300 K und mittels XRR ermittelter Schichtdicke von separaten Proben gemessen, die zusammen mit den Proben für die optischen und strukturellen Messungen mit der entsprechenden Heiztemperatur behandelt worden sind. Zusätzlich ist in Abbildung 3.18 die Leitfähigkeit eingetragen, die jeweils aus der optischen Messung ermittelt worden ist (schwarze Rauten). Es fällt auf, dass die Leitfähigkeit der amorphen Phase mit einer Größenordnung von etwa  $10^{-3}$  S/cm sehr gering ausfällt und auf der angegebenen Skala temperaturunabhängig ist. Für GeTe stellt sich die Leitfähigkeit nach der Kristallisation ebenfalls weitestgehend unabhängig von der thermischen Behandlung dar. Für  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  ist ein klarer Trend der spezifischen Leitfähigkeit erkennbar. Sie steigt mit zunehmender thermischer Behandlung deutlich, obwohl sich die Struktur nach XRD-Untersuchungen nicht ändert. Besonders für Leitfähigkeiten, die größer als  $10^2$  S/cm sind, gibt es eine gute Übereinstimmung der mit optischen und elektrischen Mitteln erhaltenen Leitfähigkeit. Für kleinere Leitfähigkeiten gibt es eine Abweichung. Die logarithmische Skala hebt allerdings den Unterschied sehr hervor. Ob dieser Unterschied ausschließlich einer Messgenauigkeit der optischen Bestimmung der Leitfähigkeit zuzuschreiben ist, oder vielleicht eine physikalische Ursache in der Unterschiedlichkeit der Methode hat, bleibt offen. Um die Absolutwerte zu vergleichen, sind die Werte zusätzlich in Tabelle 3.5 angegeben. Diese wird im nächsten Abschnitt diskutiert. Beachtet man, dass die Ermittlung der Leitfähigkeit mit Infrarotspektroskopie erst ab einer Größenordnung von etwa 1 S/cm überhaupt theoretisch möglich ist (siehe Abschnitt 2.3.2.2), so ist die Übereinstimmung der Werte und vor allem des Trends mit der Heiztemperatur überraschend gut. Dass sich die Leitfähigkeit mit beiden Methoden in der gleichen Größenordnung darstellt, ist ein zusätzlicher Hinweis darauf, dass Korngrenzen nicht den Hauptstreukanal für den elektrischen Transport in Phasenwechselmedien darstellen. Neben den strukturellen Erkenntnissen ist diese Übereinstimmung ein Beweis, dass eine Vergrößerung der Korngrenzen nicht für den gezeigten Effekt verantwortlich sein kann. Da bei Gleichstromexperimenten wie bei der van der Pauw-Methode Korngrenzen einen Beitrag zum Widerstand leisten, bei optischen Experimenten im Allgemeinen allerdings Korngrenzen unwichtig werden, können Korngrenzen auf Grund dieser Ergebnisse kaum zur Widerstandsveränderung beitragen. Diese muss mikroskopische Gründe haben. Das ist insofern plausibel, da bei großen optischen dielektrischen Konstanten, wie sie in Phasenwechselmaterialien auftreten, Korngrenzen, als Defekte betrachtet, eine große Ab-



**Abbildung 3.18:** Mit Hilfe der van der Pauw-Methode wurde die spezifische Raumtemperaturleitfähigkeit  $\sigma$  (durch Kenntnis der Schichtdicke mittels XRR) in Abhängigkeit von der Heiztemperatur  $T_{\text{Heiz}}$  von GeTe (blau) und Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> (rot) ermittelt. Zusätzlich ist die Leitfähigkeit angegeben, die sich aus der Auswertung des Drude-Terms ergibt (schwarz). Beide Methoden ergeben die gleichen Trends: Besonders innerhalb der kubischen Phase zeigt Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> eine deutliche Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Heiztemperatur, die nach der Kristallisation bei GeTe nicht beobachtet werden kann. Der Unterschied in den Leitfähigkeiten, der sich durch die unterschiedlichen Methoden ergibt, wird durch die logarithmische Auftragung verstärkt. Er zeigt aber, dass erst ab einer gewissen Leitfähigkeit die Detektion mit Hilfe der FT-IR-Methode möglich ist (siehe Kapitel 2.3.2.2).



**Abbildung 3.19:** Bandlücke  $E_g$  und optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  von GeTe und  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ , ausgewertet aus den dielektrischen Funktionen aus Abbildung 3.17. Sowohl die deutlich erkennbaren Trends der Bandlücke, als auch die der optischen dielektrischen Konstante von GeTe und  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  zeigen, dass bei  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  im Gegensatz zu GeTe der resonante Charakter der Bindungen bei größerer Heiztemperatur zunimmt.

**Tabelle 3.5:** Elektrische und optische Eigenschaften von GeTe und Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub>: Mit Bezug auf Abbildung 3.18 sind in einem Temperaturintervall von T<sub>Heiz</sub>= 425 bis 600 K elektrische und optische Parameter von GeTe und Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> aufgelistet. Neben der elektrischen Leitfähigkeit (ermittelt durch die van der Pauw-Methode ( $\sigma_{\text{vdP}}$ ) und aus den Drude-Parametern ( $\sigma$ )), der Drude-Stoßzeit  $\tau$ , der Ladungsträgerdichte  $n/m^*$  und Mobilität  $\mu \cdot m^*$  sind auch optische Parameter wie die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  und die Bandlücke  $E_g$  angegeben. Für Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> kann in der NaCl-Phase der Drude-Term nicht entkoppelt werden. Deshalb können in diesem Fall für die Transportparameter  $\tau$ ,  $n/m^*$  und  $\mu \cdot m^*$  nur Grenzen angegeben werden (siehe Abschnitt 2.3.2.2).

GeTe	$\sigma_{\text{vdP}} [\frac{\text{S}}{\text{cm}}]$	$\sigma [\frac{\text{S}}{\text{cm}}]$	$\tau$ [fs]	$\frac{n}{m^*} [10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}]$	$\mu \cdot m^* [\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}]$	$\epsilon_\infty$	$E_g$ [eV]
500 K	1338	1012	2,45	14,7	4,31	28,8	0,71
525 K	1803	1339	2,43	19,5	4,28	29,5	0,74
550 K	1929	1352	2,4	20,0	4,22	29,5	0,73
575 K	2045	1306	2,3	20,1	4,05	29,5	0,73
600 K	2096	1352	2,38	20,2	4,18	30,0	0,73
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	$\sigma_{\text{vdP}} [\frac{\text{S}}{\text{cm}}]$	$\sigma [\frac{\text{S}}{\text{cm}}]$	$\tau$ [fs]	$\frac{n}{m^*} [10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}]$	$\mu \cdot m^* [\frac{\text{cm}^2}{\text{Vs}}]$	$\epsilon_\infty$	$E_g$ [eV]
425 K	0,8	15	<1,04	>0,50	<1,83	30,6	0,54
450 K	2,2	26	<1,00	>0,93	<1,77	30,8	0,51
475 K	8,5	52	<0,81	>2,3	<1,42	30,8	0,48
500 K	24	114	~1,26	~3,21	~2,22	31,9	0,44
525 K	351	414	3,35	4,38	5,9	35,5	0,39
550 K	459	531	3,64	5,19	6,39	36,2	0,40

schirmung erfahren. Die mikroskopischen Streukanäle in Phasenwechselmaterialien werden im Folgenden weiter diskutiert.

Die Auswertung der Drude-Parameter zur Ermittlung der elektrischen Transportparameter nach Gleichung 2.31 findet man in Tabelle 3.5. Zusätzlich sind die Werte aus den Abbildungen 3.18 und 3.19 aufgelistet. Abbildung 3.19 zeigt die graphische Darstellung der optischen Analyse. Während sich die Bandlücke  $E_g$  und die optische dielektrische Konstante bei GeTe mit etwa  $E_g=0,73$  eV und  $\epsilon_\infty=30$  unabhängig von der thermischen Behandlung darstellen, besitzen sie bei Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> deutliche Abhängigkeiten von der Heiztemperatur. Die Werte für die optischen Parameter variieren leicht gegenüber den in Tabelle 3.2 angegebenen Werten. Der einzige Unterschied besteht in der Wahl des Reflektors. Während die Bandlücke von Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> deutlich mit der Heiztemperatur von 0,54-0,40 eV fällt, steigt die optische dielektrische Konstante von 30,6-36,2 an. Da die optische dielektrische Konstante nach Abschnitt

3.1 ein Maß für den Resonanzcharakter der Bindungen darstellt, kann aus der Abhängigkeit der optischen Eigenschaften von der Heiztemperatur nach Tabelle 3.5 geschlossen werden, dass sich der resonante Bindungsanteil durch thermische Behandlung bei  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  (oder auch  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ) vergrößern lässt. Bei GeTe wird die Stärke der resonanten Bindungen nicht mehr beeinflusst. Auch der Drude-Term erfährt in gleichem Maße eine Vergrößerung bei  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ . In den van der Pauw-Messungen vergrößert sich die Raumtemperatur-Leitfähigkeit durch die thermische Behandlung von  $10^0$ - $5 \cdot 10^2$  S/cm, bei der Auswertung des Drude-Terms gibt es mit  $10^1$ - $5 \cdot 10^2$  S/cm absolut eine beinahe ebenso große Differenz. Da der Drude-Term allerdings für kleine Heiztemperaturen nicht entkoppelt werden kann, können für diese Temperaturen nur Grenzen für die übrigen Transportparameter angegeben werden. Es lassen sich daraus aber bereits Schlussfolgerungen ableiten. Die Stoßzeiten  $\tau < 1$  fs der NaCl-Phase von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  sind außerordentlich klein. Damit gibt es auch kleine Mobilitäten  $\mu \cdot m^*$  im Vergleich zu Metallen und besonders im Vergleich zu gewöhnlichen Halbleitern (siehe Abschnitt 1.3). Für diese Stoßzeiten sind Ladungsträgerkonzentrationen von  $n/m^* > 10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$  nötig, damit die freien Ladungsträger einen Effekt auf die in Abbildung 3.16 dargestellten FT-IR-Spektren haben können. Für die hexagonale Phase ist die Stoßzeit mit etwa 3,5 fs größer als für die NaCl-Phase. Damit können die Transportparameter entkoppelt werden und es ergeben sich Ladungsträgerkonzentrationen von  $n/m^* = 5 \cdot 10^{20}$   $\text{cm}^{-3}$ . Es kann nicht nachgewiesen werden, ob sich die Ladungsträgerkonzentration mit der Heiztemperatur verändert hat, die Stoßzeit hat sich jedoch sicher vergrößert. Ein ähnliches Ergebnis wurde bereits von Lee et al. präsentiert, der beim Übergang von der NaCl-Phase zur hexagonalen Phase einen Anstieg in der Ladungsträgerdichte um 30%, in der Mobilität um das 20 fache angibt [32]. Für GeTe können die Drude-Parameter entkoppelt werden, es kann keine Änderung durch thermische Behandlung festgestellt werden. Mit Stoßzeiten von etwa 2,2 fs ergeben sich Ladungsträgerkonzentrationen von  $n/m^* = 2 \cdot 10^{21}$   $\text{cm}^{-3}$ . Diese Ergebnisse passen gut zu den Ergebnissen aus Abschnitt 3.2.1 und den dort angegebenen Literaturwerten.

Die elektrischen Transportparameter, wie die Stoßzeit  $\tau$  oder die Leitfähigkeit  $\sigma$ , ändern sich bei  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  und anderen ternären GeSbTe-Legierungen in gleicher Weise durch den Einfluss einer thermischen Behandlung wie optische Parameter, so etwa die Bandlücke  $E_g$  oder die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$ . Das bedeutet, dass es einen Zusammenhang geben muss zwischen dem elektrischen Transport und der vorhandenen chemischen Bindung. Der Vergleich der optischen dielektrischen Konstante mit der elektrischen Leitfähigkeit führt zu folgendem Ergebnis: Je größer der Anteil der resonanten Bindungen im System ist, desto besser ist der elektrische Transport. Diese Schlussfolgerung ist nur möglich, da man anhand von Systemen wie  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  beides durch eine thermische Behandlung verändern kann. Systeme wie GeTe besitzen elektrische und optische Eigenschaften unabhängig von der thermischen Behandlung. Deshalb ist es nicht möglich, nur mit diesem System den Zusammenhang zwischen den resonanten Bindungen und dem elektrischen Transport nachzuweisen, obwohl offensichtlich ist, dass auch GeTe einen hohen resonanten Bindungsanteil besitzt.

Die Existenz von resonanten Bindungen stellt ein gutes und allgemeines Modell zur Beschreibung charakteristischer Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien dar. Es bietet ein plausibles Bild für die Veränderung der chemischen Bindung, die durch den Anstieg der optischen dielektrischen Konstante auf Grund der thermischen Behandlung gegeben ist und bildet die Grundlage für die Verknüpfung mit den elektrischen Eigenschaften. Es ist jedoch schwierig, mit diesem Modell mikroskopisch zu verstehen, was bei  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  durch das Heizen passieren kann. T. Siegrist hat in diesem Zusammenhang auf eine Veröffentlichung von Matsunaga verwiesen [56]. In der metastabilen NaCl-Phase befinden sich die Tellur-Atome auf einem Untergitter und Germanium, Antimon und Leerstellen ordnen sich bei der Kristallisation zunächst ungeordnet auf dem anderen Untergitter. Die stabile hexagonale Phase besitzt keine intrinsischen Leerstellen. Um von der NaCl-Struktur zur hexagonalen Struktur zu gelangen, müssen sich die Leerstellen, die Germanium- und Antimon-Atome in einer bestimmten Weise ordnen. Wenn sich die Leerstellen in bestimmten Ebenen anordnen, und die NaCl-Struktur in diesen Leerstellenebenen kollabiert, bildet sich die hexagonale Struktur aus. Dieser Mechanismus erklärt sowohl den Anstieg von  $\epsilon_\infty$ , als auch Ergebnisse der Strukturbestimmung, da die mittelreichweitige Ordnung im System erhöht wird. Obwohl eine gewisse Steigerung der Ordnung auf dem einen Untergitter stattfindet, führt dies nicht umgehend zu einer Bildung der hexagonalen Ebenen. Dafür muss die Ordnung ein bestimmtes Maß erreicht haben. Da die Ordnung auf diesem Untergitter, und damit die mittelreichweitige Ordnung im System (siehe Abschnitt 3.1) ansteigt, erhöht sich auch der Anteil an resonanten Bindungen im System. Die Verbesserung der mittelreichweitigen Ordnung im System würde auch die Stoßzeit freier Ladungsträger verlängern und erklärt den Anstieg der elektrischen Leitfähigkeit.

Für GeTe ist dieser Mechanismus nicht möglich. Nach der Kristallisation findet durch eine thermische Behandlung noch in einem gewissen Maß eine Ausheilung von Defekten oder Korngrenzen statt. Dies beeinflusst die optischen Eigenschaften nicht- und kaum die elektrischen. Der für GeSbTe-Legierungen wie  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  gezeigte Effekt kann für elektronische Anwendungen sowohl vielversprechende Möglichkeiten bieten, als auch eine Quelle für Probleme darstellen. Da der elektrische Widerstand in elektrischen Speicheranwendungen zur Identifizierung der Phase benötigt wird, muss eine gute Kontrolle dieser Messgröße gewährleistet sein. Dies gilt besonders im Hinblick auf Datenspeicher mit mehr als zwei Zuständen (Stichwort: *Multi-Level-Storage*).

Die Messungen an den beiden Systemen GeTe und  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  haben bereits viele Erkenntnisse geliefert bezüglich des Zusammenhangs der resonanten Bindungen und des elektrischen Transports in Phasenwechselmaterialien. Aktuelle Forschungsprojekte versuchen diesen Zusammenhang auf alle Phasenwechselmaterialien allgemeingültig zu erweitern. Es wird daran gearbeitet, die Erkenntnisse des elektrischen Transports mit dem optischen Kontrast als Maß für die Stärke der Resonanzbindungen zu korrelieren. Wenn dies gelingt, kann man elektrische Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien in einem gewissen Maße mit

der Kenntnis der resonanten Bindungen einstellen. Die Art der resonanten Bindungen würde eine Design-Regel für gute Phasenwechselmaterialien (auch für elektronische Anwendungen) bilden. Natürlich muss man beachten, dass zusätzliche Effekte für den elektrischen Transport verantwortlich sind, wie beispielsweise Defektkonzentrationen. Eine Herausforderung besteht auch noch beispielsweise darin, die mathematische Beschreibung der Resonanzbindungen zu prüfen. Es wird derzeit auch getestet, inwieweit sich eine Veränderung der resonanten Bindungen auch auf andere Größen, wie zum Beispiel auf die effektive Masse auswirken kann. Dieser Messprozess dauert noch an und ist vielversprechend für eine Verallgemeinerung der Erkenntnisse aus den in diesem Abschnitt vorgestellten Messserien.

### 3.3.2 Drift

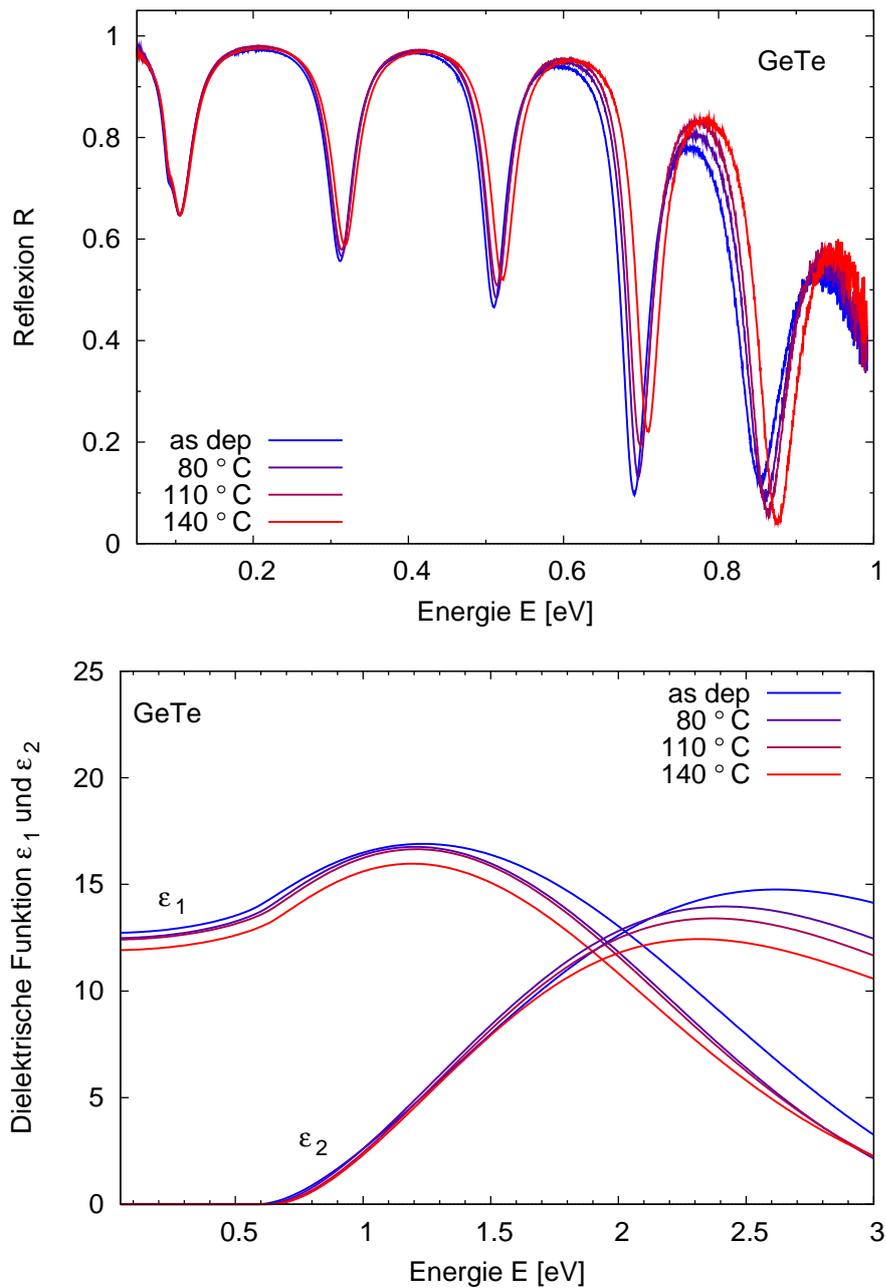
Das Ansteigen des spezifischen Widerstands eines amorphen Phasenwechselmaterials mit der Zeit wird als *Drift* bezeichnet und ist vor allem im Hinblick auf Speicheranwendungen mit mehr als zwei unterschiedlichen Zuständen (*Multi-Level-Storage*) hinderlich. Denn verschiedene Zustände werden dadurch realisiert, dass sie mit Hilfe von verschiedenen Strompulsen durch unterschiedliche Abkühlraten unterschiedliche spezifische Widerstände besitzen. Die *Drift* bedeutet eine Instabilität dieses Zustands und führt zu einem Informationsverlust. Die zeitliche Stabilität einer metastabilen Phase ist immer abhängig von der Temperatur, da es eine energetisch günstigere Phase gibt, die mit Hilfe einer bestimmten Aktivierungsenergie erreicht werden kann. Durch systematisches Heizen kann damit die Langzeitstabilität bei Raumtemperatur untersucht werden. Es wird gezeigt, dass die erhaltenen Ergebnisse eine Erklärung des Phänomens *Drift* bieten.

#### 3.3.2.1 Optische Daten für GeTe und Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>

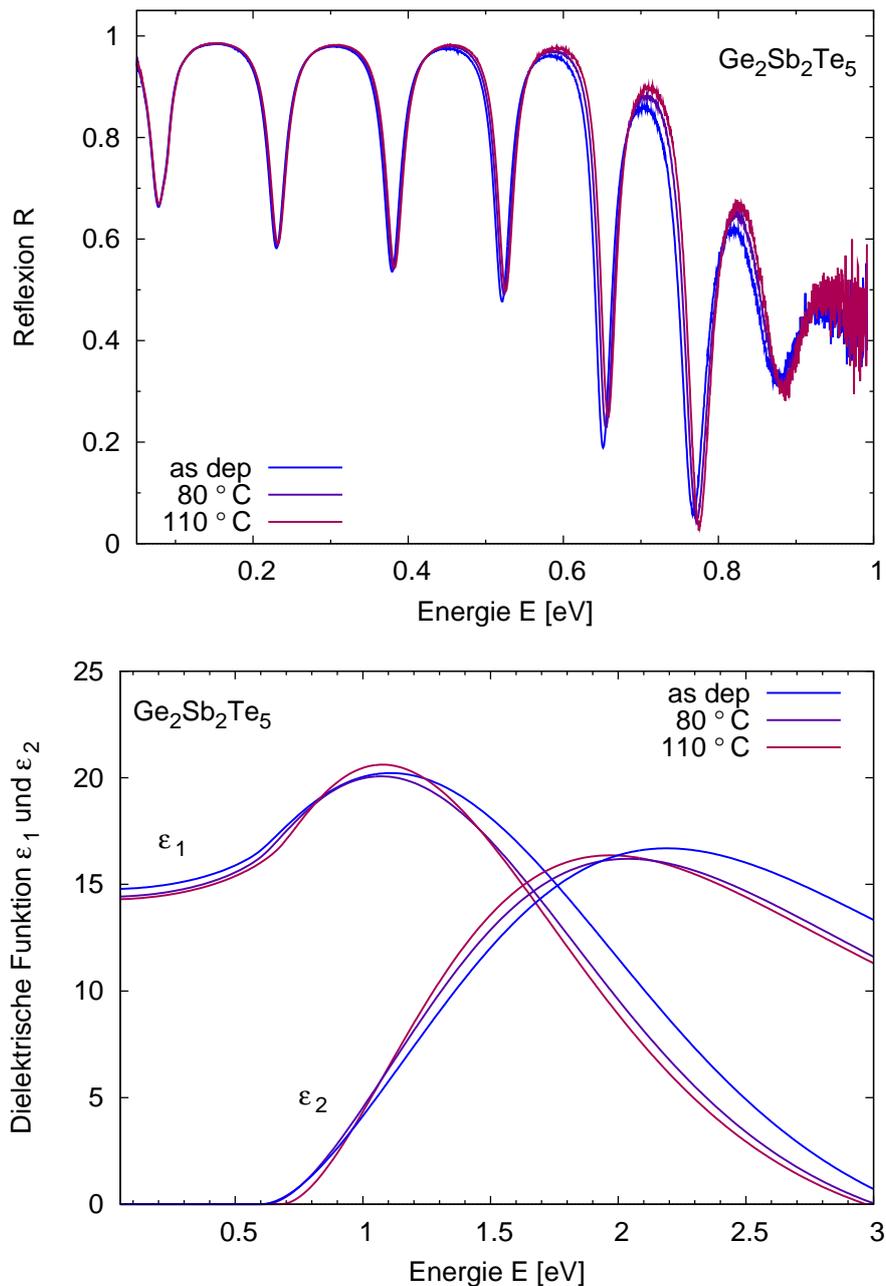
Im Rahmen der systematischen Erforschung der optischen Eigenschaften von Phasenwechselmaterialien in Abhängigkeit von der Heiztemperatur wurden für GeTe und Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> auch Temperaturen gewählt, die sich unterhalb der Kristallisationstemperatur befinden, um sich ausschließlich mit der amorphen Phase auseinanderzusetzen. Mit XRD wurde von P. Merkelbach verifiziert, dass keine Kristallisation stattgefunden hat. Die beiden Abbildungen 3.20 und 3.21 zeigen jeweils FT-IR-Reflexionsspektren, sowie die zugehörige dielektrische Funktion. Analog zu Abschnitt 3.1 sind die dielektrischen Funktionen für diese Legierungen in der amorphen Phase durch Gleichung 2.38 gegeben und wurden durch Anpassung mit Hilfe einer Kombination aus FT-IR- und Ellipsometriedaten (65° und 75°) ermittelt. Bei den FT-IR-Daten gibt es zwei nennenswerte Trends. Zum einen wird der Abstand zwischen den Schichtdickenzosillationen mit der Heiztemperatur größer. Dies könnte entweder daran liegen, dass die Schichtdicke abnimmt, was jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit durch

Anpassung oder mit Hilfe der Profilometrie nicht nachgewiesen werden konnte, oder die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  nimmt ab. Außerdem ist deutlich zu erkennen, dass die Werte der Maxima im Bereich der Bandlücke ansteigen. Dies kann nur durch eine Abnahme der Absorption in diesem Bereich zu erklären sein. Zwei Mechanismen könnten dafür verantwortlich sein. Die sogenannten *Tail States*, in amorphen Systemen durch Unordnung hervorgerufene lokalisierte Zustände in der Nähe der Bandlücke, könnten durch das Heizen abnehmen. Dies wird auch als das Ausheilen von Defekten (lokalen Zuständen) bezeichnet. Das O’Leary, Johnson, Lim-Modell (OJL) berücksichtigt im Gegensatz zum Tauc-Lorentz-Modell diese lokalen Zustände zusätzlich zur Bandlücke und es wurde der Versuch unternommen, dieses für die amorphen Systeme anzuwenden. Doch leider gibt es einen Fehler in der verwendeten SCOUT-Software bezüglich des OJL-Modells, weshalb an dieser Stelle nur ein Ausblick gegeben werden kann. Es wäre schön, wenn die Spektren noch mit einer anderen für das OJL-Modell funktionierenden Software analysiert wird. Das Ausheilen von Defekten ist zunächst prinzipiell unabhängig von einer Änderung der Interbandübergänge. Diese wiederum wäre die zweite mögliche Ursache. Eine mit der Heiztemperatur vergrößerte Bandlücke kann sowohl die Verkleinerung der Absorption im energetischen Bereich der Bandlücke, als auch die Veränderung im Abstand der Schichtdickenzosillationen, also die Veränderung von  $\epsilon_\infty$ , erklären. Denn nach dem Penn-Modell nimmt die optische dielektrische Konstante  $\epsilon_\infty$  mit steigender Bandlücke ab [29]. Allerdings ist anzumerken, dass in amorphen Systemen eine mikroskopische Definition einer Bandlücke oder eines Defektes mit Schwierigkeiten verbunden ist. Deshalb ist auch denkbar, dass eine durch Heizen hervorgerufene strukturelle Veränderung sich neben einer Veränderung der Interbandübergänge zusätzlich auch auf die Eigenschaften von lokalisierten Zuständen auswirken könnte.

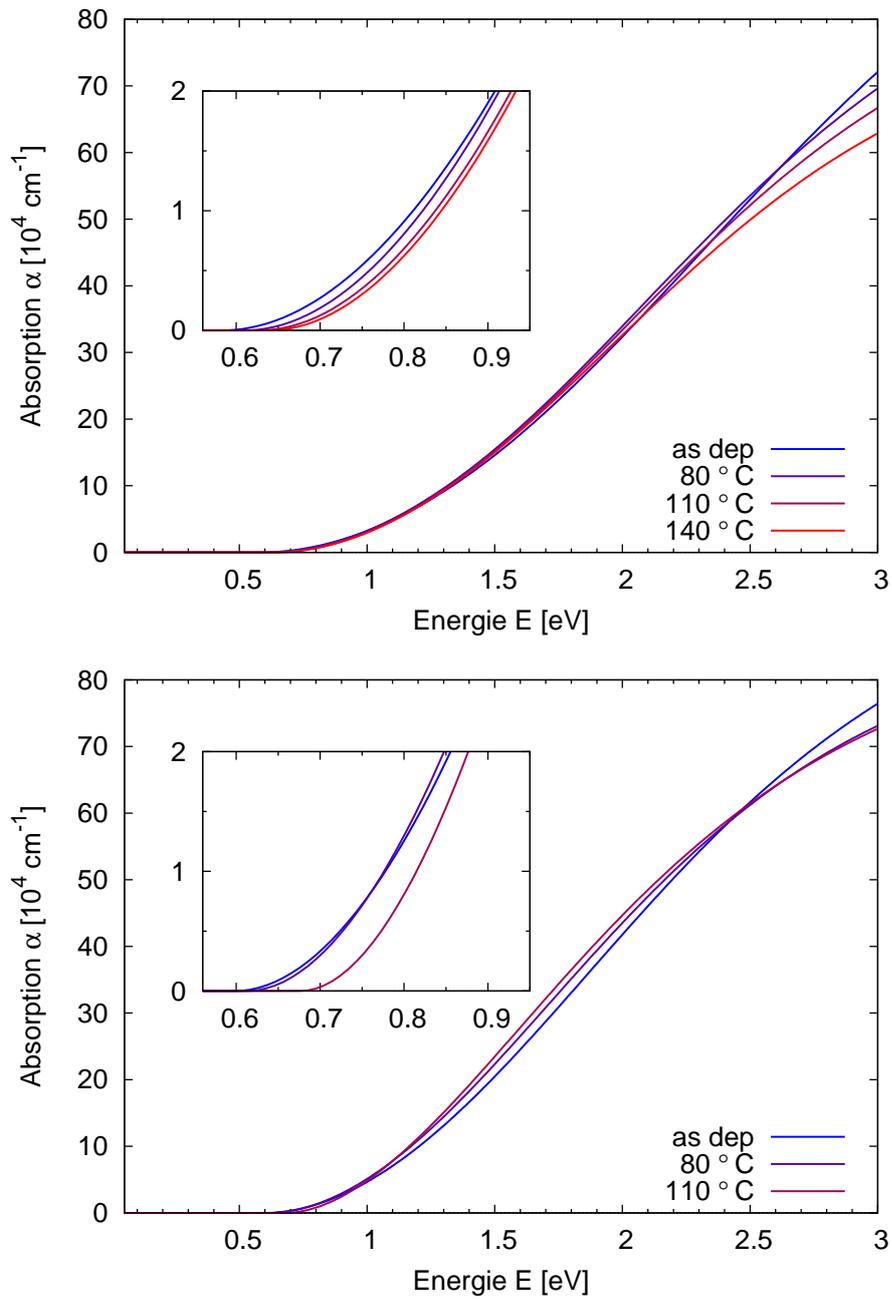
Die Absorption von *Tail States* ist üblicherweise deutlich geringer als die von Interbandübergängen [126]. Für Dünnschichten mit Schichtdicken im Mikrometerbereich ist es daher sehr schwierig, mit optischer Spektroskopie Aussagen über lokalisierte Zustände zu machen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden die Spektren mit Hilfe des Tauc-Lorentz-Oszillators beschrieben. Die Beschreibung von *Tail States* ist mit diesem Oszillator nicht möglich. Die Variation der Interbandübergänge mit der Temperatur kann jedoch mit großer Aussagekraft untersucht werden, da dieser Oszillator ein gutes Modell für die Interbandübergänge sowohl für den Bereich der Bandlücke als auch energetisch darüber hinaus ist. Insbesondere wird die Absorption untersucht, die sich aus der angegebenen dielektrischen Funktion (mit Gleichung 2.13) ergibt. Abbildung 3.22 zeigt den Verlauf der Absorption für GeTe und Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub>. Der energetische Bereich der Bandlücke (bei  $\alpha = 10000 \text{ cm}^{-1}$ ) ist vergrößert dargestellt. Besonders in der Vergrößerung ist zu erkennen, dass sich die Kurvenverläufe im Bereich der Bandlücke parallel verschieben. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke ist nicht groß, kann aber aufgelöst werden. Die Bandlücke steigt mit größerer Heiztemperatur. Zwischen 2,5-3,0 eV ist zu erkennen, dass die Absorption der Interbandübergänge ebenfalls mit der Heiztemperatur abnimmt. Dies ist ein klares Indiz, dass die Veränderung der optischen Eigenschaften auf eine Veränderung der Bandlücke, und somit auf die Interbandübergänge



**Abbildung 3.20:** FT-IR-Reflexionsspektren bei Raumtemperatur (oben) von GeTe-Dünnschichten (Schichtdicke: 0,81  $\mu\text{m}$ ; Substrat: Aluminium) zeigen eine Abhängigkeit von der thermischen Behandlung  $T_{\text{Heiz}}$  (Heizrate 5 °C/min, Heizdauer 30 min). Die dielektrische Funktion (unten), ermittelt aus der Anpassung des Modells aus Gleichung 2.38 an die FT-IR-Spektren und zusätzlichen Ellipsometerspektren (65° und 75°) zeigt die Auswirkung auf die Interbandübergänge (siehe auch Abbildung 3.22) und die optische dielektrische Konstante.



**Abbildung 3.21:** FT-IR-Reflexionsspektren bei Raumtemperatur (oben) von  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Dünnschichten (Schichtdicke:  $1,02\ \mu\text{m}$ ; Substrat: Aluminium) zeigen eine Abhängigkeit von der thermischen Behandlung  $T_{\text{Heiz}}$  (Heizrate  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Heizdauer 30 min). Die dielektrische Funktion (unten), ermittelt aus der Anpassung des Modells aus Gleichung 2.38 an die FT-IR-Spektren und zusätzlichen Ellipsometerspektren ( $65^\circ$  und  $75^\circ$ ) zeigt die Auswirkung auf die Interbandübergänge (siehe auch Abbildung 3.22) und die optische dielektrische Konstante.



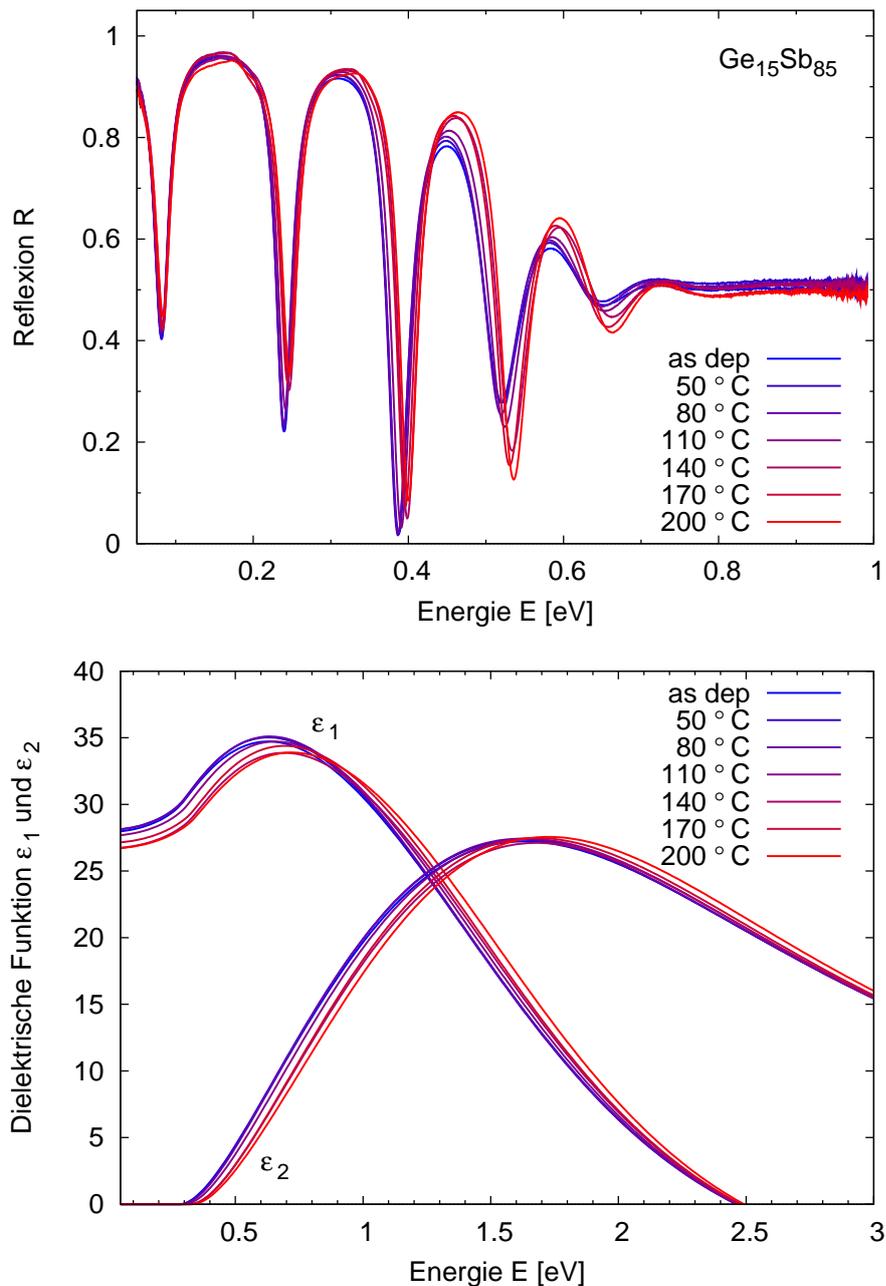
**Abbildung 3.22:** Verhalten der Absorption von GeTe (oben) und Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> (unten), berechnet aus der dielektrischen Funktion aus Abbildung 3.20 und 3.21 mit Hilfe der Gleichung 2.13. Der Bereich der Bandlücke ( $\alpha = 10000 \text{ cm}^{-1}$ ) ist vergrößert dargestellt, um die Abhängigkeit der Bandlücke von der thermischen Behandlung erkennen zu können.

zurückzuführen sind. *Tail States* sind in diesem Fall für eine Erklärung der Veränderung der Absorption in den FT-IR-Spektren nicht mehr nötig.

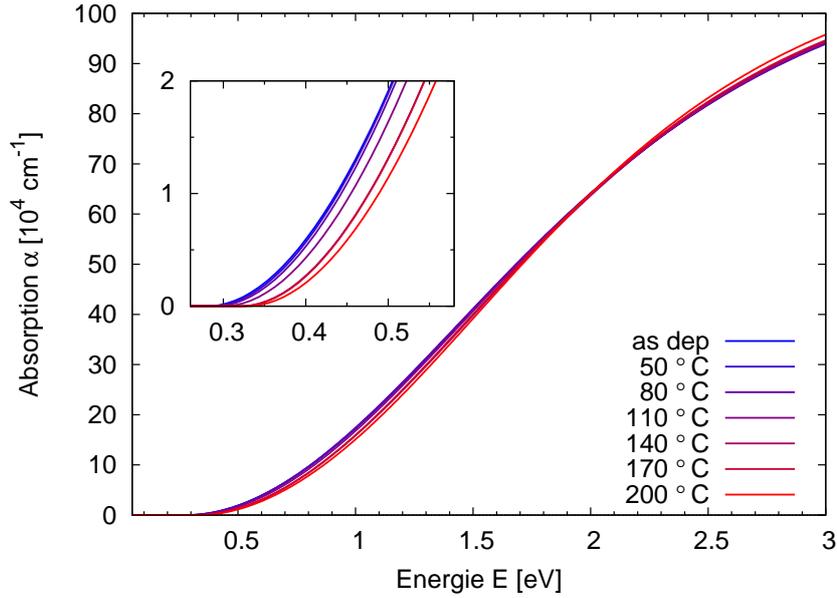
#### 3.3.2.2 Optische Daten für $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$

Die vielversprechenden optischen Messungen an GeTe und  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  führten zu einer systematischen Untersuchung des Drift-Phänomens in der amorphen Phase. Dieses Projekt koordiniert D. Krebs und ist zur Zeit noch in Bearbeitung. Durch Kombination verschiedener Messmethoden soll der Transport im Amorphen allgemein und insbesondere die beschriebene *Drift* des Widerstands erklärt werden. Die Ergebnisse dieses Projekts könnten zusätzlich helfen, das Phänomen *Threshold Switching* (Abbildung 2.2) zu ergründen, da zur Erklärung von Phänomenen bei hohen elektrischen Feldern wie dem *Threshold Switching* zuerst das Verhalten bei geringen Feldern erklärt werden muss. Unter anderem werden zu diesem Zweck Seebeck, MPC (*Modulated Photocurrent*), FT-IR, Ellipsometrie, XRD und PDS (*Photothermal Deflection Spectroscopy*) durchgeführt. Die optischen Messungen wurden in Zusammenarbeit mit M. Woda und A. Herpers erstellt und vom Autor analysiert und interpretiert. Die erste Wahl für ein zu untersuchendes Material fiel auf  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ , da es sich wegen seiner hohen Kristallisationstemperatur ( $T_C=247\text{ °C}$ ) [127] besonders gut für die Untersuchung der amorphen Phase einer Phasenwechsellegierung eignet, da ein großes Temperaturintervall untersucht werden kann.

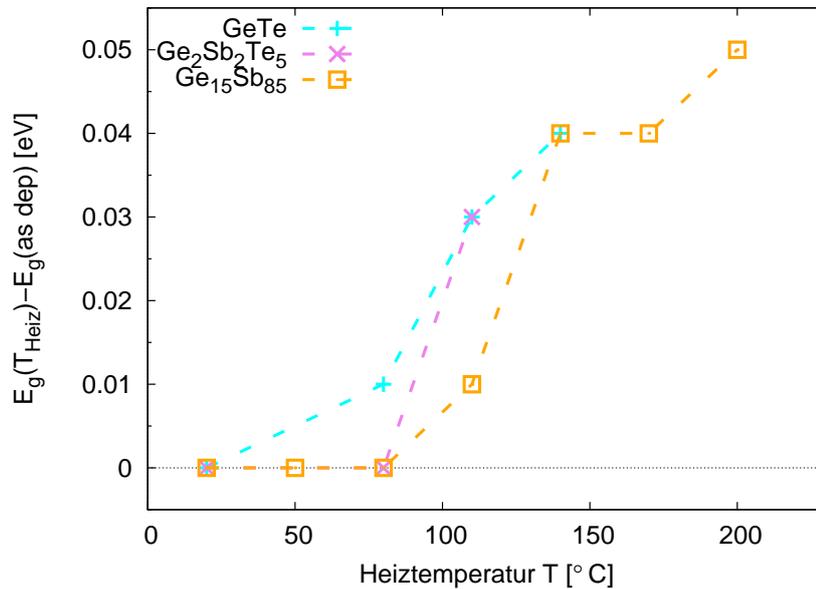
Die FT-IR-Spektren und die zugehörigen dielektrischen Funktionen werden in Abbildung 3.23 gezeigt. In  $30\text{ °C}$ -Schritten sind die Daten analog zu Abbildung 3.20 und 3.21 ermittelt und ausgewertet worden. Die Daten von  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$  führen im Wesentlichen zu den gleichen Schlüssen, wie die Daten von GeTe oder  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  zuvor. Der Absolutwert der Bandlücke von  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$  ist nach Abbildung 3.24 deutlich kleiner, was nach Abschnitt 3.1.2 zu erwarten ist. Das Verhalten der Bandlücke mit der Temperatur ist aber relativ ähnlich. Besondere Erwähnung verdient das Spektrum zur Heiztemperatur  $T_{\text{Heiz}}=140\text{ °C}$ . Da es während des Heizens ein Problem mit dem Argonfluss gegeben hat, könnte sich eine etwas erhöhte Temperatur eingestellt und auch eine ungewollte Oxidschicht gebildet haben. Um die Ähnlichkeit der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke mit den beiden anderen Systemen zu verdeutlichen, sind die ermittelten Bandlücken der drei untersuchten Legierungen in Abbildung 3.25 bezogen auf die Bandlücke des amorphen Systems nach der Deposition gegen die Heiztemperatur aufgetragen. Dieses Verhalten führt zu einer möglichen Erklärung für das Phänomen *Drift*, die im Folgenden erläutert wird.



**Abbildung 3.23:** FT-IR-Reflexionsspektren bei Raumtemperatur (oben) von  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ -Dünnschichten (Schichtdicke:  $0,69 \mu\text{m}$ ; Substrat: Aluminium) zeigen eine Abhängigkeit von der thermischen Behandlung  $T_{\text{Heiz}}$  (Heizrate  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , Heizdauer 60 min). Die dielektrische Funktion (unten), ermittelt aus der Anpassung des Modells aus Gleichung 2.38 an die FT-IR-Spektren und zusätzlichen Ellipsometerspektren ( $65^\circ$  und  $75^\circ$ ) zeigt die Auswirkung auf die Interbandübergänge (siehe auch Abbildung 3.24) und die optische dielektrische Konstante.



**Abbildung 3.24:** Verhalten der Absorption von  $\text{Ge}_{15}\text{Sb}_{85}$ , berechnet aus den optischen Eigenschaften aus Abbildung 3.23 mit Hilfe der Gleichung 2.13. Der Bereich der Bandlücke ( $\alpha = 10000 \text{ cm}^{-1}$ ) ist vergrößert dargestellt, um die Abhängigkeit der Bandlücke von der thermischen Behandlung erkennen zu können.



**Abbildung 3.25:** Abhängigkeit der Differenz  $E_g(T_{\text{Heiz}}) - E_g(\text{as dep})$  von der thermischen Behandlung ( $T_{\text{Heiz}}$ ). Mit Hilfe des Standard Transport-Modells (siehe Abschnitt 3.3.2.3) lässt sich die Drift des Widerstands in der amorphen Phase durch eine größer werdende Bandlücke und damit eine Veränderung des gesamten elektronischen Systems erklären.

### 3.3.2.3 Standard Transport-Modell

Wie in Abschnitt 3.1 erläutert, verhalten sich die optischen Eigenschaften amorpher Phasenwechsellegierungen wie die von gewöhnlich kovalent gebundenen Halbleitern. Sie besitzen eine Bandlücke und eine optische dielektrische Konstante von  $\epsilon_\infty=10-20$ . Abgesehen davon, dass die Absolutwerte von Transportparametern wie der Ladungsträgerkonzentration  $n$  oder der Stoßzeit  $\tau$  in amorphen Legierungen unter Umständen nicht mit klassischen kristallinen Halbleitern zu vergleichen sind, so kann der elektronische Transport doch analog mit dem „Standard Transport-Modell“ beschrieben werden [128]. Eine Annahme hierzu ist, dass der elektronische Transport im Wesentlichen durch angeregte Zustände dominiert wird und die lokalisierten Zustände nicht zum Transport beitragen.

Die Anzahl der Ladungsträger  $n$ , die sich in einem angeregten Zustand befinden, wird durch Gleichung 3.3 bestimmt.

$$n = 2 \int_{E_M}^{\infty} g(E) f_F(E, E_F, T) dE \quad (3.3)$$

Dabei ist  $E_M$  die Energie der Mobilitäts-Grenze, bzw. im Bild eines kristallinen Halbleiters die Bandlücke  $E_g$ . Der Vorfaktor beachtet die beiden unterschiedlichen Möglichkeiten für den Spin. Die Unterscheidung zwischen  $E_M$  und  $E_g$  wird gemacht, da Interbandübergänge mit den kleinstmöglichen Energien in amorphen Systemen zunächst zu lokalisierten Zuständen führen. Somit gilt für amorphe Systeme im Allgemeinen  $E_M > E_g$ . Mit  $g(E)$  ist der Verlauf der Zustandsdichte, mit  $E_F$  die Fermi-Energie und mit  $f_F$  ist die Fermi-Dirac-Verteilung gemeint:

$$f_F(E, E_F, T) = \left( 1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \right)^{-1} \quad (3.4)$$

$k_B$  ist die Boltzmannkonstante. Da üblicherweise die Fermienergie einige  $k_B T$  von der Mobilitäts-Grenze entfernt ist, kann die Fermi-Dirac-Verteilung zur Boltzmann-Verteilung vereinfacht werden:

$$f_B = \exp\left(-\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \quad (3.5)$$

Damit ergibt sich für die Anzahl der freien Ladungsträger  $n$ , die sich in der Nähe der Mobilitäts-Grenze befinden, die Abhängigkeit aus Gleichung 3.6. Dabei ist die Annahme

gemacht, dass sich alle vorhandenen freien Ladungsträger energetisch bei der Mobilitäts-Grenze befinden.

$$n = 2g(E_M)k_B T \exp\left(-\frac{E_M - E_F}{k_B T}\right) \quad (3.6)$$

Für die Mobilität  $\mu$  der Elektronen, die unter dem Einfluss eines kleinen elektrischen Feldes zusätzlich zur thermisch zufälligen Bewegung eine durch das Feld definierte Driftgeschwindigkeit erfahren, gibt es ebenfalls eine Temperaturabhängigkeit. Damit ergibt sich für die Leitfähigkeit allgemein folgende Abhängigkeit:

$$\sigma(T) = |q| n(T)\mu(T) = \sigma_0(T) \exp\left(-\frac{E_M - E_F}{k_B T}\right) \quad (3.7)$$

$\sigma_0(T)$  ist der Vorfaktor der Leitfähigkeit. Der exponentielle Term beinhaltet den energetischen Abstand zwischen der Mobilitäts-Grenze  $E_M$  und der Fermi-Energie  $E_F$ , die sich für undotierte klassische Halbleiter inmitten der Bandlücke  $E_g$  befindet. Diese Differenz  $E_M - E_F$  ist somit gleich der halben Bandlücke  $E_g$ . Eine Diskussion von Gleichung 3.7 führt zu folgender Schlussfolgerung: Bei einer bestimmten Temperatur  $T = \text{konst}$  nimmt die Leitfähigkeit mit steigender Bandlücke ab, das heißt der Widerstand nimmt zu. Gleichung 3.7 könnte man demnach auch folgendermaßen auffassen:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp(-\text{konst} \cdot E_g(t)) \quad (3.8)$$

Driftuntersuchungen an amorphen  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  zeigten, dass die Leitfähigkeit zeitlich einem Potenzgesetz folgt [129]. Demnach muss die Bandlücke eine logarithmische Abhängigkeit von der Zeit  $t$  besitzen, um diese experimentellen Daten mit Gleichung 3.8 zu erklären. Das Standard Transport-Modell liefert in jedem Fall prinzipiell eine plausible Erklärung des Phänomens Drift über eine mit der Zeit steigende Bandlücke in amorphen Systemen. Eine mögliche Ursache könnte eine strukturelle Relaxation sein, wobei an dieser Stelle nur Spekulationen möglich sind. Analog zu einer Peierlsverzerrung in kristallinen Materialien [104] könnte eine Relaxation hin zu maximal gesättigten Elektronenpaarbindungen für eine zeitlich kontinuierliche Öffnung der Bandlücke verantwortlich sein.

### 3.3.3 Kristallisation von GeTe-Dünnschichten

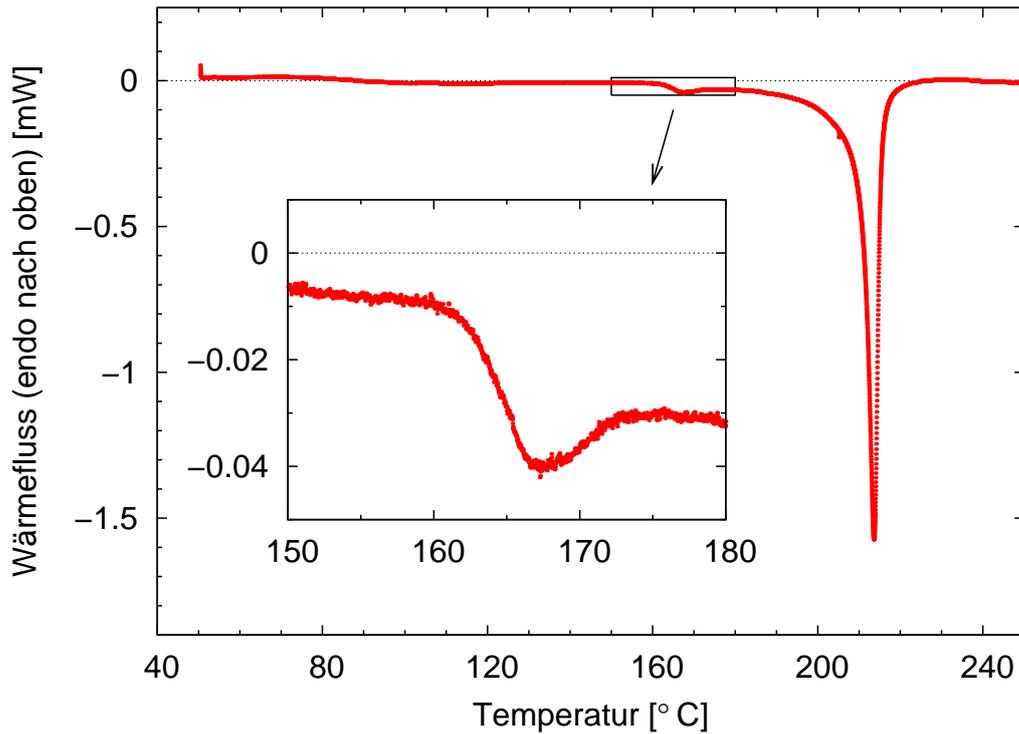
GeTe-Dünnschichten zeigen bei der Kristallisation überraschende physikalische Eigenschaften. Obwohl bei einer temperaturabhängigen Vierpunkt-Messung der Schichtwiderstand bei ca. 160 °C einen deutlichen Einbruch erfährt, wie es bei der Kristallisationstemperatur üblicherweise erwartet ist [21], zeigen andere Messverfahren (XRD, DSC), dass die Kristallisationstemperatur von GeTe erst bei 210 °C liegt. Um diesen Aspekt zu untersuchen, wurde eine GeTe-Probe mit den Standard-Heizparametern (Heizdauer 30 min, Heizrate 5 K/min) und einer Heiztemperatur von  $T_{\text{Heiz}}=165$  °C behandelt und die Ergebnisse mit denen aus Abschnitt 3.3.1 und 3.3.2 verglichen. Neben struktureller, optischer und elektrischer Charakterisierung werden die Ergebnisse von kalorimetrischen Messungen von M. Klein und T. Sontheimer hinzugenommen, um einen Einblick in das Kristallisationsverhalten eines GeTe-Dünnschichtfilms zu bekommen. Besonders bemerkenswert ist, dass hierzu die optische Analyse entscheidend zum Verständnis des speziellen Kristallisationsverhalten beiträgt.

Normalerweise würde ein amorphes System, als Dünnschicht hergestellt, unter dem Einfluss einer gleichmäßig steigenden Temperatur solange in der amorphen Phase bleiben, bis die Kristallisationstemperatur erreicht ist. Sobald Kristallisationskerne in einer gewissen Größe entstanden sind, wachsen die kristallinen Bereiche, bis der ganze Film vollständig kristallisiert ist. Dieser Abschnitt wird zeigen, dass dies bei GeTe-Dünnschichten nicht der Fall ist.

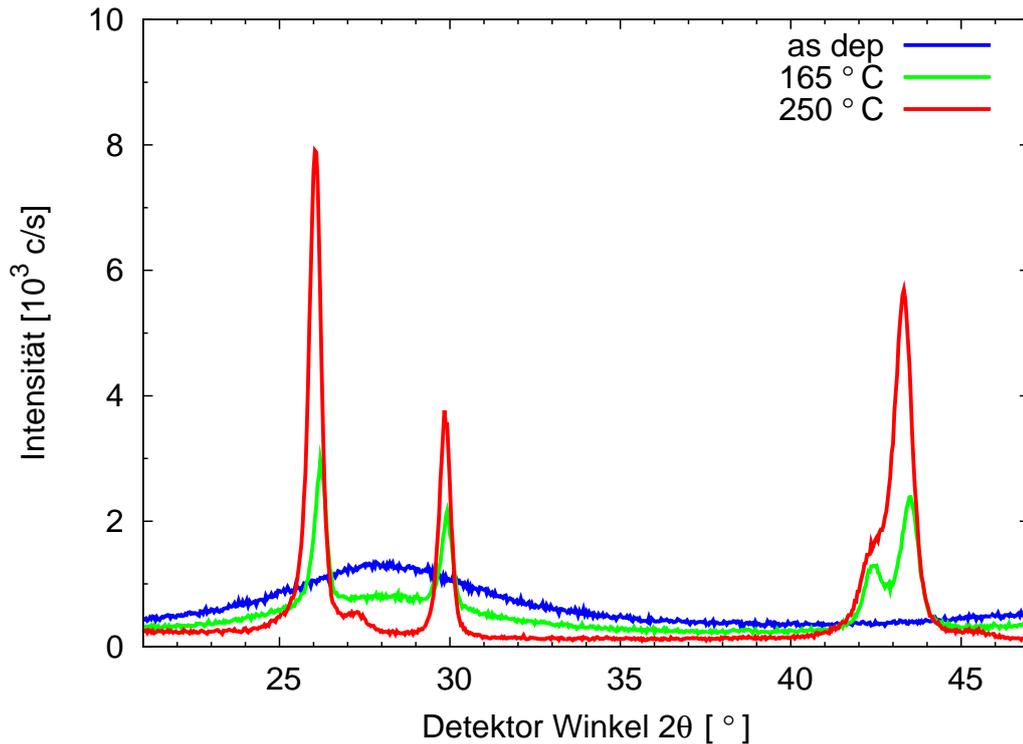
Abbildung 3.26 zeigt eine DSC-Messung (siehe Abschnitt 2.4.5.4) von GeTe, die von T. Sontheimer und M. Klein durchgeführt worden ist. Das pulverförmige Material wurde im amorphen Zustand nach der Deposition in Aluminium-Behältern mit einer Heizrate von 1 °C/min vermessen. Bei 210 °C ist deutlich der exotherme Peak der Kristallisation zu erkennen. Ab 90 °C gibt es einen geringfügigen Wärmefluss, dem strukturelle Relaxationsprozesse in der amorphen Phase zugeordnet werden können. Der interessanteste Bereich, zusätzlich vergrößert dargestellt, beginnt bei 162 °C. Falls diesem Merkmal Kristallisationsprozesse zugeordnet werden können, stellt sich die Frage, warum das System bei so einer langsamen Heizrate erst 50 °C später vollständig kristallisiert.

Im Folgenden werden elektrische, strukturelle und optische Eigenschaften der oben genannten Probe mit folgenden GeTe-Filmen verglichen. Als Beispiel eines kristallinen GeTe-Films dienen aus Abschnitt 3.3.1 bekannte Proben der gleichen Depositionsserie mit der Heiztemperatur  $T_{\text{Heiz}}=250$  °C. Als Vergleiche mit der amorphen Phase dienen aus Abschnitt 3.3.2 bekannte, nach Deposition thermisch unbehandelte Proben einer gleichen Depositionsserie.

Die spezifische Leitfähigkeit der amorphen Probe ist bei Raumtemperatur mit  $\sigma = 5,3 \cdot 10^{-4}$  S/cm sehr niedrig und gut zu unterscheiden von der kristallinen Leitfähigkeit der



**Abbildung 3.26:** Mit einer Heizrate von 1 K/min wurde mit Hilfe des DSC der Wärmefluss von GeTe gemessen und gegen die Temperatur aufgetragen. Zuvor wurde die Nulllinie von der Messung subtrahiert. Es gibt knapp 50° C vor dem eigentlichen Kristallisationspeak bei 210° C einen deutlichen Wärmeverlust im System. Diese Messung wurden von T. Sontheimer und M. Klein durchgeführt [101].



**Abbildung 3.27:** XRD: Vergleich der Röntgendiffraktogramme von amorphen (blau) und kristallinen (rot) GeTe-Dünnschichten mit dem der 165 °C-Probe: Diese Probe zeigt sowohl deutlich den diffusen Hintergrund eines amorphen Spektrums, als auch die klaren Peaks, die einer rhomboedrischen Struktur von kristallinem GeTe zugeordnet werden können. Diese Daten wurden von P. Merkelbach zur Verfügung gestellt [125].

250 °C-Probe mit  $\sigma = 1803 \text{ S/cm}$ . Die 165 °C-Probe zeigte eine Leitfähigkeit von 1380 S/cm. Dieser Wert ist sehr nah an dem Wert der kristallinen Probe und lässt vermuten, dass zumindest bereits kristalline durchgängige Pfade innerhalb des Dünnschicht existieren. Da sich die Kontaktnadeln des Vierpunkt-Messplatzes oben auf dem Film befinden, könnte es ebenfalls ein erster Hinweis sein, dass nur eine oberflächennahe Region kristallisiert ist.

In Abbildung 3.27 werden Röntgenmessungen dieser drei Filme präsentiert, die von P. Merkelbach zur Verfügung gestellt worden sind. Amorphes GeTe zeigt ausschließlich den diffusen Hintergrund. Kristallines GeTe zeigt erwartungsgemäß das Diffraktogramm einer -3M (rhomboedrischen) Struktur. Bei 26°, 30°, 42° und 43° sind die (100), (110), (211) und (-110) Peaks dieser Struktur zu erkennen. Der kleine Peak bei 27° kann kristallinem Germanium zugeordnet werden [125]. Das Diffraktogramm der 165 °C-Probe zeigt deutlich sowohl den diffusen Hintergrund, als auch Reflexe von kristallinem GeTe. Der Film ist also zu einem gewissen Anteil kristallisiert. Prinzipiell gibt es zwei mögliche Erklärungen. Es könnte sein, dass

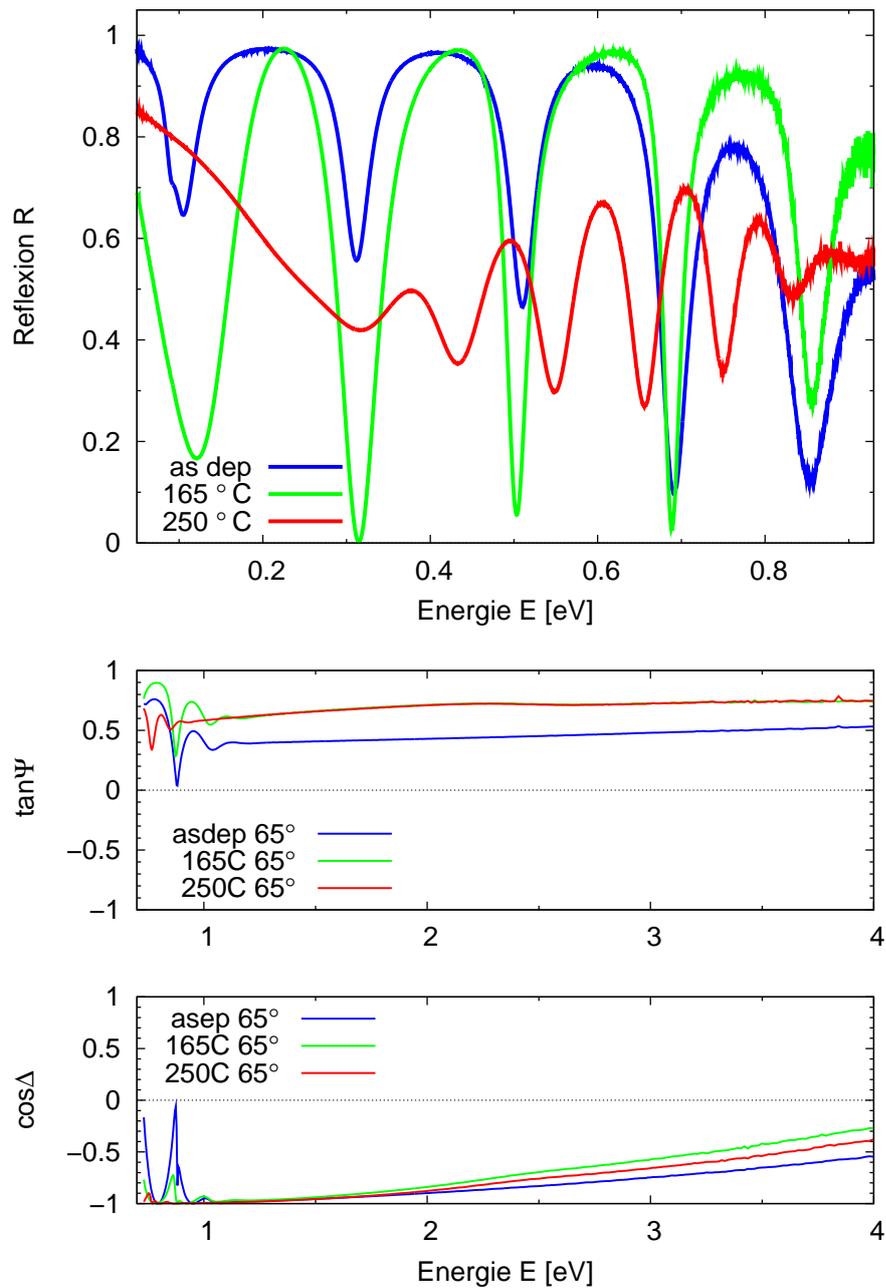
kristallisierte Bereiche homogen im Film verteilt sind oder es gibt ein Zweischicht-System mit einer amorphen und einer kristallinen Schicht.

Die Ergebnisse der optischen Analyse der 165 °C-Probe und der analoge Vergleich mit amorphen und kristallinen GeTe zeigt Abbildung 3.28. Mit Aluminium als Reflektor werden FT-IR-Reflexionsspektren (oben) im spektralen Bereich von 0,05-1,0 eV und Ellipsometerdaten (unten) im spektralen Bereich von 0,7-4,0 eV exemplarisch für einen Winkel (65 °C) dargestellt. Typische Merkmale von FT-IR-Spektren von amorphen und kristallinen Phasenwechselmaterialien sind bereits in Abschnitt 3.1.1.1 exemplarisch am Beispiel von Ge<sub>2</sub>Sb<sub>1</sub>Te<sub>4</sub> beschrieben worden und in den Spektren des amorphen und kristallinen GeTe-Films wiederzufinden. Die zugehörigen dielektrischen Funktionen wurden in Abschnitt 3.1.1 diskutiert. Für amorphes GeTe ergibt sich eine optische dielektrische Konstante von  $\epsilon_{\infty} = 13$ , für kristallines GeTe  $\epsilon_{\infty} = 33$ .

Der Abstand zwischen den Schichtdickenoszillationen des FT-IR-Spektrums der 165 °C-Probe ist sehr ähnlich im Vergleich zur amorphen Probe. Nach Abschnitt 2.4.3.3 bedeutet das für die optische dielektrische Konstante dieser Schicht, dass sie ebenfalls vergleichbar ist. Da sich die optische dielektrische Konstante von kristallinem GeTe deutlich von der der amorphen Phase unterscheidet, führt dies zu dem Schluss, dass der Film überwiegend amorph sein muss. Ebenfalls fällt aber auf, dass die Minima der Schichtdickenoszillationen des FT-IR-Spektrums der 165 °C-Probe im Vergleich zur amorphen Probe einen deutlich kleineren Wert besitzen. Ebenfalls nach Abschnitt 2.4.3.3 kann dies nur mit einer gewissen Absorption einhergehen. In diesem Energiebereich ist kristallines GeTe auf Grund der Existenz freier Ladungsträger intransparent. Somit kann die Existenz von kristallinem GeTe für diese Absorption verantwortlich sein.

Der Vergleich der Ellipsometerspektren mit den Infrarotspektren scheint auf den ersten Blick zu einem Widerspruch zu führen. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich sowohl  $\tan\Psi$ , als auch  $\cos\Delta$  der 165 °C-Probe über einen großen energetischen Bereich deutlich ähnlicher dem Spektrum der kristallinen Probe als dem Spektrum der amorphen Probe verhält. Dies führt zunächst zu dem Schluss, dass mit dem Ellipsometer wohl ein weitestgehend kristallisierter GeTe-Film vermessen worden ist. Aber auch dieses Spektrum gibt einen kleinen Hinweis für die Existenz der amorphen Phase. Betrachtet man die Energien, bei denen die Schichtdickenoszillationen in den Messgrößen der Ellipsometrie verschwinden, so fällt Folgendes auf: Sowohl beim Spektrum der amorphen Probe, als auch bei der 165 °C-Probe verschwinden die Oszillationen bei etwa 1,2 eV, beim Spektrum der kristallinen Probe aber schon bei etwa 0,9 eV. Das heißt auch hier gibt es Hinweise für die Existenz der Phase, die das Spektrum weitestgehend nicht dominierend bestimmt.

Nach Abschnitt 2.3.2.1 bestimmen die elektronischen Interbandübergänge im Wesentlichen die optische dielektrische Konstante des Materials. Um eine optische dielektrische Kon-

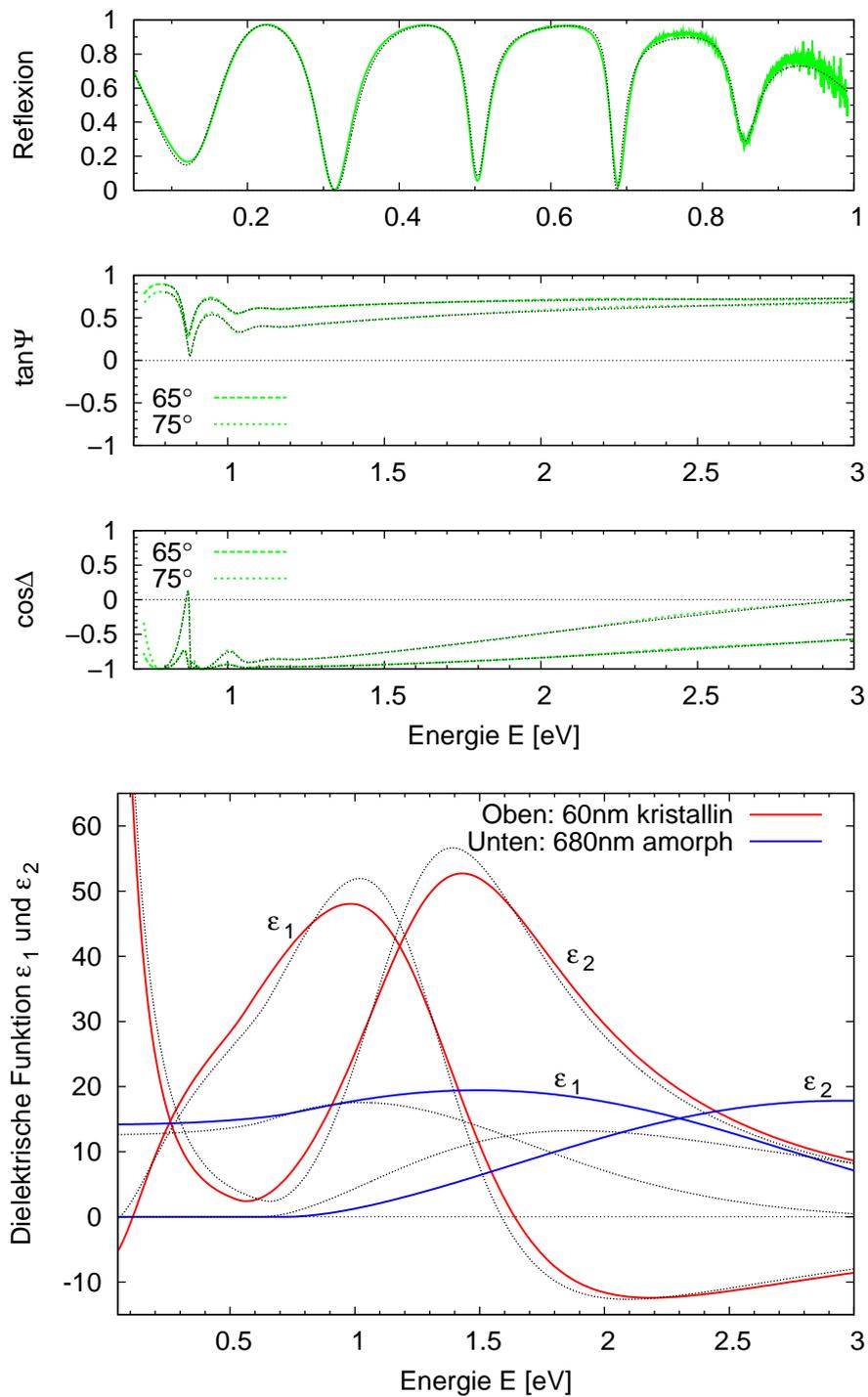


**Abbildung 3.28:** Vergleich optischer Spektren von amorphem (blau) und kristallinem (rot) GeTe mit denen des GeTe-Dünnsfilms, der mit einer Heiztemperatur von  $T_{\text{Heiz}}=165^\circ\text{C}$  behandelt worden ist. Hinsichtlich des Abstands der Schichtdickenoszillationen ist das FT-IR-Spektrum (oben) der  $165^\circ\text{C}$ -Probe deutlich ähnlicher dem der amorphen Probe, das Ellipsometerspektrum (unten) dieser Probe ist aber deutlich ähnlicher der kristallinen Probe.

stante zu erhalten, die ähnlich der der amorphen Phase ist und damit den Abstand zwischen den Schichtdickenoszillationen richtig beschreiben kann, darf die Stärke der Interbandübergänge nicht zu groß sein. Um also das FT-IR-Spektrum der 165 °C-Probe richtig simulieren zu können, benötigt man Interbandübergänge, die zu einer optischen dielektrischen Konstante ähnlich der der amorphen Phase führen. Diese wiederum würden niemals das Ellipsometriespektrum von kristallinem GeTe und damit auch das Spektrum der 165 °C-Probe simulieren können. Anders formuliert würde es bedeuten, dass eine dielektrische Funktion, die in der Lage ist, das Ellipsometriespektrum der 165 °C-Probe vernünftig zu beschreiben, wegen der resultierenden hohen optischen dielektrischen Konstante immer zu deutlich kleineren Abständen zwischen den Schichtdickenoszillationen im zugehörigen FT-IR-Spektrum führen muss. Die einzig mögliche Schlussfolgerung aus dieser Diskussion ist, dass eine Beschreibung aller optischen Spektren der 165 °C-Probe mit Hilfe einer dielektrischen Funktion und damit einer optisch isotropen Schicht nicht möglich ist. Dies ist ein überzeugendes Argument gegen die Existenz von homogen verteilten kristallinen Bereichen, denn die Existenz von homogen verteilten kristallinen Bereichen müsste zu optischen Spektren führen, die sowohl für den infraroten als auch für den optischen Spektralbereich jeweils eine Mischung aus Spektren der beiden Phasen bilden würden.

Gleichung 2.13 zeigt den Zusammenhang zwischen der Absorption und der Energie des verwendeten Lichts. Je größer diese ist, desto größer ist auch die Absorption. Zusammen mit den Raumtemperaturmessungen der Leitfähigkeit liegt der Schluss nahe, dass es sich bei der 165 °C-Probe um ein Zweischichtsystem handelt. Nahe der Oberfläche scheint ein gewisser Teil kristallin zu sein, obwohl der Großteil des Films noch amorph ist. Das infrarote Licht der IR-Spektrometrie erfährt deutlich weniger Absorption und durchdringt den ganzen Film. Das Spektrum wird von beiden Schichten beeinflusst. Dies erklärt prinzipiell sowohl den Abstand zwischen den Schichtdickenoszillationen, als auch die auftretende Absorption des kristallinen Bereiches. Sichtbares Licht der Ellipsometrie hingegen wird deutlich stärker absorbiert und unter Umständen ausschließlich von der oberflächennahen kristallinen Schicht beeinflusst. Für kleine Energien reicht die Transparenz jedoch noch aus, dass die untere amorphe Schicht das Spektrum noch beeinflusst. Daher verschwinden die Schichtdickenoszillationen bei ähnlichen Energien wie in der amorphen Phase. Dieses Modell steht nicht im Widerspruch zu den DSC- und XRD-Messungen.

Um diese Theorie zu prüfen, wurden die optischen Spektren der 165 °C-Probe mit einem Zweischichtsystem simuliert. Als Startpunkt wurde auf einem Aluminiumreflektor eine Schicht mit der dielektrischen Funktion von amorphen GeTe und darüber eine Schicht mit der dielektrischen Funktion von kristallinem GeTe gewählt (siehe Abbildung 0.5). Für die Anpassung der optischen Spektren wurden sowohl die Schichtdicken der beiden Schichten, als auch alle Parameter variiert. Diese Vorgehensweise ist normalerweise nicht sinnvoll, da bei einem völlig unbekanntem Zweischichtsystem durch eine so hohe Anzahl freier Parame-



**Abbildung 3.29:** Die Anpassung an die Spektren der 165° C-Probe (oben, schwarz gestrichelt), ist nur möglich durch Annahme eines Zweischichtsystems mit den angegebenen optischen Eigenschaften (unten) und zugehöriger Schichtdicke. Zum Vergleich sind schwarz gestrichelt zusätzlich die optischen Eigenschaften von amorphen und kristallinem GeTe angegeben.

ter eine Anpassung an ein beliebiges Spektrum möglich ist. Es gibt zwei Umstände, die diese Vorgehensweise in diesem Fall rechtfertigen. Die Begründung folgt im nächsten Abschnitt.

Zunächst zeigt Abbildung 3.29 das Ergebnis der Anpassung (oben). Mit beeindruckender Qualität wird der Verlauf der Spektren von beiden Messmethoden durch Annahme dieses Schichtsystems wiedergegeben. Die dazu benötigten dielektrischen Funktionen (unten) werden ebenfalls angegeben und entsprechen mit hoher Qualität den dielektrischen Funktionen von amorphen und kristallinem GeTe (schwarz gestrichelt). Eine etwas größere Abweichung findet sich beim Vergleich der dielektrischen Funktion von amorphen GeTe für den optischen Spektralbereich. Da aber bei gegebener Geometrie zu erwarten ist, dass das optische Spektrum ausschließlich von dem oberflächennahen kristallisierten Bereich beeinflusst wird, verwundert diese Abweichung nicht. Das Schichtsystem scheint also aus oberflächennahen kristallisierten GeTe mit einer Schichtdicke von  $0,06 \mu\text{m}$  und einem amorphen Bereich mit einer Schichtdicke von  $0,68 \mu\text{m}$  zu bestehen. Diese Zahlenwerte unterliegen natürlich bei der Anzahl freier Parameter einem gewissen Fehler, der schwer abzuschätzen ist. Sowohl die hohe Qualität der Anpassung aller Spektren, als auch die gute Übereinstimmung der erhaltenen dielektrischen Funktionen mit den optischen Eigenschaften von amorphen und kristallinen GeTe bilden den Beweis dafür, dass bei der  $165^\circ\text{C}$ -Probe bereits ein oberflächennaher Bereich kristallisiert ist. Es ist also möglich, mit optischen Methoden in Spezialfällen etwas über das heterogene Wachstum von bestimmten Legierungen zu erfahren.

Heterogenes Wachstum ist bei Phasenwechselmedien bereits nachgewiesen worden [130, 61]. Nach diesen Veröffentlichungen besitzt die intrinsische Oxidschicht der PC-Schicht gute Voraussetzungen für die Bildung von Kristallisationskeimen. Normalerweise müsste sich der Kristallisationsprozess bei Temperaturen, ab denen sich Kristallisationskeime bilden können, bei kontinuierlicher Heizrate fortsetzen. Diese Kristallisation scheint sich bei GeTe jedoch nicht kontinuierlich bis zum Substrat fortzusetzen, und führt zu einer Differenz der Temperatur der Oberflächenkristallisation zur eigentlichen Kristallisationstemperatur von  $210^\circ\text{C}$ . Über die Ursache dieser Temperaturdifferenz kann zu diesem Zeitpunkt nur spekuliert werden.

In einer Veröffentlichung von Edwards wurde mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie gezeigt, dass die Bildung von Ge-Leerstellen in einem GeTe-Kristall energetisch sehr günstig ist [131]. Es wird ein Zusammenhang zwischen diesen Leerstellen, die sich intrinsisch in einer GeTe-Legierung bilden, und dem elektrischen Transport diskutiert. Die Stöchiometrie des verwendeten Sputtertargets ist  $\text{Ge}_{50}\text{Te}_{50}$ . Die Bildung von intrinsischen Ge-Leerstellen hätte bei der Kristallisation somit einen kleinen Ge-Überschuss im Dünnschicht zur Folge. Dies erklärt auch die Anzeichen von kristallinem Germanium im XRD-Spektrum. Es könnte also sein, dass es bei der heterogenen Kristallisation bei GeTe zu einer leichten Verarmung von Te-Atomen kommt. Dies könnte dazu führen, dass Te-Atome zur fortschreitenden Kristallisation immer weiter diffundieren müssen. Das würde mit einer Erhöhung der Wachstumsbarriere einher-

gehen, die zu einer Verlangsamung oder sogar zum Stillstand der Kristallisation führt. Bei einer Temperatur von 210 °C könnte diese Barriere überwunden werden und es kommt zur vollständigen Kristallisation des GeTe-Films.

### 3.4 FT-IR-Messungen bei tiefen Temperaturen

Bisherige Erfahrungen mit Phasenwechselmaterialien haben gezeigt, dass kinetische Prozesse um so ausgeprägter sind, je größer die Temperatur ist, die die Probe erfährt. Eine Probe, die bei Raumtemperatur gelagert wird, ist langzeitstabil. Es kann davon ausgegangen werden, dass sich Filme nicht strukturell verändern, wenn sie mit Hilfe eines Kryostaten auf die Temperatur von flüssigem Helium (4 K) gekühlt werden. Daher können durch die Messungen in diesem Kapitel rein elektronische Effekte betrachtet werden, wenn die Reflektivität von verschiedenen Materialien in Abhängigkeit von der Temperatur im Wesentlichen zwischen 5-300 K gemessen wird. Durch Messen eines Spektrums vor und nach dem Kühlen wurde diese Behauptung überprüft. Insbesondere ließen sich verschiedene Erkenntnisse über die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, als auch über elektrische Transporteigenschaften gewinnen. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke kann für die Simulation der elektrischen Eigenschaften von zukünftigen Phasenwechselmedien entscheidend sein. Erkenntnisse über die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Eigenschaften helfen direkt beim Verständnis des Transports in Phasenwechselmedien. Eine Herangehensweise zur Erklärung des Ladungstransportes bei niedrigen elektrischen Feldern besteht aus der Simulation der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur. Bei einem nichtlinearen Verlauf von  $\ln \sigma(1/T)$  ist das Ablesen einer Aktivierungsenergie als Abstand des Fermi-niveaus von der Mobilitätsgrenze nicht möglich. Mit Informationen zur Temperaturabhängigkeit der Bandlücke, also dem Zweifachen dieses Abstandes, und zusätzlichen Informationen zur Zustandsdichte (DOS) ist eine Simulation der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit oder auch der Beweglichkeit möglich [132]. Eine der Methoden zur Bestimmung der Zustandsdichte ist die MPC-Methode (*Modulated Photocurrent Spectroscopy*). Derzeit wird geprüft, ob die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke ebenfalls bei der Auswertung der Ergebnisse dieser Methode berücksichtigt werden muss. Das Temperaturverhalten der elektrischen Transportparameter, die mittels FT-IR-Spektroskopie ermittelt werden, könnte anschließend mit diesen Simulationen verglichen werden.

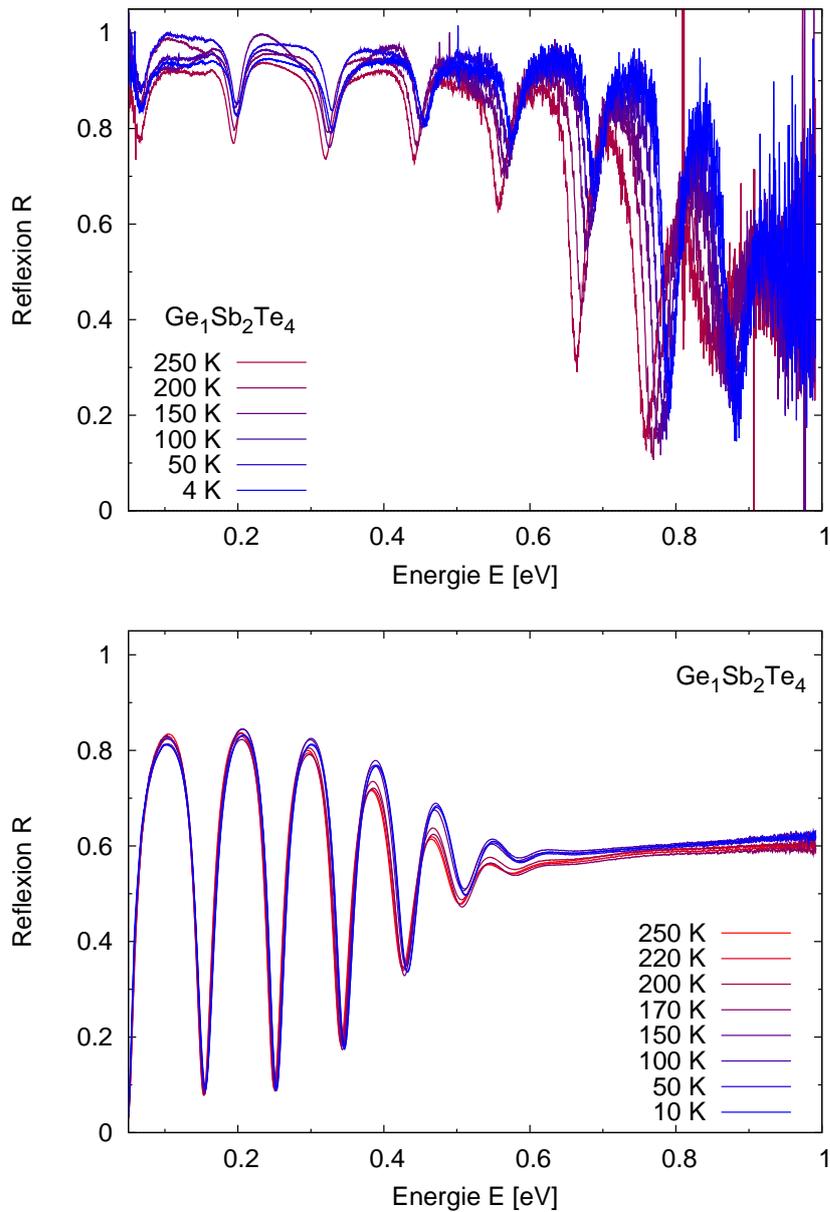
#### 3.4.1 Vorstudien an $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$

Von K.Shportko (2007) wurden bereits erste interessante Vorstudien zu  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  erstellt, siehe Abbildung 3.31. Hierbei handelt es sich um amorphes und kristallines  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  von

circa einem Mikrometer Schichtdicke, deponiert auf einem Goldreflektor. Der amorphe Film wurde zur Kristallisation von M.Woda mit einer Heiztemperatur von 180°C für eine halbe Stunde und einer Heizrate von 5 °C pro Minute behandelt, analog zu Abschnitt 3.1. Mit Hilfe eines FT-IR-Spektrometers (Abschnitt 2.4.2.1) in Kombination mit einem Kryostaten (Abschnitt 2.4.2.3) wurden Reflektionsspektren insitu bei verschiedenen Temperaturen erstellt. Beim Erstellen der amorphen Spektren gab es offenbar ein Problem mit der Gesamtintensität und auch bei den kristallinen Spektren gibt es einen (kleinen) un stetigen Sprung zwischen den Spektren bei 170 und 150 °C. Außerdem ist der Einfluss der möglichen Diffusion von Gold-Atomen in den PC-Filmen auf die kristallinen Spektren unklar, siehe Abschnitt 3.2.3. Die genannten Punkte könnten berechtigte Zweifel an den Interpretationen dieser Spektren bringen, da zum Teil nur kleine Variationen in den Spektren ausgewertet werden. Trotzdem werden die Spektren erwähnt, um sie mit weiteren Messungen vergleichen zu können und um erste Interpretationsmöglichkeiten zu nennen. Diese werden automatisch die folgenden Messungen motivieren.

Grundsätzlich weisen die Spektren die typischen Verläufe von amorphen und kristallinen Spektren auf. Typische Merkmale und deren Ursache sind bereits in Abschnitt 3.3 am Beispiel von kristallinem  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$  beschrieben worden. Bei bekannter Schichtdicke führen die Abstände zwischen den Minima zur dielektrischen Konstante  $\epsilon_\infty$ . Da typische Wärmeausdehnungskoeffizienten von GeSbTe-Legierungen einen Wert von  $\alpha=1,5 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$  haben [22], ändert sich die Schichtdicke bei den verwendeten Schichtdicken im Mikrometerbereich zwischen 5-300 K um etwa 4,5 nm. Änderungen in den Abständen der Minima können somit hauptsächlich Änderungen von  $\epsilon_\infty$  zugesprochen werden.

Trotz des großen Rauschens der amorphen Spektren in Abbildung 3.30 ist eine bemerkenswerte Abhängigkeit der Spektren mit der Temperatur erkennbar. Offensichtlich steigt  $\epsilon_\infty$  und der Wert für die Bandlücke  $E_g$  fällt mit steigender Temperatur. Denn die Abstände zwischen den Minima werden kleiner mit steigender Temperatur und die Energie, ab der jeweils die Minima (und Maxima) kleiner werden, wird ebenfalls kleiner. Bei einem Vergleich der Abhängigkeit der Bandlücke zwischen dem amorphen und dem kristallinen Spektrum fällt auf, dass die Abhängigkeit bei den kristallinen Spektren deutlich kleiner zu sein scheint. Von 0,03-0,40 eV dominieren die freien Ladungsträger das kristalline Spektrum. Bei gewöhnlichen Halbleitern wird hier eine Abhängigkeit des elektronischen Systems von der Temperatur erwartet, denn der Transport in gewöhnlichen Halbleitern wird im Allgemeinen mit dem Standard Transport-Modell beschrieben, siehe Abschnitt 3.3.2.3. Doch diese Vorstudie ließ vermuten, dass die Spektren im Rahmen des Auflösungsvermögens des FT-IR-Spektrometers in diesem Bereich keine Temperaturabhängigkeit aufweisen. Es gibt auch keinen Unterschied bei  $T=4 \text{ K}$ , wo man mit einem Ausfrieren der Ladungsträger bei gewöhnlichen Halbleitern rechnen würde.

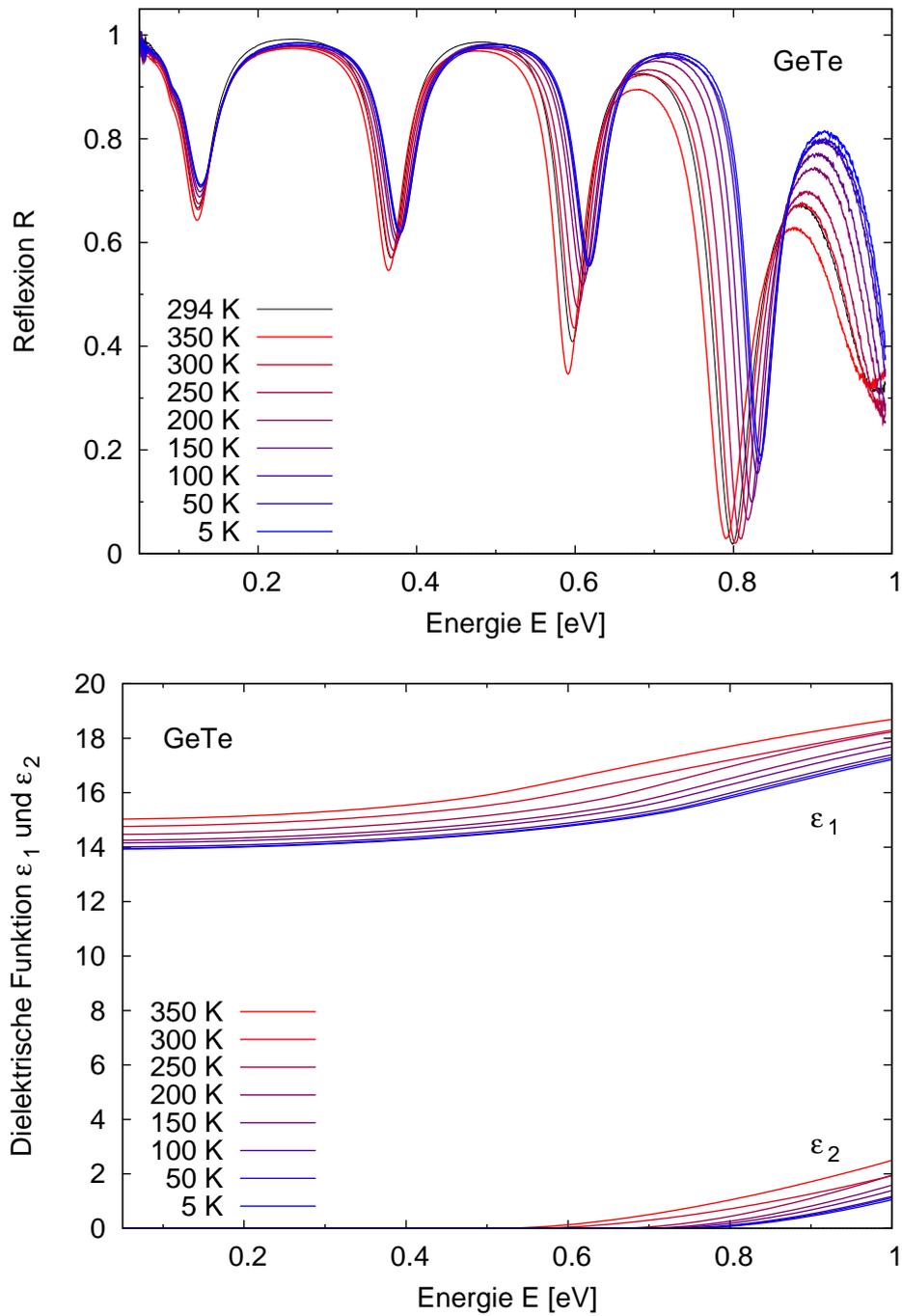


**Abbildung 3.30:** Vorstudien:  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  amorph (oben) und kristallin (unten): Vorstudien an einer  $1\mu\text{m}$   $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Schicht auf einem Goldreflektor brachten erste temperaturabhängige Spektren, die bereits vermuten lassen, dass es eine große Abhängigkeit der Bandlücke von der Temperatur im Amorphen, jedoch nur eine kleine im Kristallinen gibt. Außerdem scheinen alle Spektren im unteren Energie-Bereich temperaturunabhängig zu sein. Probleme mit dem Signal bei der Messung (s.o.) und auch mit etwaiger Diffusion (Abschnitt 3.2.3) des PC-Materials in Gold wurden später behoben. (Spektren wurden erstellt von K. Shportko)

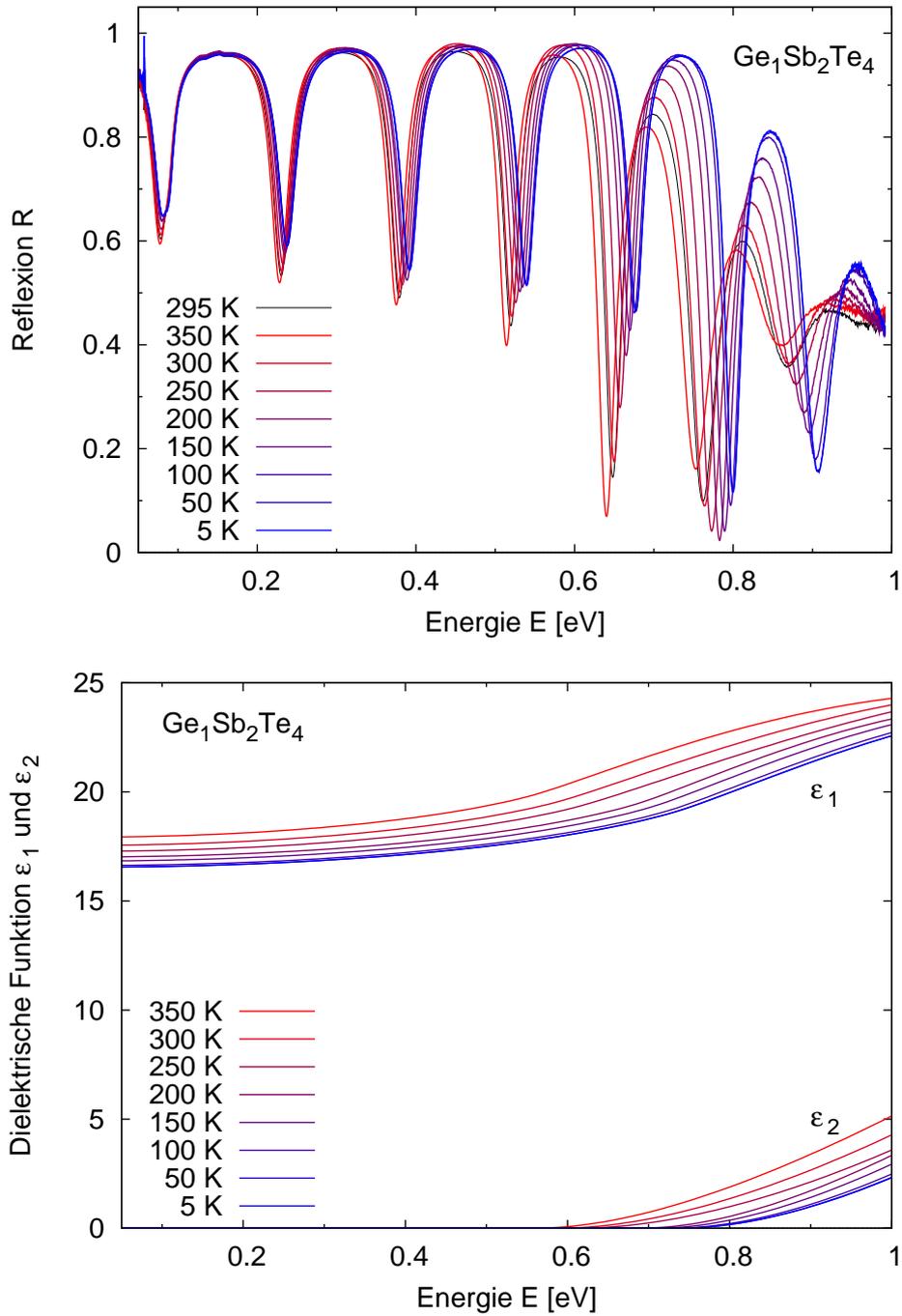
### 3.4.2 Temperaturabhängigkeit der Bandlücke in Phasenwechselmedien

Im Folgenden werden drei typische GeSbTe-Systeme betrachtet, die entweder auf einem Silizium-Substrat oder auf einem Aluminiumreflektor aufgebracht wurden. Die Reflexion wurde temperaturabhängig im Temperaturintervall von flüssigem Helium bis Raumtemperatur in 50 K-Schritten im spektralen Bereich von 0,05-1,0 eV gemessen. Besonders bei den Filmen, die durch Heizen (M.Woda) in die entsprechende kristalline Phase gebracht worden waren, scheint es Probleme mit Verspannungen zu geben. Einige der Tieftemperaturmessungen sind nicht gelungen, da die Filme beim Kühlen gerissen sind. Es gibt zwei Graphen von GeTe, einmal in der amorphen (Abb. 3.31) und einmal in der rhomboedrischen Phase (Abb. 3.37), beide Filme wurden auf einem Aluminiumreflektor deponiert. Um das GeTe zu kristallisieren, wurde es für 30 min mit einer Heizrampe von 5 °C/min auf eine Heiztemperatur von 325°C gebracht. Des Weiteren werden vier Graphen von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  in verschiedenen Phasen präsentiert. Amorphes  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  wurde auf einem Aluminiumreflektor vermessen (Abb. 3.32),  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Spektren in der NaCl-Phase gibt es sowohl auf einem Aluminiumreflektor (Abb. 3.34) als auch auf einem Siliziumsubstrat (Abb. 3.35) und in der hexagonalen Phase liegt ein Graph auf einem Siliziumsubstrat vor (Abb. 3.38). Von  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  liegen Spektren der amorphen Phase auf einem Aluminiumsubstrat und unglücklicherweise nur Spektren der NaCl-Phase im Temperaturintervall von 350-150 K vor. Das Erstellen eines Spektrums bei kleineren Temperaturen ist bei  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  nicht möglich, da der Film durch den Einfluss tieferer Temperaturen zerstört wird. Um den Phasenübergang von amorphem  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  und  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  in die NaCl-Phase anzuregen wurde eine Heiztemperatur von 180 °C verwendet, und für die hexagonale Phase von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  wurde 275 °C gewählt.

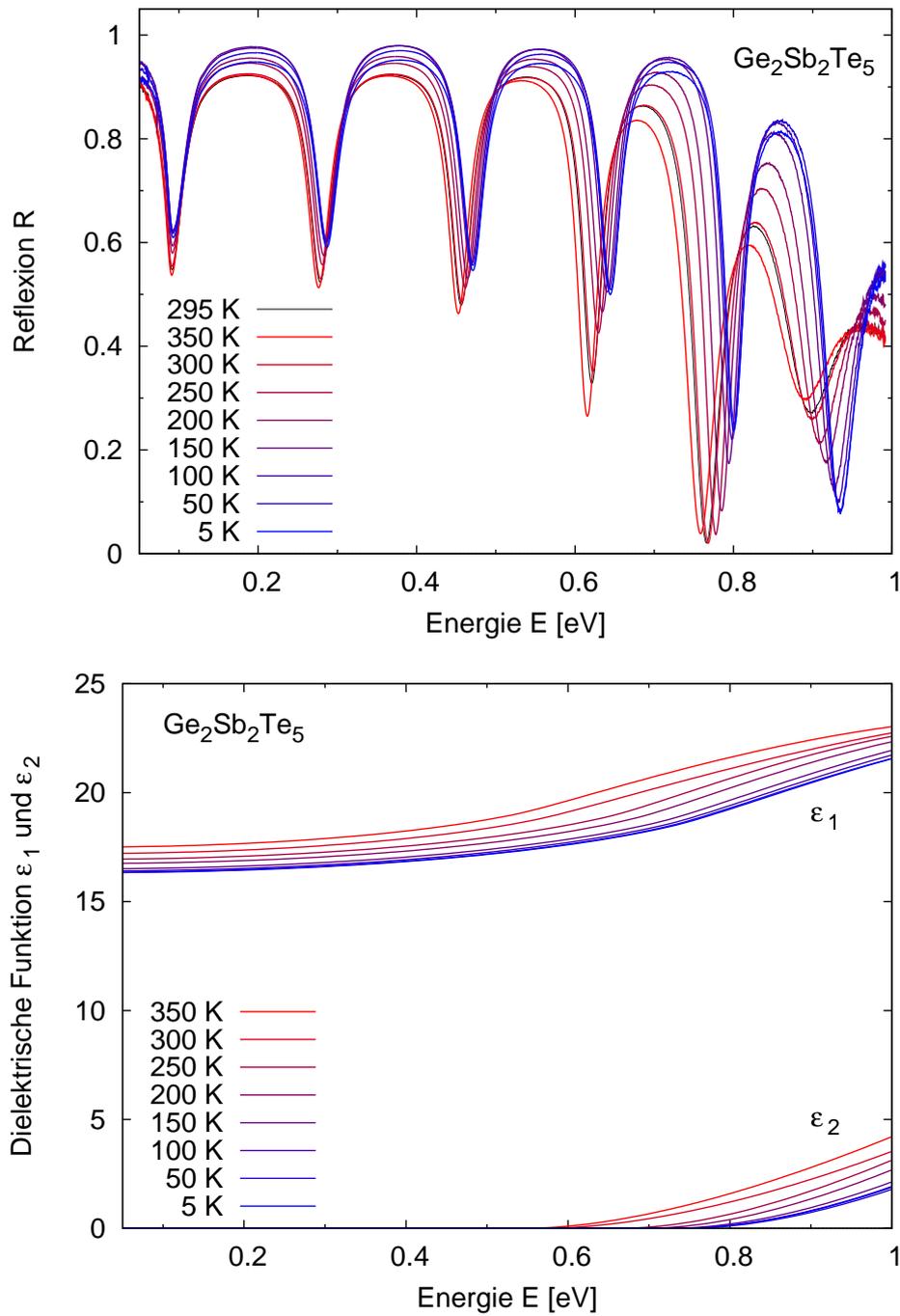
Die Messungen erfolgten analog zu Abschnitt 3.4.1. Mit Hilfe der für Phasenwechselmedien üblichen Modelle (siehe Abschnitt 2.3.3) wurden die Spektren ausgewertet. Die Schichtdicken wurden aus einer Kombination aus Profilometrie und optischer Reflexion ermittelt und für die Anpassungen konstant gehalten. Im Folgenden wird erläutert, warum bei der Analyse der Tieftemperatur FT-IR-Messungen zusätzlich jeweils ein Ellipsometriespektrum (Raumtemperatur) mit geringer Wichtung hinzu genommen wurde. Da die Intensität der Globar-Lampe ab circa 0,2 eV kontinuierlich abnimmt, wird der Fehler des Spektrums mit steigender Energie immer größer. Das führt einerseits dazu, dass die Streuung des Signals größer wird, zusätzlich führt es zu einem immer größeren Fehler des Verlaufs des Spektrums in diesem Energie-Bereich bei minimalen ungleichen Voraussetzungen zwischen Probe und Goldreferenz. Das könnte eine minimale Änderung der Temperatur der Lampe sein oder ein minimaler Unterschied der Probenposition bei der Messung. Auf der anderen Seite werden die Interbandübergänge mit einem Tauc-Lorentz-Oszillator beschrieben (siehe Abschnitt 2.3.3), der für größer werdenden Energien immer wichtiger für die Beschreibung der optischen Eigenschaften wird. Es wäre hinderlich für die Beschreibung der FT-IR-Spektren, wenn man die Parameter für den Tauc-Lorentz-Oszillator völlig frei ließe. Er würde deutlich



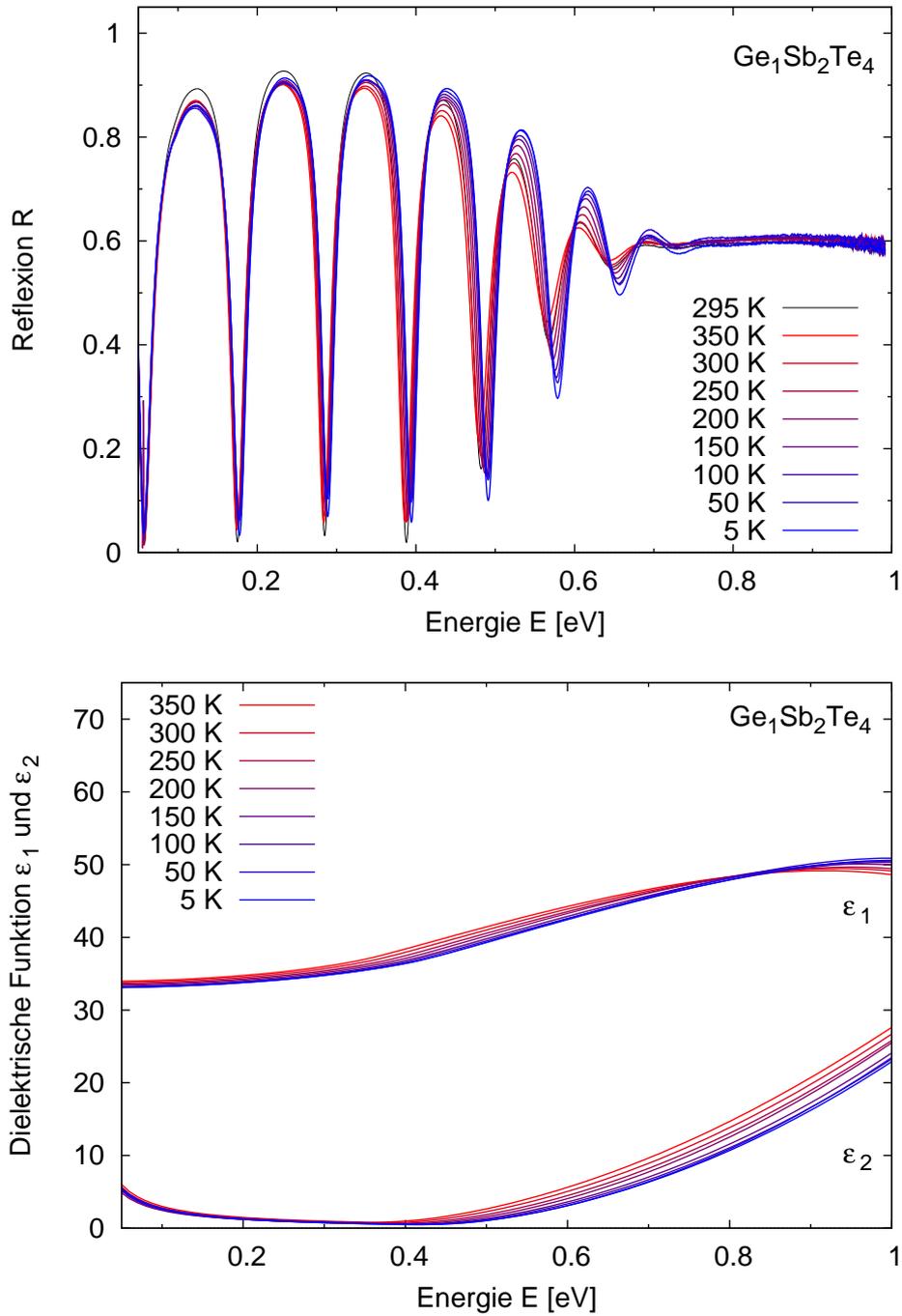
**Abbildung 3.31:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines **amorphen GeTe-Films**: Dargestellt sind Tieftemperaturmessungen, die den rein elektronischen Beitrag zu der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften zeigen. Die Probe besteht aus einer PC-Schicht mit einer Schichtdicke von  $0,64 \mu\text{m}$  auf einem Aluminiumreflektor.



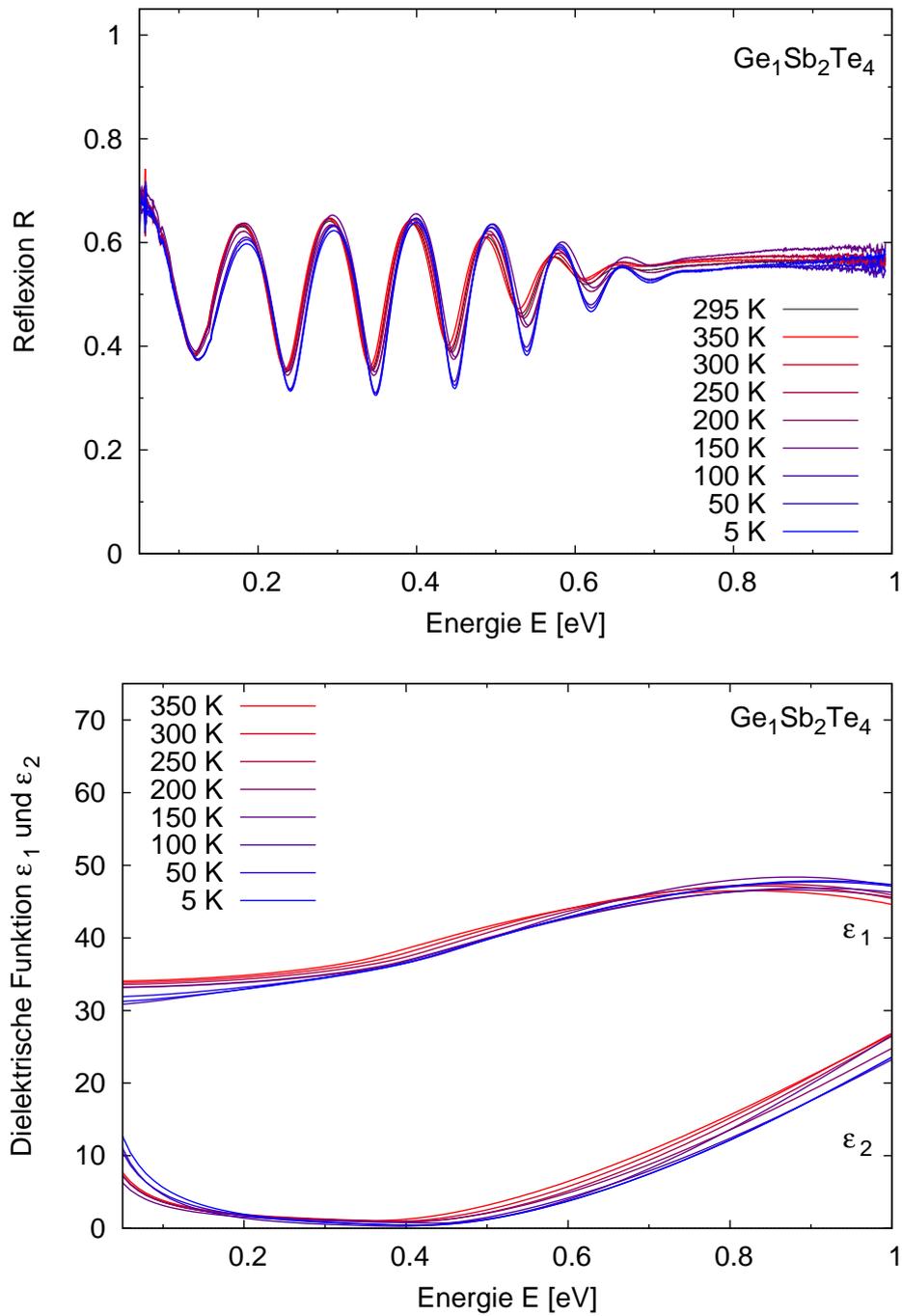
**Abbildung 3.32:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines **amorphen  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Films**: Dargestellt sind Tieftemperaturmessungen, die den rein elektronischen Beitrag zu der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften zeigen. Die Probe besteht aus einer PC-Schicht mit einer Schichtdicke von  $0,94 \mu\text{m}$  auf einem Aluminiumreflektor.



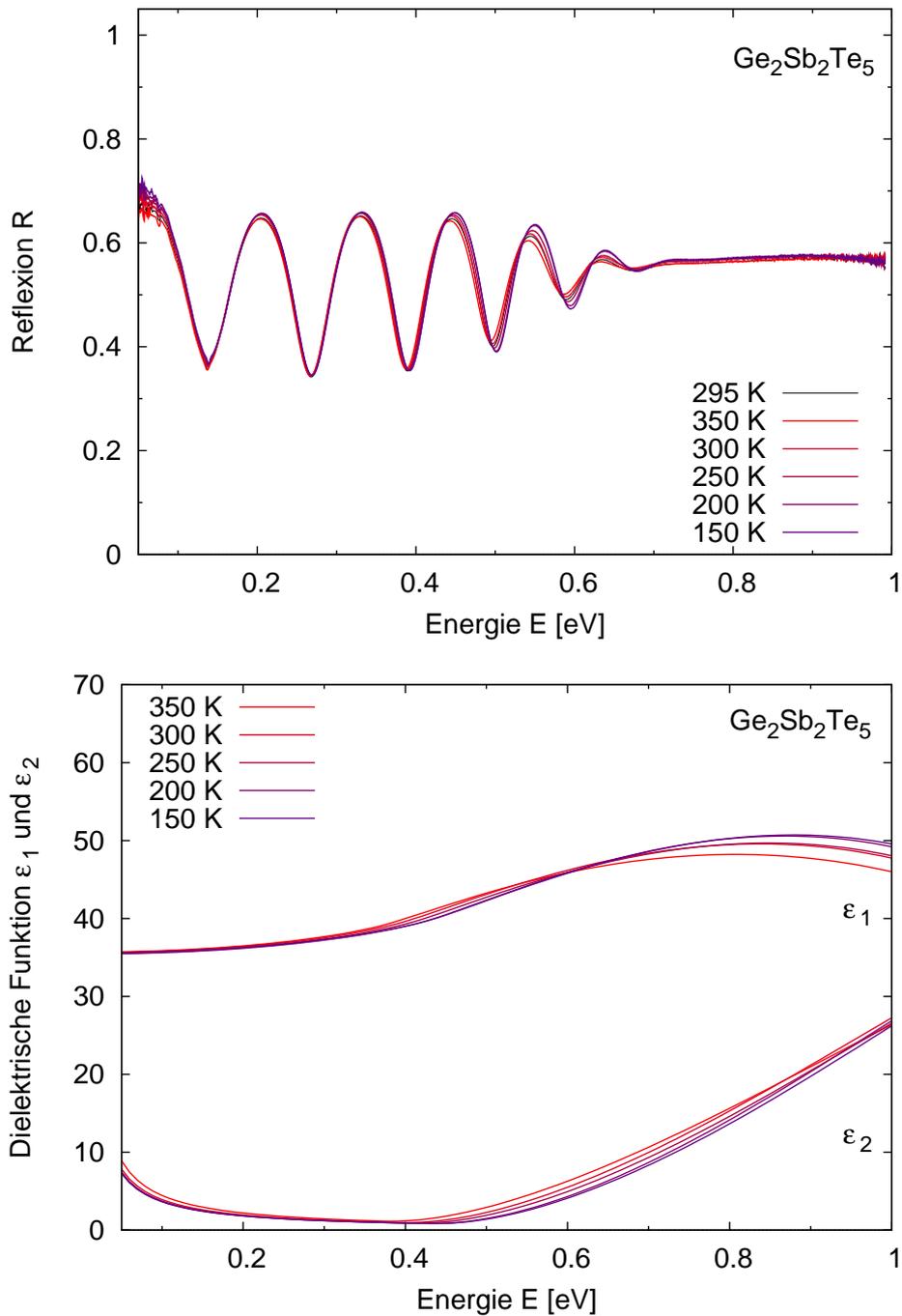
**Abbildung 3.33:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines **amorphen  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Films:** Dargestellt sind Tieftemperaturmessungen, die den rein elektronischen Beitrag zu der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften zeigen. Die Probe besteht aus einer PC-Schicht mit einer Schichtdicke von  $0,78 \mu\text{m}$  auf einem Aluminiumreflektor.



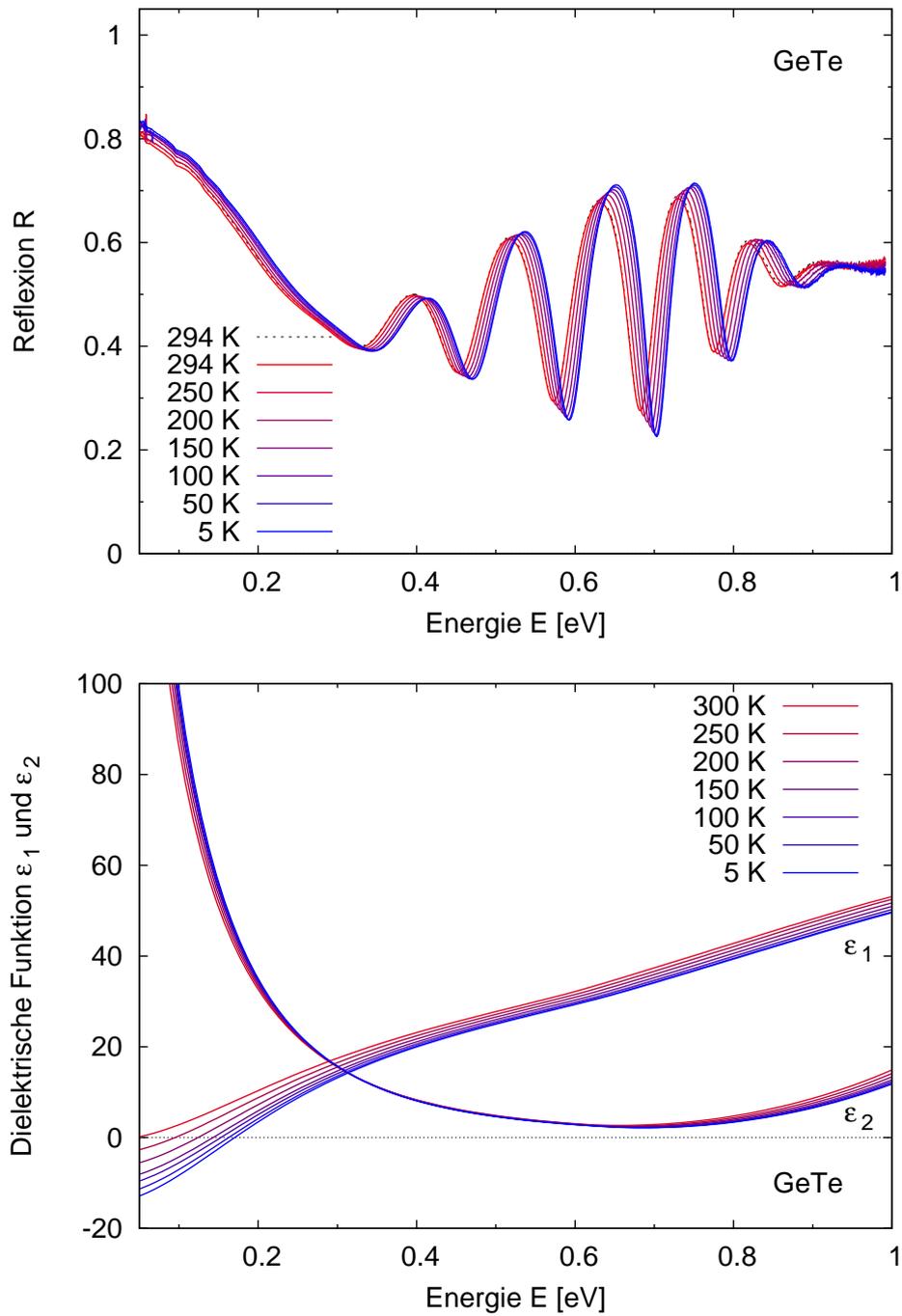
**Abbildung 3.34:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Films in der NaCl-Phase: Dargestellt sind Tieftemperaturmessungen, die den rein elektronischen Beitrag zu der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften zeigen. Die Probe besteht aus einer PC-Schicht mit einer Schichtdicke von  $0,90 \mu\text{m}$  auf einem Aluminiumreflektor.



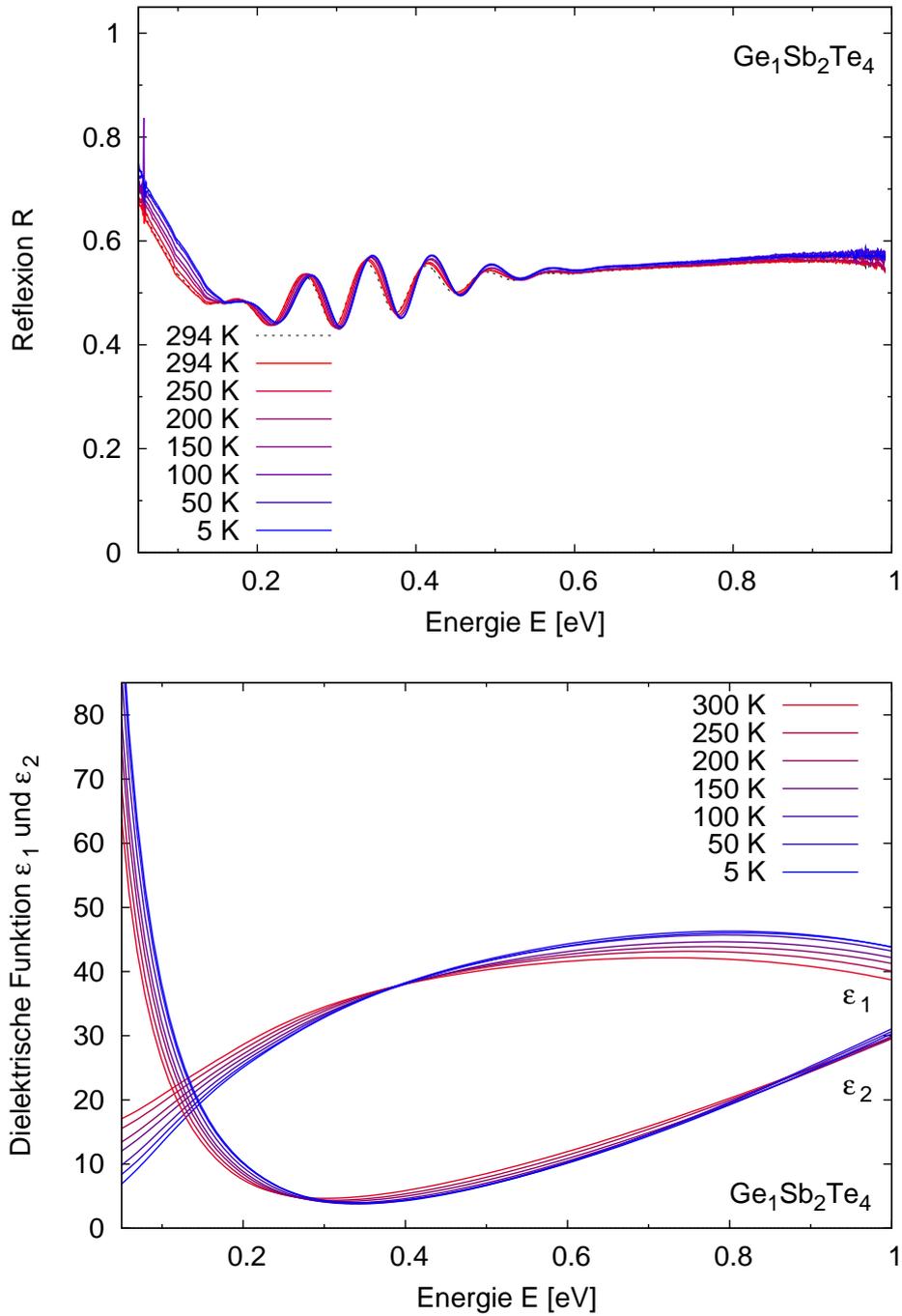
**Abbildung 3.35:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Films in der NaCl-Phase: Dargestellt sind Tieftemperaturmessungen, die den rein elektronischen Beitrag zu der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften zeigen. Die Probe besteht aus einer PC-Schicht mit einer Schichtdicke von  $0,90 \mu\text{m}$  auf einem Standard-Siliziumwafer.



**Abbildung 3.36:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Films in der NaCl-Phase: Dargestellt sind Tieftemperaturmessungen, die den rein elektronischen Beitrag zu der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften zeigen. Die Probe besteht aus einer PC-Schicht mit einer Schichtdicke von  $0,76 \mu\text{m}$  auf einem Standard-Siliziumwafer.



**Abbildung 3.37:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines **rhomboedrigen GeTe-Films**: Dargestellt sind Tieftemperaturmessungen, die den rein elektronischen Beitrag zu der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften zeigen. Die Probe besteht aus einer PC-Schicht mit einer Schichtdicke von  $0,67 \mu\text{m}$  auf einem Aluminiumreflektor.



**Abbildung 3.38:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines **hexagonalen  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Films**: Dargestellt sind Tieftemperaturmessungen, die den rein elektronischen Beitrag zu der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften zeigen. Die Probe besteht aus einer PC-Schicht mit einer Schichtdicke von  $1,05 \mu\text{m}$  auf einem Standard-Siliziumwafer.

stärker die Abweichung der FT-IR-Spektren auf Grund des Messfehlers beschreiben als die Interbandübergänge selbst, denn durch das FT-IR-Spektrum wird im Grunde nur ein winziger energetischer Teil der Interbandübergänge beschrieben. Dieser Teil besitzt den größten Fehler des Spektrums und eine Anpassung eines beliebigen Interband-Oszillators an die Spektren würde zu unphysikalischen Verläufen der Reflexion führen. Deshalb wurde folgende Annahme gemacht: Die Größe, Form und Position des Tauc-Lorentz-Oszillators wird sich im betrachteten Temperaturintervall nicht um Größenordnungen unterscheiden. Deshalb wurde zu jedem Spektrum zwei Ellipsometer-Spektren bei  $65^\circ$  und  $75^\circ$  bei Raumtemperatur hinzugenommen und mit sehr geringer Priorität (ein Hundertstel) bei der Anpassung berücksichtigt. Dadurch wird die Qualität der Anpassung im FT-IR-Bereich nicht verschlechtert, aber der Verlauf der Reflexion kann für alle Temperaturen auch zwischen 0,6-1,0 eV vernünftig beschrieben werden. Letztere Behauptung wird in einem der folgenden Abschnitten belegt.

Es folgt eine Diskussion der Spektren von Abbildung 3.31 bis 3.38. In 50 K-Schritten wurden für Temperaturen zwischen 5-300 K Reflexions-Spektren der Filme aufgenommen. Das Ergebnis hängt nicht davon ab, ob man von großen zu kleinen Temperaturen oder umgekehrt misst. Dass es sich um einen rein elektronischen Effekt handelt, soll eine Messung der Reflexion vor und nach dem Kühlen zeigen, zu sehen jeweils als schwarzer Graph zum Beispiel in Abbildung 3.31. Dabei wird ersichtlich, dass durch das Kühlen der Film nicht strukturell verändert wird. Denn die beiden Spektren bei Raumtemperatur gleichen sich bezüglich der Position der Minima und Maxima.

Zunächst sieht man bei allen Spektren, dass charakteristische Merkmale nicht temperaturabhängig auftauchen oder verschwinden. Bei den amorphen Spektren erkennt man einen transparenten Bereich und die charakteristischen Merkmale der Bandlücke, bei den kristallinen Spektren ändert sich eher wenig. Die amorphen Spektren der drei unterschiedlichen Legierungen GeTe,  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  und  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  verhalten sich zudem sehr ähnlich hinsichtlich der Größe der Temperaturabhängigkeit. Dass sich verschiedene amorphe Phasenwechselmedien bezüglich der optischen Eigenschaften sehr ähnlich sind, konnte bereits gezeigt werden [80]. Man erkennt, typisch für gewöhnliche Halbleiter, den transparenten Bereich zwischen 0,0-0,5 eV und sieht erst dann an dem Abfall der Reflexion die Position der Bandlücke. Es fällt sofort auf, dass die Bandlücke deutlich von der Temperatur abhängt. Bei den kristallinen Proben erkennt man den Wert der Bandlücke daran, dass sich die Form der Oszillationen verändert, bzw. dass die Oszillationen ganz verschwinden. Hier sieht man bereits an den Spektren, dass die Abhängigkeit von der Bandlücke sowohl bei den Proben in der NaCl-Phase, als auch in der hexagonalen Phase deutlich kleiner ausfällt. An dieser Stelle wird darauf verwiesen, dass die Diskussion der Temperaturabhängigkeit des spektralen Bereichs der freien Ladungsträger (0,0-0,5 eV) in Abschnitt 3.4.3.3 folgen wird.

Mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften wird ein tieferer Einblick in das elektronische System von Phasenwechselmedien gewonnen. Es soll in diesem Abschnitt das temperaturabhängige Verhalten mit dem anderer Halbleiter verglichen werden. Über das Penn-Modell, siehe Gleichung 3.9, ist die optische dielektrische Konstante und die Bandlücke miteinander verknüpft [29].

$$\varepsilon_{\infty} = 1 + \left( \frac{\hbar\omega_p}{E_g} \right)^2 \quad (3.9)$$

$\omega_p$  ist die Plasmafrequenz aus Gleichung 2.30, sie kann analog auch bei harmonischen Oszillatoren in Gleichung 2.18 definiert werden. Je größer die Bandlücke  $E_g$ , desto kleiner die optische dielektrische Konstante  $\varepsilon_{\infty}$  lautet im Wesentlichen die Abhängigkeit, deshalb reicht an dieser Stelle die Diskussion einer der beiden Parameter. Hier soll im Besonderen das Augenmerk auf das Verhalten der Bandlücke gelegt werden. Im Jahr 1967 hat Varshni bereits die Temperaturabhängigkeit verschiedener Standard-Halbleiter, wie z.B. Si, Ge, GaAs oder InP vermessen [133]. Zur Beschreibung hat er folgendes empirisches Gesetz verwendet:

$$E_g = E_0 - \alpha T^2 / (T + \beta) \quad (3.10)$$

Dabei bezeichnet  $E_g$  die Bandlücke,  $E_0$  die Bandlücke bei 0 K, und  $\alpha$  und  $\beta$  sind Konstanten. Gleichung 3.10 beschreibt für tiefe Temperaturen eine quadratische- und für hohe Temperaturen eine lineare Temperaturabhängigkeit, beides monoton fallend. Verschiedenen Quellen zufolge [133, 134, 135] trägt die thermische Ausdehnung zu etwa ein Viertel zu diesem Effekt bei, den Hauptanteil jedoch trägt die Elektron-Phonon-Wechselwirkung. Diese Wechselwirkung kann durch zwei Anteile beschrieben werden, den Debye-Waller-Faktor und Eigenenergieterme. Deshalb ist die Debye-Temperatur  $\Theta$  in etwa die Temperatur, ab der sich die Abhängigkeit vom Quadratischen ins Lineare ändert.

Die Debye-Temperatur  $\Theta$  von  $\alpha$ -GeTe wurde zum Beispiel von Shelimova zu 209 K bestimmt [136]. Für  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  wurde sie sogar als deutlich höher abgeschätzt (etwa Raumtemperatur) [137]. Wenn man davon ausgeht, dass die Größenordnung dieser Debye-Temperatur auf andere GeSbTe-Systeme übertragbar ist, so wird schnell klar, dass man sich bei dem betrachteten Temperaturbereich (bis etwa Raumtemperatur) noch in der quadratischen Abhängigkeit befindet. Dass der Verlauf für größere Temperaturen linear wird, kann dieses Temperaturintervall demnach nicht zeigen. Das führt dazu, dass Gl. 3.10 mit zwei Parametern überbestimmt ist. Deshalb wurde eine Taylor-Entwicklung für kleine Temperaturen durchgeführt, die zu folgender Gleichung führt:

$$E_g = E_0 - \gamma T^2 \quad \text{mit} \quad \gamma = \frac{\alpha}{\beta} \quad (3.11)$$

Der Abbildung 3.39 sind die Temperaturabhängigkeiten der Bandlücken der amorphen und kristallinen GeSbTe-Legierungen zu entnehmen. Die Daten wurden jeweils an Gleichung 3.11 angepasst. Die Farben blau und rot sind in Anlehnung an Abschnitt 3.1 jeweils der amorphen und kristallinen Phase zugeordnet. Der Abbildung 3.39, beziehungsweise der Tabelle 3.6 kann man entnehmen, dass unter den kristallinen Materialien hexagonales  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  mit ca. 0,40 eV die kleinste und hexagonales GeTe mit ca. 0,78 eV die größte Bandlücke besitzt. Um zu zeigen, dass es für die Bestimmung der Bandlücke nichts ausmacht, wenn man bei der Analyse ein Raumtemperaturspektrum im sichtbaren optischen Bereich mit geringer Gewichtung hinzunimmt, wurde bei der Analyse des  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  alternativ auch ein Ellipsometerspektrum von GeTe hinzugenommen. Prinzipiell sehen sich die dielektrischen Funktionen von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  und GeTe im optisch sichtbaren Bereich ähnlich. Der Unterschied ist, dass die GeTe-Spektren kleinere Bandlücken besitzen würden. Die Ergebnisse bezüglich der temperaturabhängigen Bandlücken von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  waren nicht davon abhängig, ob man das Ellipsometer-Spektrum von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  oder von GeTe mit geringer Priorität hinzunimmt. Dieser Test wurde durchgeführt, um zu zeigen, dass das Ellipsometer-Spektrum bei Raumtemperatur keinen Einfluss auf die betrachtete Größe, nämlich auf die Bandlücke besitzt.

Zunächst einmal sind alle Daten vernünftig durch Gleichung 3.11 beschreibbar. Dies ist ein Indiz dafür, dass zwei Parameter ( $E_0$  und  $\gamma$ ) zur Beschreibung der Datenlage ausreichen und Gleichung 3.10 wirklich überbestimmt ist. Für tiefe Temperaturen bis ca. 100 K ist die Abhängigkeit eher klein und nimmt mit steigender Temperatur zu. Es fällt auf, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke zwischen der amorphen und der kristallinen Phase signifikant unterscheidet. Sie ist für die amorphe Phase deutlich größer als für die kristalline Phase, sowohl die NaCl-, als auch die hexagonale Phase. Dabei ist der Verlauf bei der kristallinen Phase trotz unterschiedlicher Materialien und Strukturen untereinander sehr ähnlich. Im Folgenden soll die Abhängigkeit quantitativ beschrieben und mit anderen Materialien verglichen werden.

In Gleichung 3.11 beschreibt  $\gamma$  die Stauchung der Parabel. Dieser Parameter dient damit einer quantitativen Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke. Da  $2\gamma$  den Wert der Steigung der Ableitung darstellt, wurde dieser Wert sowohl für die durchgeführten Messungen, als auch für verschiedene Halbleiter, die durch Varshni gemessen worden sind, in Abbildung 3.40 über die Bandlücke aufgetragen. Hier fällt auf, mit einer schematischen grünen Kurve angedeutet, dass für gängige Halbleiter die Temperaturabhängigkeit der Halbleiter größer wird, je kleiner die Bandlücke ist. Weiter fällt auf, dass sich sowohl die amorphen, als auch die kristallinen PC-Materialien untereinander sehr ähnlich verhalten.

**Tabelle 3.6:** Werte und Temperaturabhängigkeiten der Bandlücke verschiedener Systeme: Quantitative Auswertung der Anpassung von Gl. 3.11 zu den in Abb. 3.39 eingetragenen GeSbTe-Systemen in verschiedenen strukturellen Phasen.

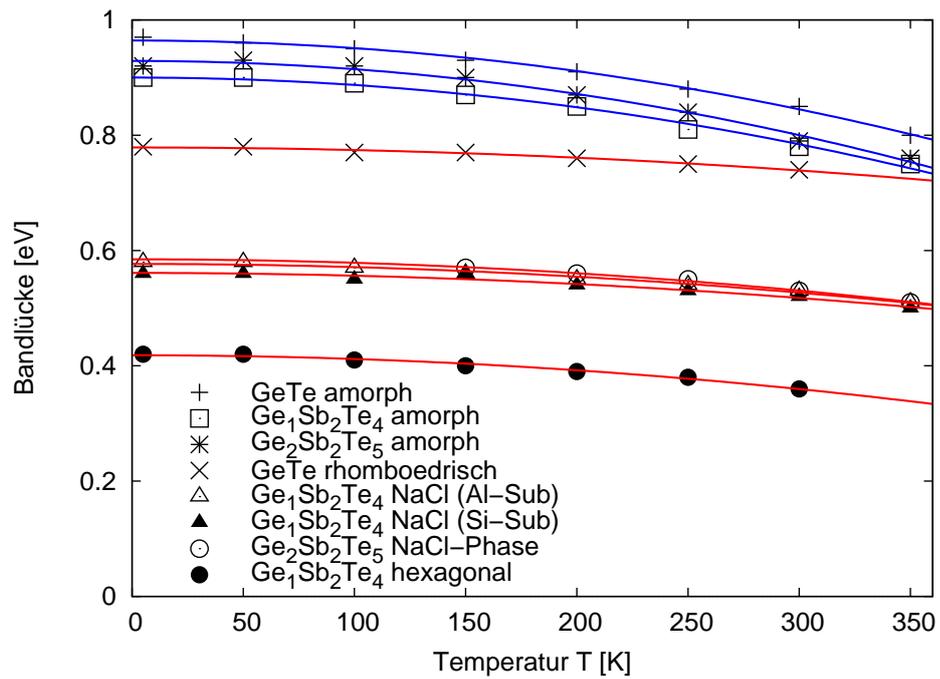
PC-Material	$E_{T=0K} [eV]$	$2\gamma [10^{-7} eV/K^2]$
GeTe amorph	0,96	26,5
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> amorph	0,90	25,7
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> amorph	0,93	28,6
GeTe rhomboedrisch	0,78	8,9
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> NaCl-Phase (Al-Sub)	0,58	11,1
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> NaCl-Phase (Si-Sub)	0,56	9,7
Ge <sub>2</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>5</sub> NaCl-Phase	0,59	12,1
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> hexagonal	0,41	13,0

Der Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke der PC-Materialien mit anderen Halbleitern lässt die Vermutung zu, dass amorphe PC-Materialien viel eher ins Bild eines gewöhnlichen Halbleiters passen, als kristalline. Dieser Graph ist somit ein weiterer Hinweis darauf, dass amorphe PC-Materialien physikalische Eigenschaften von gewöhnlichen Halbleitern besitzen und kristalline nicht. Diese scheinen nämlich, was die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke angeht, nicht der Systematik bei Halbleitern zu folgen.

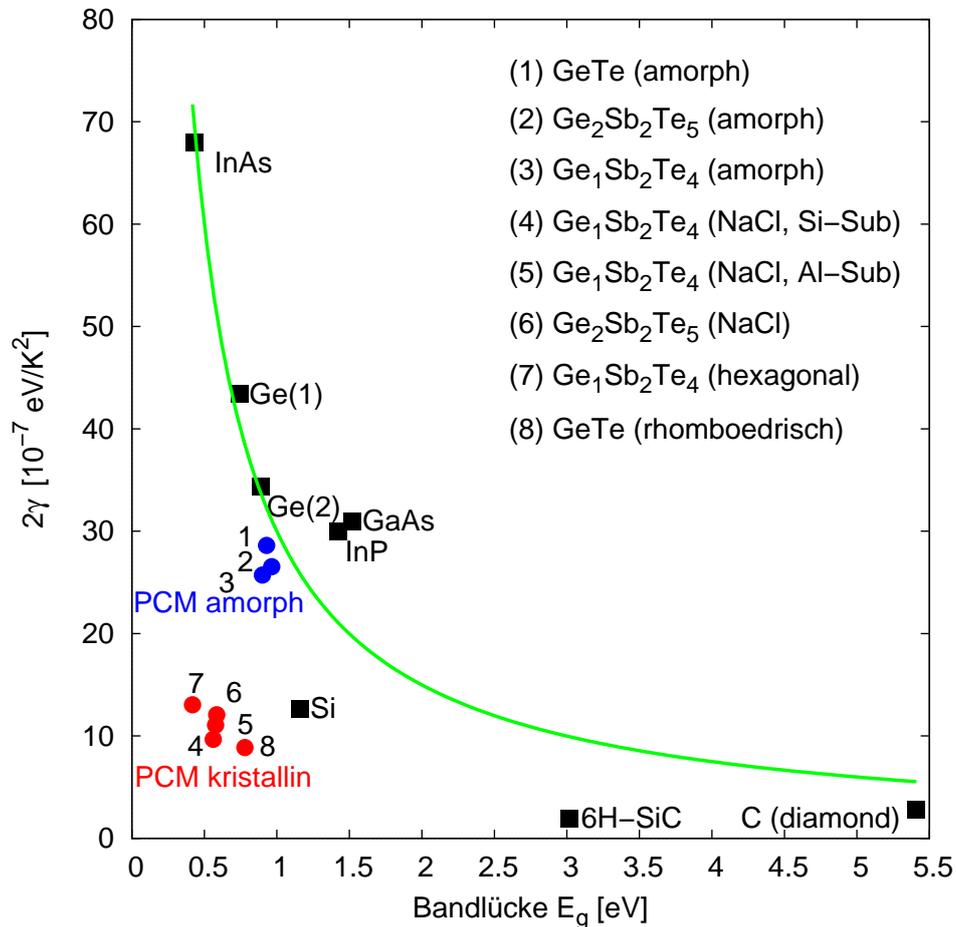
Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit der Bandlücke ist elementar wichtig zum Verständnis des elektrischen Transports. Derzeit werden die Erkenntnisse dieses Abschnitts verwendet, um die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit in amorphen Phasenwechsellegierungen zu simulieren [132]. Des Weiteren sind die Daten aus ähnlichen Gründen wichtig für die Interpretation von Seebeck [79] oder MPC (*Modulated Photocurrent*) Daten [138].

### 3.4.3 Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportparameter

Der letzte Abschnitt der Dissertation befasst sich mit der Temperaturabhängigkeit von elektrischen Transportparametern, ermittelt mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie. Die Analyse der freien Ladungsträger erfolgt analog zum Abschnitt 3.2 durch Auswertung des Drude-Terms. Die Parameter dieses Termes, die Plasmafrequenz  $\omega_p$  und die Dämpfung  $\gamma$ , können Auskunft über die Leitfähigkeit  $\sigma$ , die Ladungsträgerkonzentration  $n/m^*$  und die Mobilität  $\mu m^*$  geben.



**Abbildung 3.39:** Dargestellt ist die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke von verschiedenen Phasenwechselmaterialien. Die amorphe Phase (blau) besitzt eine größere Abhängigkeit als die kristalline Phase (rot). Die Parameter der jeweiligen Anpassung an Gleichung 3.11 sind in Tabelle 3.6 aufgelistet.



**Abbildung 3.40:** Temperaturabhängigkeit der Bandlücke: Dargestellt ist die Temperaturabhängigkeit von verschiedenen Halbleitern. Hierbei stellt  $2\gamma$  den Vorfaktor der Ableitung von Gleichung 3.11 dar, der um so größer wird, je stärker die Temperaturabhängigkeit ist. Für die Materialien aus der Veröffentlichung von Varshni selbst wurde die Größe ebenfalls nach Gleichung 3.11 ermittelt [133]. Es fällt auf, dass die amorphe Phase (1-3) viel eher im allgemeinen Trend der übrigen Halbleiter liegt als die kristalline Phase.

Dieser Abschnitt umfasst zunächst Messungen an einem typischen TCO (Transparent Conductive Oxide). Ein TCO dient als guter Vergleich zu Phasenwechselmaterialien bezüglich der temperaturabhängigen Transporteigenschaften, da sich die Leitfähigkeit in der gleichen Größenordnung befindet und sich daher die Drude-Merkmale im gleichen spektralen Bereich, dem mittleren infraroten Bereich (MIR), befinden. Anschließend wird gezeigt, wie unter dem Einfluss einer hohen Temperatur ein deutlich erkennbares Drude-Merkmal bei einem gewöhnlichen Halbleiter wie InSb sichtbar gemacht werden kann. Das geschieht auf Grund der Tatsache, dass die Ladungsträgerkonzentration nach dem Standard Transport-Modell in einem gewöhnlichen Halbleiter stark mit der Temperatur ansteigt. Die spezifischen Merkmale und die Temperaturabhängigkeit des Drude-Terms werden im Anschluss für verschiedene Phasenwechselmaterialien in verschiedenen Phasen analysiert. Mit Hilfe dieser Messungen können wichtige, und für kristalline Phasenwechselmaterialien charakteristische, Aussagen über das Verhalten der elektrischen Transporteigenschaften gemacht werden.

### 3.4.3.1 Temperaturabhängigkeit von FT-IR-Spektren eines TCOs (ZnO)

Dieser Abschnitt soll am Beispiel von Aluminium-dotiertem ZnO aufzeigen, was ein klassisches Drude-Merkmal ist, wie es sich bei der Reflexion und den optischen Eigenschaften im Falle großer Streuzeiten bemerkbar macht (siehe Abbildung 2.6) und wie es sich bei bestimmten Temperaturen verhalten kann. Ein TCO hat Leitfähigkeiten in der Größenordnung von 1000 S/cm und hinreichend große Stoßzeiten. Daher ist der MIR-Bereich (0.05-1.0 eV) der richtige spektrale Bereich der Drude-spezifischen Merkmale im Spektrum.

Dotiertes ZnO ist ein typisches TCO [139, 140]. Charakteristisch für ein gutes TCO ist, dass es im optisch sichtbaren Bereich möglichst transparent ist, aber trotzdem eine ausreichend hohe Leitfähigkeit besitzt, so dass ein Strom fließen kann. Damit kann es als Kontaktmaterial in optischen Anwendungen wie Solarzellen oder Displays verwendet werden. Normalerweise schließen sich die beiden Eigenschaften Transparenz und Leitfähigkeit aus, da für gewöhnlich freie Ladungsträger bei Leitern im sichtbaren Spektralbereich die optischen Eigenschaften dominieren und dies meist zu einer guten Reflexion führt. Bei ZnO wird bei der Bindung das p-Band des Sauerstoffs aufgefüllt und das s-Band des Zinks geleert. Durch die Dotierung besetzen einzelne Elektronen der Donatoren Zustände, die dem leeren s-Band des Zinks entsprechen und stark delokalisiert sind. Mittels einer hohen Mobilität dieser freien Ladungsträger besitzt dotiertes ZnO eine für ein TCO genügend hohe Leitfähigkeit. Trotzdem ist die Ladungsträgerdichte klein genug, sodass das Material im sichtbaren Spektralbereich weitestgehend transparent ist.

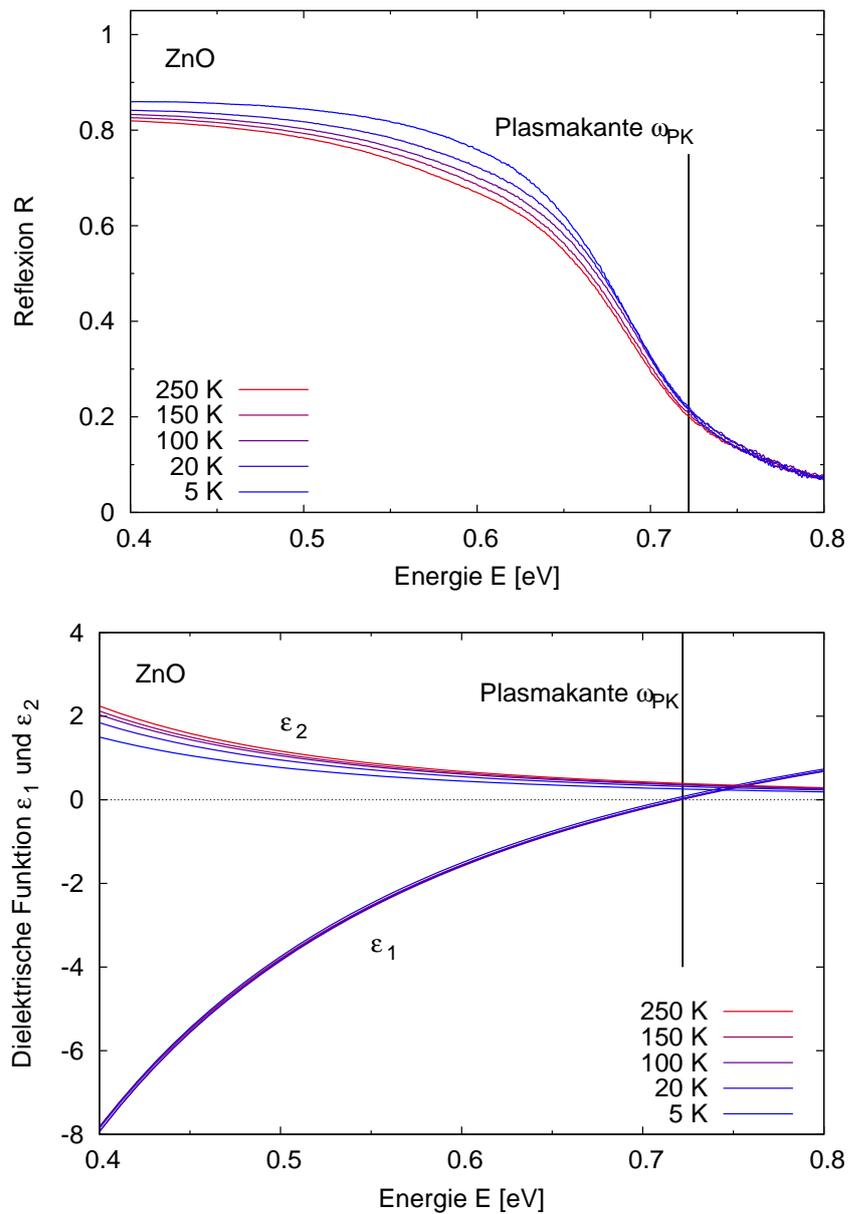
**Tabelle 3.7:** ZnO: Leitfähigkeit  $\sigma$ , Drude-Stoßzeit  $\tau$ , Ladungsträgerkonzentration  $\frac{n}{m^*}$  und Mobilität  $\mu \cdot m^*$  in Abhängigkeit von der Temperatur aus temperaturabhängigen FT-IR-Messungen.

ZnO	$\sigma$ [S/cm]	$\tau$ [fs]	$\frac{n}{m^*}$ [ $10^{20} \cdot \text{cm}^{-3}$ ]	$\mu \cdot m^*$ [ $\text{cm}^2/\text{Vs}$ ]
250 K	3266	8,4	13,8	14,8
150 K	3462	8,9	13,8	15,7
100 K	3652	9,4	13,9	16,5
20 K	4009	10,3	13,8	18,2
5 K	4796	12,6	13,5	22,1

Wie man Abbildung 3.41 entnehmen kann, befindet sich die Plasmakante  $\omega_{\text{PK}}$ , definiert durch Gleichung 2.34, von ZnO bei 0,72 eV. Das TCO liefert somit das Verhalten eines Metalls bezüglich der Reflexion nur in einem niedrigeren spektralen Bereich. Es kann sehr schön mit Hilfe von Gleichung 2.32 beschrieben werden. Nur mit Hilfe der bekannten optischen dielektrischen Konstante von ZnO im infraroten Bereich ( $\epsilon_{\infty}=3,64$ ) [141] und dem Drude-Term können die optischen Eigenschaften exzellent beschrieben werden. Die Plasmafrequenz  $\omega_p$  ist bei allen Temperaturen 1,37 eV, was nicht verwundert, da bei einem metallischen Verhalten die Anzahl der Ladungsträger kaum von der Temperatur abhängt. Die Anpassung der Drude-Parameter aus Gleichung 2.32 an die Reflexion ergeben die Transportparameter in Tabelle 3.7. Die aus der Dämpfung  $\gamma$  berechneten Stoßzeiten  $\tau$  nehmen auf Grund von Phononenstreuung ebenfalls erwartungsgemäß mit der Temperatur von 8,4 auf 12,6 fs zu, befinden sich jedoch in einer ähnlichen Größenordnung wie bei Metallen, siehe Kapitel 3.2.2. Wegen der verhältnismäßig großen Stoßzeiten kann die Dämpfung  $\gamma$  in Gleichung 2.34 zur Berechnung der Plasmakante  $\omega_{\text{PK}}$  für ZnO vernachlässigt werden. Eine Auswertung des Verlaufs der Temperaturabhängigkeit der Stoßzeit  $\tau$  folgt im nächsten Abschnitt, in dem die Abhängigkeit der Transportparameter von ZnO mit PC-Materialien verglichen wird.

### 3.4.3.2 Drude-Merkmal in InSb

Der Einfluss der freien Ladungsträger in InSb auf ein FT-IR-Reflexionsspektrum ist zwar messbar, aber auf Grund der geringen Leitfähigkeit nicht sehr groß, siehe Abbildung 0.1. Da InSb zu der Kategorie der klassischen III-V-Halbleiter zählt, kann der elektrische Transport prinzipiell mit dem Standard Transport-Modell (Abschnitt 3.3.2.3) verstanden werden. Unter dem Einfluss hoher Temperaturen muss demnach der Drude-Term im Spektrum an Stärke gewinnen. In Abbildung 3.42 sind FT-IR-Reflexionsspektren (oben) gezeigt, die bei



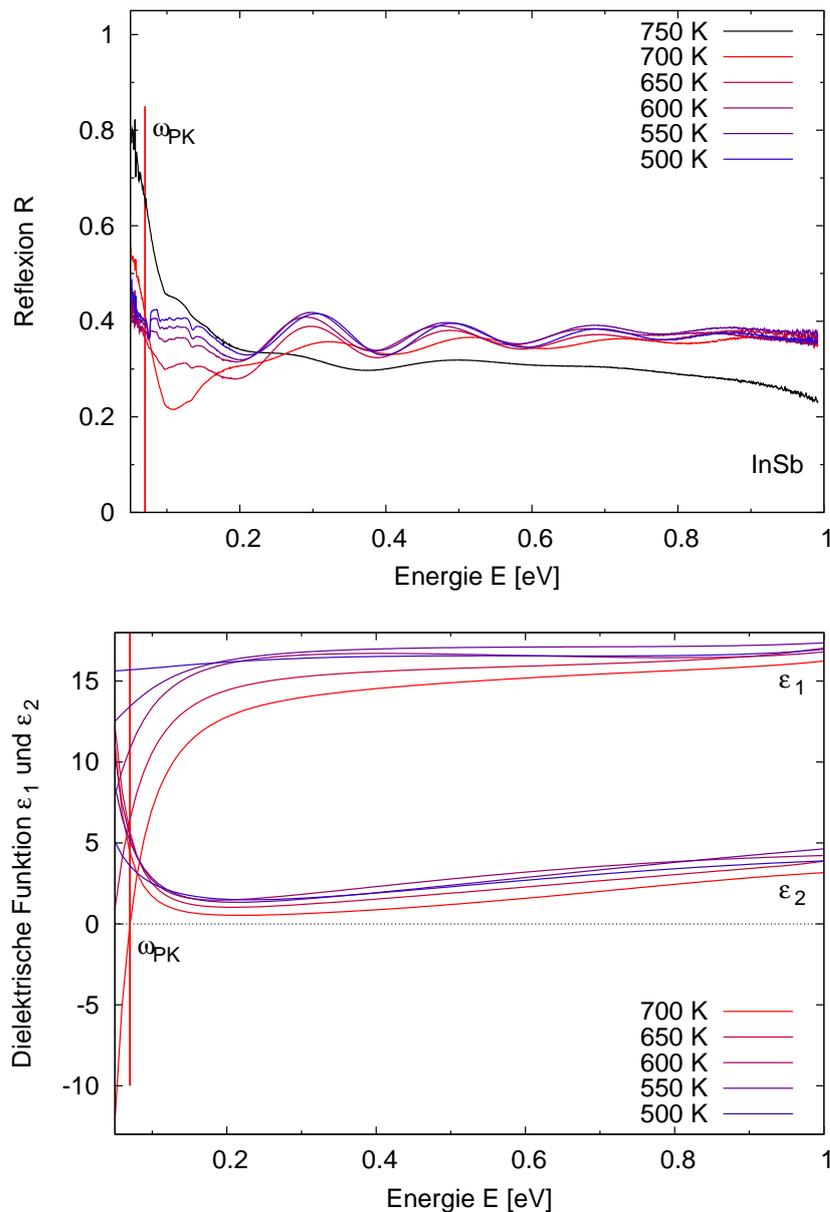
**Abbildung 3.41:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines typischen TCO (ZnO): Die Spektren (oben) und die optischen Eigenschaften (unten) zeigen die von den freien Drude-Elektronen verursachte Plasmakante  $\omega_{PK}$  bei 0,72 eV. Diese ist definiert als Nulldurchgang von  $\epsilon_1$  und macht sich als starker Abfall der Reflektivität bemerkbar. Die beiden Drude-Parameter Plasmafrequenz  $\omega_p$  und Dämpfung  $\gamma$  haben unterschiedliche Auswirkungen auf das Spektrum. Während  $\omega_p$  den Wert der Plasmakante durch  $\omega_{PK} \sim \omega_p / \sqrt{\epsilon_\infty}$  bestimmt, wirkt sich  $\gamma$  mehr auf die Stärke des Abfalls der Reflektivität aus. Die dielektrische Funktion zeigt, dass sich dieser Abfall ausschließlich auf den Verlauf von  $\epsilon_2$  auswirkt.

hohen Temperaturen (500-750 K) gemessen worden sind. Im niederenergetischen Bereich (0,05-0,2 eV) ist zu erkennen, dass sich zunächst die erste Schichtdickenoszillation deutlich gegenüber denen bei höheren Energien verändert und bei hohen Temperaturen eine Plasmakante sichtbar wird. Diese ist in der dielektrischen Funktion (unten) als Nullstelle von  $\epsilon_1$  zu verifizieren. Damit zeigt diese Messung, dass man bei einem Halbleiter durch den Einfluss einer hohen Temperatur ein deutliches Drude-Merkmal, also einen starken Einbruch der Reflexion, zum Vorschein bringen kann. Da der Film nach der Messung teilweise abgeplatzt war, ist am Verlauf der Reflexion im höherenergetischen Bereich zu erkennen, dass die Messung bei 750 K nicht mehr ausgewertet werden kann. Vielleicht sind bereits bei 700 K erste Anzeichen dafür zu erkennen, da bei diesen Energien hier bereits eine kleine Abweichung der Form der Oszillationen zu erkennen ist. Dies kann auch der Grund dafür sein, dass die Auswertungen der Transportparameter einige Fragen aufwerfen. Die Analyse der angepassten Drude-Parameter ergibt einen erwarteten Trend für die Leitfähigkeit  $\sigma$ . Sie steigt zwischen 500-700 K von 35 auf 511 S/cm an. Die Ladungsträgerkonzentration  $n/m^*$  erhöht sich allerdings nicht so stark wie erwartet von  $3,5 \cdot 10^{19}$ - $5,7 \cdot 10^{19}$  S/cm. Die Stoßzeit steigt sogar um das Zehnfache von 3-30 fs mit zunehmender Temperatur. Dieses Ergebnis erscheint unphysikalisch, da Phononen für eine Verringerung der Stoßzeit sorgen sollten.

Die Auswertung des Trends der Transportparameter, insbesondere der Ladungsträgerkonzentration und der Stoßzeit sollte aus folgenden Gründen nicht überbewertet werden. Einerseits ist unklar, inwieweit das Abplatzen des Films auch schon bei kleineren Temperaturen einen Einfluss auf die Spektren hatte und andererseits könnte es einen zusätzlichen Effekt geben. Da der Film vorher nicht auf diese Temperaturen gebracht worden ist, werden strukturelle Veränderungen, wie beispielsweise das Ausheilen von Korngrenzen oder andere Defekte, zusammen mit dem elektronischen System einen Einfluss auf die Spektren haben. Die Größenordnungen der ausgewerteten Parameter stimmen in jedem Fall mit den Messungen aus Abschnitt 3.2.1 gut überein. Mit den Messungen aus Abbildung 3.42 wird erfolgreich gezeigt, dass unter Einfluss einer hohen Temperatur der Drude-Term vergrößert und ein deutlich erkennbares Drude-Merkmal im Falle eines gewöhnlichen Halbleiters sichtbar gemacht werden kann.

#### 3.4.3.3 Transportparameter von PC-Materialien mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie

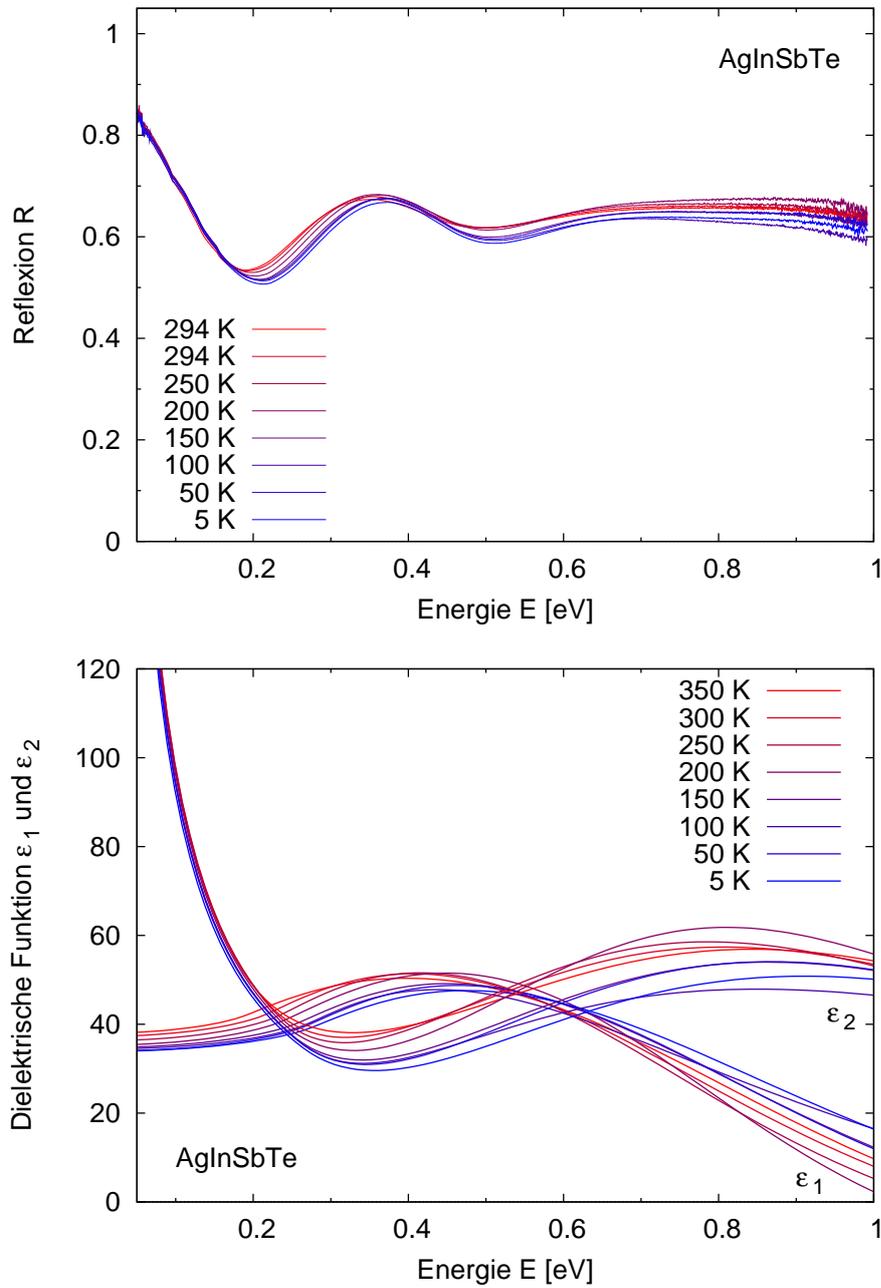
In Abschnitt 3.4.2 werden bereits die temperaturabhängigen Spektren einiger GeSbTe-Verbindungen in unterschiedlichen Phasen bezüglich der Bandlücke  $E_g$  diskutiert. Die Temperaturabhängigkeit des niederenergetischen spektralen Bereichs (etwa 0,05-0,4 eV), der im Wesentlichen durch freie Ladungsträger beschrieben werden muss, wird an dieser Stelle nachgeholt. Vorab wird nochmals erwähnt, dass zur Beschreibung der Spektren der amorphen Phase bei den betrachteten GeSbTe-Verbindungen kein Drude-Term benötigt



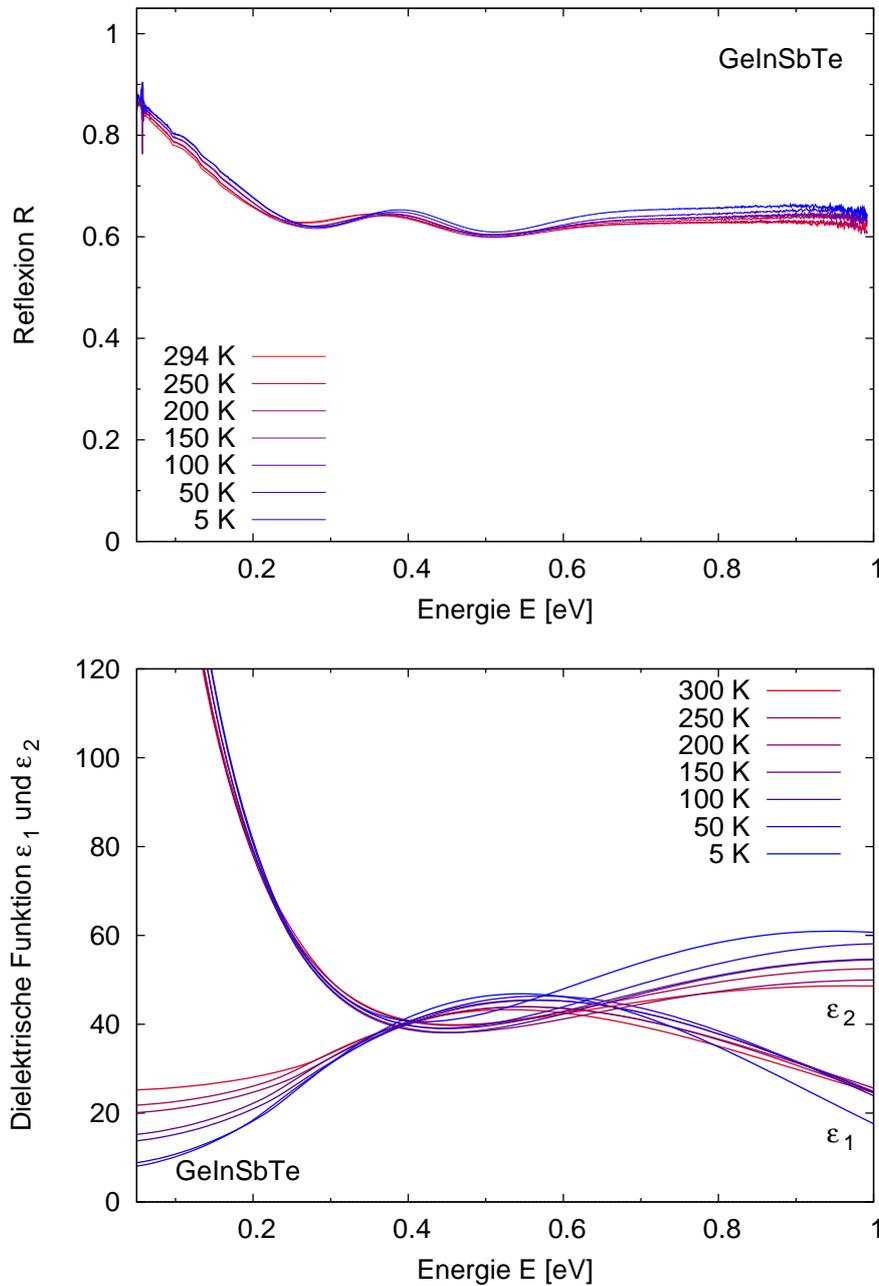
**Abbildung 3.42:** Drude-Merkmal in **kristallinem InSb**: Bei hohen Temperaturen (500-750 K) sind FT-IR-Reflexionsspektren von einem 0,74  $\mu\text{m}$  dicken InSb-Film auf einem Siliziumsubstrat gemessen worden. In den FT-IR-Reflexionsspektren (oben) ist im niederenergetischen Bereich (0,05-0,2 eV) zu erkennen, dass sich zunächst die erste Schichtdickenoszillation deutlich gegenüber denen bei höheren Energien verändert und bei hohen Temperaturen eine Plasmakante sichtbar wird. Diese ist in der dielektrischen Funktion (unten) als Nullstelle von  $\epsilon_1$  zu verifizieren. Am Spektrum, das bei 750 K gemessen worden ist, erkennt man am Verschwinden der Schichtdickenoszillationen schon, dass Teile des Films abgeplatzt sind.

wird. Über Transporteigenschaften von amorphen PC-Materialien kann also keine Aussage mit Hilfe der FT-IR-Spektroskopie gemacht werden. Die dielektrischen Funktionen von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  und  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  (Abbildung 3.34, 3.35 und 3.36) in der NaCl-Phase sehen sich ähnlich. Der Verlauf von  $\epsilon_2$  ist ähnlich dem bei ZnO,  $\epsilon_1$  hingegen unterscheidet sich deutlich von ZnO und ähnelt eher dem von amorphen PC-Materialien, nur eben auf Grund der resonanten Bindungen mit deutlich höheren Werten. Offenbar wird  $\epsilon_1$  bei den Phasenwechselmedien durch die freien Ladungsträger kaum beeinflusst. Die Werte von  $\epsilon_2 \neq 0$  haben jedoch großen Einfluss auf das Spektrum, denn in den Minima fällt die Reflexion bei den GeSbTe-Legierungen fast auf Null ab. Jedoch kann man sowohl an den Spektren selber, als auch an den Anpassungen für die Ermittlung der optischen Eigenschaften keine Temperaturabhängigkeit ablesen. Das sieht bei den beiden Spektren von kristallinem GeTe und hexagonalem  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  (Abbildung 3.37 und 3.38) jedoch ganz anders aus. Erstens sieht man in beiden Fällen eine starke Temperaturabhängigkeit der Spektren bis ca. 0,2 eV und zweitens sieht man den dielektrischen Funktionen ebenfalls an, dass der Drude-Term das Spektrum sowohl für  $\epsilon_1$  als auch für  $\epsilon_2$  zu einem Großteil beschreibt. In beiden Fällen wird der Drude-Term stärker für kleinere Temperaturen, zu erkennen in diesem Fall an der erhöhten Reflexion (siehe auch Abschnitt 3.4.3.2). Stärker heißt, dass bei der quantitativen Auswertung eine größere Leitfähigkeit  $\sigma$  ermittelt wird. Dieses Verhalten ist für gewöhnliche Halbleiter extrem untypisch, da damit gerechnet werden kann, dass man zumindest einen Teil der Ladungsträger ausfrieren könnte. Das Verhalten ist eher von einem Metall oder einem degenerierten Halbleiter bekannt, wo die Anzahl der Ladungsträger weitestgehend temperaturunabhängig ist, und die Stoßzeit mit größerer Temperatur verkürzt wird, da zunehmend an Phononen gestreut werden kann.

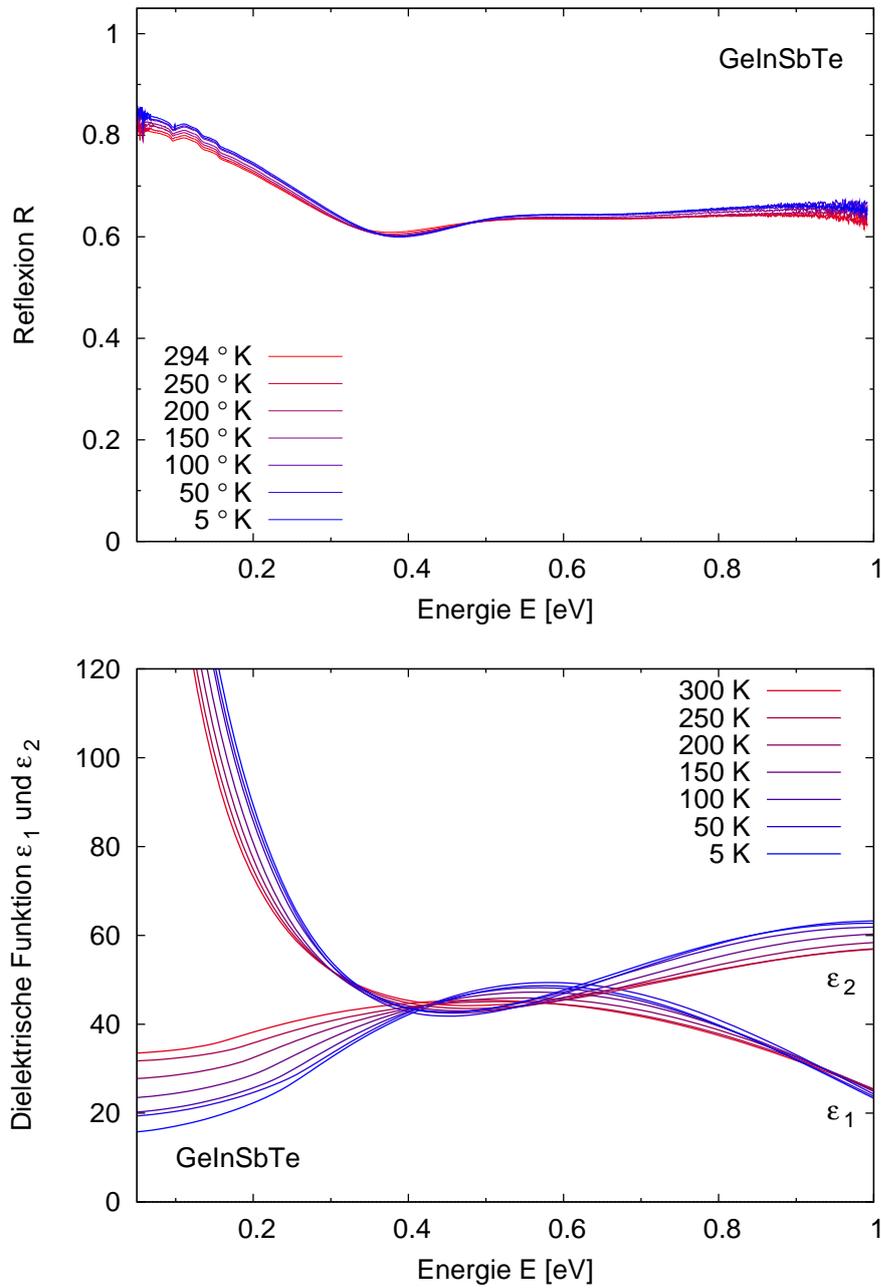
Es folgt zunächst die Diskussion von drei weiteren Tieftemperaturexperimenten von kristallinen Phasenwechsellegierungen. Abbildung 3.43-3.45 zeigt dotierte  $\text{SbTe}_2$ -Legierungen, einmal  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ , welches auf einem Aluminiumreflektor aufgebracht worden ist, und zweimal  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ , welches sowohl auf einem Silizium, als auch auf einem Aluminiumreflektor vermessen worden ist. Die Schichtdicke ist mit 210- beziehungsweise 220 nm bewusst gewählt worden. Der Film ist weitestgehend intransparent, der transparenteste spektrale Bereich befindet sich zwischen circa 0,2-0,6 eV. Würde man die Schichtdicke größer wählen, verschwänden die Schichtdickenoszillationen auf Grund der zunehmenden Intransparenz. Diese Schichtdickenoszillationen helfen bei der Anpassung der dielektrischen Funktionen, da diese berücksichtigt werden müssen, auch wenn es bei der absoluten Reflexion einen kleinen Fehler gibt. Ohne Schichtdickenoszillationen kann es vorkommen, dass die Anpassung besser ist, die optischen Eigenschaften jedoch ungenauer beschrieben werden. Die Qualität der Anpassungen von  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  und  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  auf den Aluminium-Substraten ist zwar in Ordnung, die beste Qualität haben jedoch die Anpassungen von  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  auf dem Silizium-Substrat. Das sieht man daran, dass die temperaturabhängigen Trends in den Spektren am besten bei diesen Spektren in der dielektrischen Funktion wiederzufinden sind. Trotzdem können für alle drei Filme bereits verschie-



**Abbildung 3.43:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines **kristallinen  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ -Films**: Dargestellt sind Tieftemperaturmessungen, die den rein elektronischen Beitrag zu der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften zeigen. Die Probe besteht aus einer PC-Schicht mit einer Schichtdicke von  $0,21 \mu\text{m}$  auf einem Aluminiumreflektor.



**Abbildung 3.44:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines **kristallinen**  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ -Films: Dargestellt sind Tieftemperaturmessungen, die den rein elektronischen Beitrag zu der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften zeigen. Die Probe besteht aus einer PC-Schicht mit einer Schichtdicke von  $0,22 \mu\text{m}$  auf einem Aluminiumreflektor.



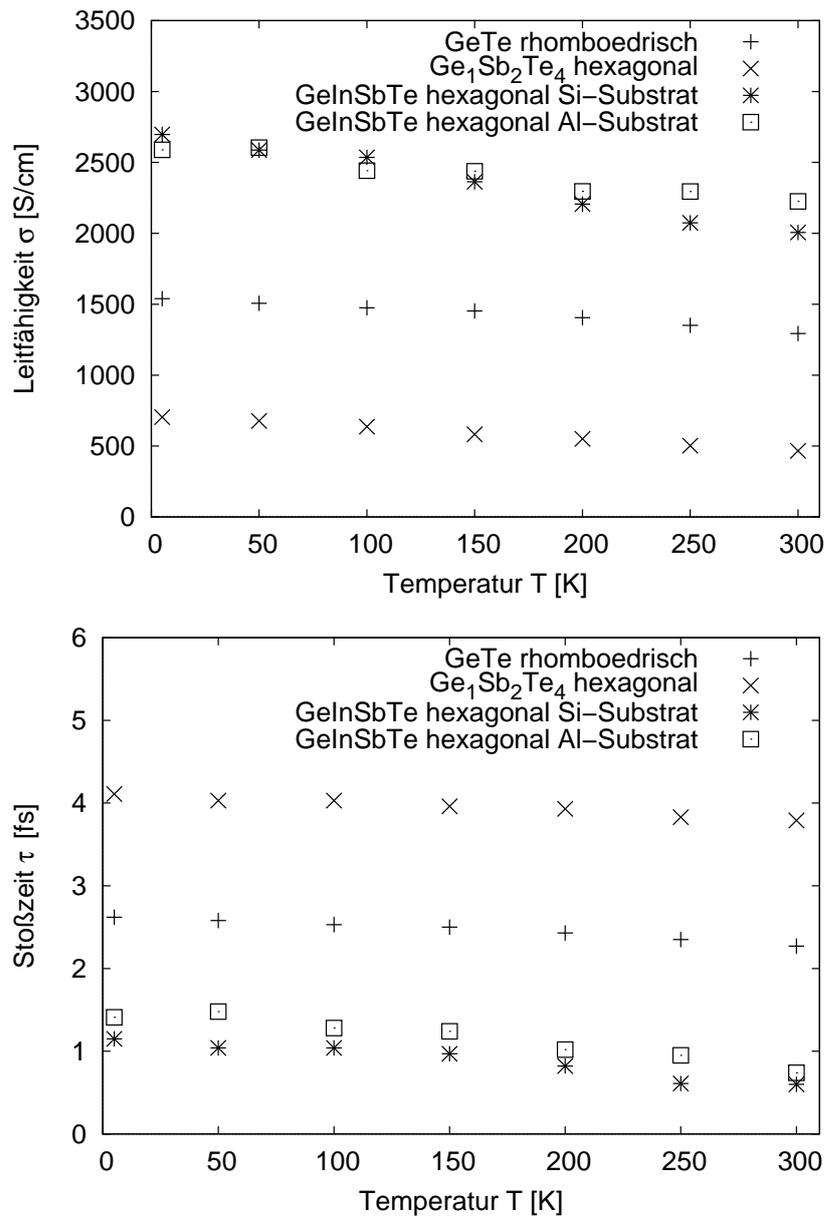
**Abbildung 3.45:** Temperaturabhängige Infrarot-Spektren eines **kristallinen  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ -Films**: Dargestellt sind Tieftemperaturmessungen, die den rein elektronischen Beitrag zu der Temperaturabhängigkeit der optischen Eigenschaften zeigen. Die Probe besteht aus einer PC-Schicht mit einer Schichtdicke von  $0,22 \mu\text{m}$  auf einem Standard-Siliziumwafer.

dene qualitative Aussagen gemacht werden. Die Filme scheinen ziemlich intransparent zu sein, da man trotz verhältnismäßig geringer Schichtdicke kaum die Schichtdickenoszillationen sehen kann (siehe Abbildung 2.14). Im niederenergetischen Bereich, wo die freien Ladungsträger das Spektrum alleine beschreiben, gibt es wie bei den GeSbTe-Verbindungen - wenn überhaupt - nur einen kleinen Trend mit der Temperatur. Dieser Trend ist bei  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  besser zu erkennen als bei  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ . Prinzipiell sehen sich die Verläufe von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  für beide Materialien ziemlich ähnlich.

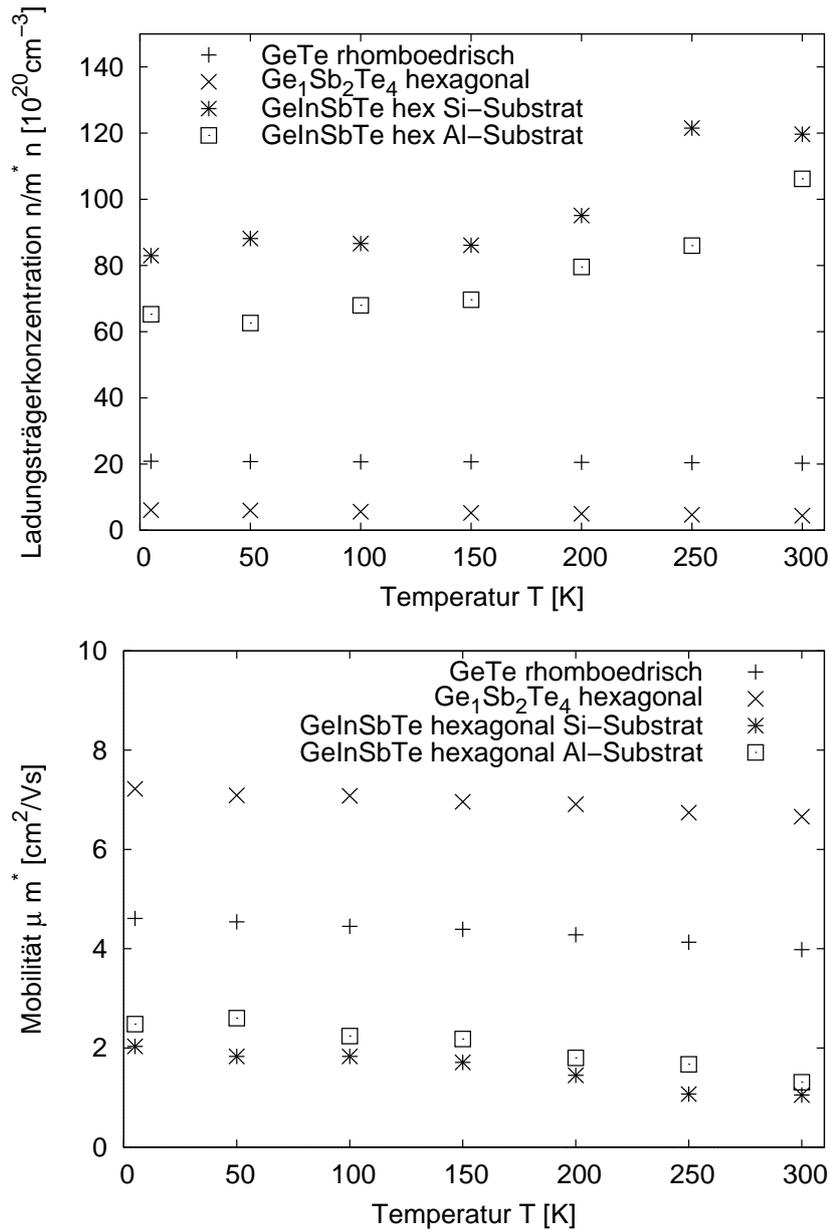
Da bei diesen Legierungen der Drude-Term das FT-IR-Spektrum stark dominiert und sich mit den Interbandübergängen überschneidet, ist die genaue Position der Bandlücke extrem weich definiert. Deshalb macht eine quantitative Diskussion über die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke für diese Materialien wenig Sinn. Man kann anhand der Spektren die Abhängigkeit allenfalls als klein bezeichnen und abschätzen, dass die Größenordnung der Abhängigkeit ähnlich wie die von den kristallinen GeSbTe-Verbindungen ist.

Wie in Kapitel 2.3.2.2 beschrieben, wurde das Kriterium für die Entkoppelbarkeit der beiden Drude-Parameter für alle Spektren angewendet, um die Abhängigkeit der Transportparameter quantitativ auszuwerten. Das Ergebnis ist, dass man alle Transportparameter für rhomboedrisches GeTe, hexagonales  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  und  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  eindeutig bestimmen kann, wobei sich letzteres wegen der kleinen Streuzeiten  $\tau$  an der Grenze der Entkoppelbarkeit befindet. Für  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  und die NaCl-Phase von  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  und  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  ist dies leider nicht möglich.

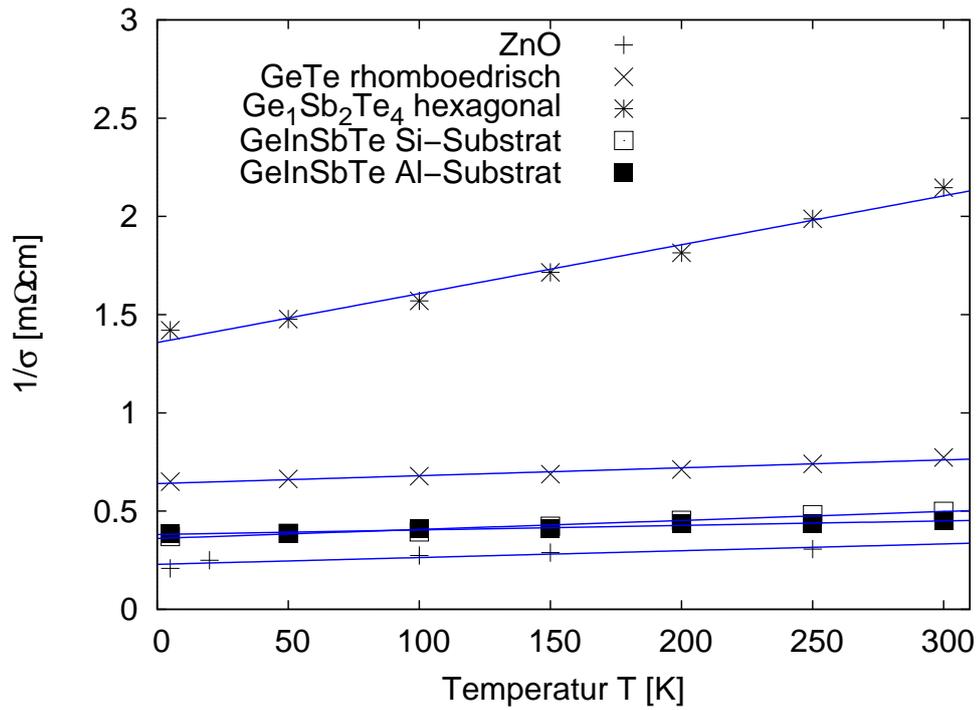
Es folgt eine Beschreibung der Temperaturabhängigkeit verschiedener Transportparameter der Systeme, bei denen die Drude-Parameter entkoppelbar sind. In Abbildung 3.46 wird die ermittelte Leitfähigkeit  $\sigma$ , sowie die Stoßzeit  $\tau$  gegen die Temperatur  $T$  aufgetragen. Wie erwartet zeigt  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  die größten Leitfähigkeiten, gefolgt von GeTe und hexagonalem  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ . Etwas unerwartet, da für gewöhnliche Halbleiter untypisch, ist der Trend. Es gibt eine geringe Temperaturabhängigkeit (ca. 20% auf dem Temperatur-Intervall) mit einem eher linear abfallenden Verlauf. Dies spricht sehr für ein metallisches Verhalten aller drei Legierungen, beziehungsweise für degenerierte Halbleiter. Bei den Stoßzeiten gibt es eine weitere Überraschung, denn die Absolutwerte der Stoßzeiten befinden sich in umgekehrter Reihenfolge, als es die Leitfähigkeiten hätten vermuten lassen.  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  besitzt die kleinsten Stoßzeiten mit etwa 1 fs, gefolgt von GeTe mit 2,5 fs. Die größten Stoßzeiten besitzt hexagonales  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  mit 4 fs. Die Stoßzeiten befinden sich aber in der gleichen Größenordnung, was den Schluss zulässt, dass prinzipiell die Stoßzeiten ähnlich sind. Die jeweiligen Temperaturabhängigkeiten stellen sich ähnlich wie die der Leitfähigkeiten dar. In Abbildung 3.47 wird deutlich, dass die Absolutwerte der Ladungsträgerkonzentrationen wiederum die gleiche Reihenfolge wie bei der Leitfähigkeit besitzen. Man könnte für die größeren Temperaturen größere Ladungsträgerkonzentrationen bei  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$ , und damit einen scheinbaren Trend vermuten. Es ist jedoch eher ein deutlich größerer Fehlerbalken



**Abbildung 3.46:** Spezifische Leitfähigkeit  $\sigma$  (oben) und Drude-Stoßzeit  $\tau$  (unten) in Abhängigkeit von der Temperatur von den Systemen, die die Entkopplung der Transport-Parameter aus dem Drude-Term zulassen: Sowohl die Leitfähigkeit, als auch die Stoßzeit stellen sich als monoton fallend mit der Temperatur dar. Es fällt auf, dass die Systeme mit größerer Leitfähigkeit eine kleinere Stoßzeit haben, was nur durch eine entsprechende Ladungsträgerkonzentration  $n/m^*$  möglich ist (siehe Abbildung 3.47). Die Stoßzeit variiert zwischen diesen Systemen innerhalb einer Größenordnung



**Abbildung 3.47:** Ladungsträgerkonzentration  $n/m^*$  (oben) und Mobilität  $\mu m^*$  (unten) in Abhängigkeit von der Temperatur von den Systemen, die die Entkopplung der Transport-Parameter aus dem Drude-Term zulassen: Die Ladungsträgerkonzentration stellt sich überwiegend temperaturunabhängig dar. Abweichungen bei  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  bei höheren Temperaturen sind dadurch zu erklären, dass die Entkopplung bei sehr kleinen Stoßzeiten schwierig wird (siehe Abbildung 3.46). Da die Mobilität direkt aus der Stoßzeit berechnet ist, besitzt sie eine analoge Temperaturabhängigkeit. Die Ladungsträgerkonzentration dominiert in diesen Systemen bei der Bestimmung der Leitfähigkeit im Gegensatz zur Stoßzeit, die sich innerhalb einer Größenordnung bewegt.



**Abbildung 3.48:** Spezifischer Widerstand  $\rho = 1/\sigma$  von den Systemen, die die Entkopplung der Transport-Parameter aus dem Drude-Term zulassen: Vergleicht man die Phasenwechselmedien in der hexagonalen Phase mit ZnO, so spiegelt sich das metallische Verhalten, oder auch das Verhalten eines degenerierten Halbleiters in der linearen Temperaturabhängigkeit des spezifischen Widerstands wieder. Die Temperaturkoeffizienten aus der Anpassung an Gleichung 3.12 sind in Tabelle 3.8 aufgelistet.

**Tabelle 3.8:** Angegeben sind die Parameter  $\rho_0$  und  $\alpha$  aus der Anpassung der Daten aus Abbildung 3.48 an Gleichung 3.12. Die Temperaturkoeffizienten  $\alpha$  der Widerstände der Phasenwechselmaterialien, die sich in einer Phase befinden, in der die Entkoppelbarkeit der Drude-Parameter gegeben ist, liegen in der gleichen Größenordnung im Vergleich untereinander und zu einem typischen TCO.

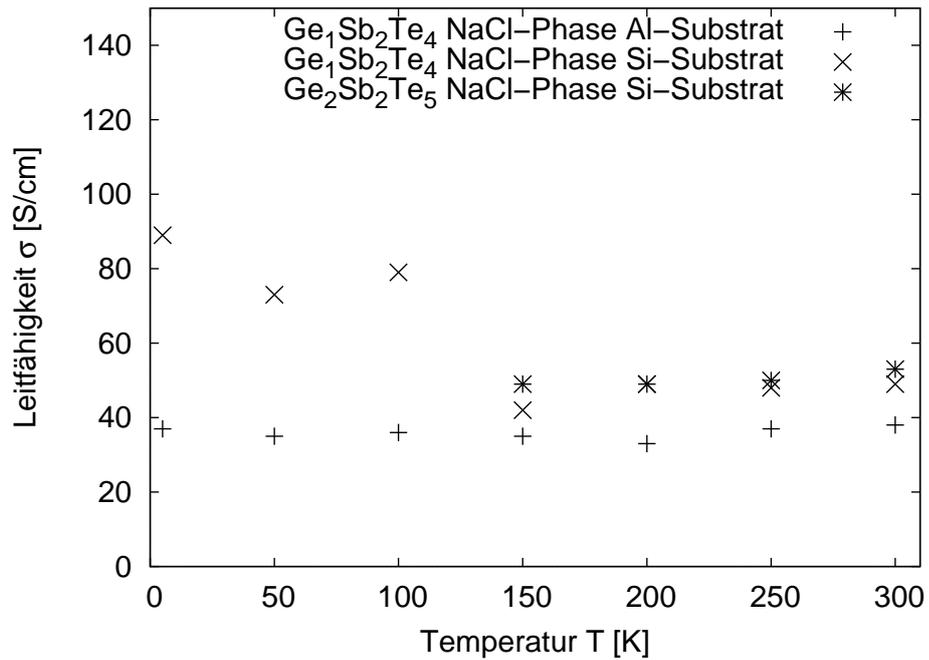
Material	$\rho_0$ [m $\Omega$ cm]	$\alpha$ [ $10^{-4}$ 1/K]
ZnO	333	10,4
GeTe hex	761	5,3
Ge <sub>1</sub> Sb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub> hex	2105	11,8
Ge <sub>4</sub> In <sub>3</sub> Sb <sub>67</sub> Te <sub>26</sub> (Si-Sub)	498	9,2
Ge <sub>4</sub> In <sub>3</sub> Sb <sub>67</sub> Te <sub>26</sub> (Al-Sub)	450	5,1

auf diese Werte anzunehmen, da die Stoßzeiten sich bei diesen Spektren bereits bei  $<1$ fs einstellen und die Entkoppelbarkeit sich bereits an der Grenze befindet. Besonders interessant ist, dass sich die Spektren von Ge<sub>4</sub>In<sub>3</sub>Sb<sub>67</sub>Te<sub>26</sub> wegen der größeren Stoßzeiten für gekühlte Messungen besser entkoppeln lassen. Die Ladungsträgerkonzentrationen stellen sich als ziemlich konstant dar. Hexagonales Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> besitzt Ladungsträgerkonzentrationen von  $5 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , GeTe von  $20 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  und Ge<sub>4</sub>In<sub>3</sub>Sb<sub>67</sub>Te<sub>26</sub> von ca.  $80 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ . Die Mobilitäten haben die Größenordnung von  $1 \text{ cm}^2/Vs$ .

Die Auswertung der Daten zeigt, dass die Transportparameter eine Temperaturabhängigkeit aufweisen, wie man sie von Metallen oder degenerierten Halbleitern kennt. Deshalb ist in Abbildung 3.48 der spezifische Widerstand  $\rho = 1/\sigma$  aufgetragen und mit folgender Gleichung angepasst worden:

$$\rho(T) = \rho_0(1 + \alpha(T - T_0)) \quad (3.12)$$

Dabei wurde für die Bezugstemperatur  $T_0 = 300 \text{ K}$  (Raumtemperatur) definiert.  $\rho_0$  ist damit der Widerstand bei der Bezugstemperatur  $T_0 = 300 \text{ K}$  und  $\alpha$  ist der relative Widerstandskoeffizient, der für die meisten Metalle übliche Werte von  $10^{-4} \text{ T}^{-1}$  besitzt. Die Werte für  $\rho_0$  und  $\alpha$  für die verschiedenen entkoppelbaren Systeme, also auch für ZnO werden in Tabelle 3.8 dargestellt. Wie man sieht, passt die Größenordnung auch gut zu der von Metallen [24]. Damit ist gezeigt, dass sich hexagonale Phasenwechselmedien metallisch bezüglich der Transportparameter verhalten.



**Abbildung 3.49:** Leitfähigkeit  $\sigma$  der Systeme mit nicht entkoppelbarem Drude-Term: Je kleiner die Leitfähigkeit eines Systems, desto kleiner ist die Auswirkung der freien Ladungsträger auf das FT-IR-Spektrum. Die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit kann in diesen Messungen nicht aufgelöst werden. Um dieses Ergebnis für die NaCl-Phase zu präsentieren, wurde auf die Angabe der Leitfähigkeit von  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  (etwa 1280 S/cm) verzichtet. Selbst bei tiefen Temperaturen kann die Leitfähigkeit auch in der NaCl-Phase nicht ausgefroren werden.

Die Angabe von Transportparametern ist im Falle der Nichtentkoppelbarkeit nicht direkt möglich. Trotzdem kann man bestimmte Schranken angeben, siehe Abschnitt 2.3.2.2. Man kann sicher sein, dass die Stoßzeiten für  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  und die NaCl-Systeme kleiner als eine Femtosekunde sein müssen. Die Angabe der Leitfähigkeit ist auch im Falle der Nichtentkoppelbarkeit möglich, was in Abb. 3.49 geschehen ist, wobei die Leitfähigkeiten von  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  (etwa 1280 S/cm) nicht in der Abbildung enthalten sind. Wegen der deutlich unterschiedlichen Größenordnung in der Leitfähigkeit im Vergleich zu den in der Abbildung aufgeführten GeSbTe-Systemen würde die Information der Abbildung verloren gehen. Diese ist, dass die Fehlerbalken dieser Messungen zu groß sind, um die Temperaturabhängigkeit auflösen zu können, deshalb ist allenfalls eine Aussage über die Größenordnung machbar. Da aber die Spektren schon keine Temperaturabhängigkeit im niederenergetischen Bereich zeigen, muss dies auch für die daraus ausgewerteten Größen gelten.

In diesem Abschnitt wurde das metallische Verhalten der elektrischen Transportparameter in hexagonalen Phasenwechselmedien nachgewiesen. Hier konnte eine Temperaturabhängigkeit aufgelöst werden, für die NaCl-Phase ist dies nicht der Fall. Das bedeutet, dass die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportparameter kleiner sein muss als in der hexagonalen Phase. In keiner Phase konnten die freien Ladungsträger bis 5 K ausgefroren werden. Der Widerstand steigt linear mit der Temperatur. Phasenwechselmedien besitzen daher elektrische Eigenschaften von degenerierten Halbleitern.



### Zusammenfassung und Ausblick

Nachdem in der Einleitung die Materialklasse der Phasenwechselmaterialien mit ihrem einzigartigen Eigenschaftsportfolio vorgestellt wird, wurde im Grundlagen-Kapitel zunächst dargestellt, wie dieses für kommerzielle Speicheranwendungen genutzt werden kann. Besonders GeSbTe-Legierungen und dotierte  $\text{Sb}_2\text{Te}$ -Systeme wie beispielsweise  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  zeigen einen großen Kontrast bezüglich optischer oder elektrischer Eigenschaften der amorphen und kristallinen Phase, sowie eine hohe Stabilität und schnelle Transformierbarkeit zwischen den Phasen. Die Forschung der letzten Jahrzehnte beschäftigte sich mit den physikalischen Eigenschaften dieser Systeme, meist im Hinblick auf die Speicheranwendung selbst. Die Identifizierung von für die Anwendung geeigneten Legierungen erfolgte empirisch. Besonders im Hinblick auf zukünftige elektronische Speicheranwendungen wäre ein Verständnis der grundlegenden Materialeigenschaften von guten Phasenwechsellegierungen sehr hilfreich, um gezielt gewünschte Materialeigenschaften einstellen zu können. Dazu zählt unter anderem das Verständnis der charakteristischen chemischen Bindung in den unterschiedlichen Phasen, die für die charakteristische Eigenschaftskombination von Phasenwechselmaterialien verantwortlich ist und das Verständnis des damit einhergehenden elektronischen Transports. Mit Hilfe der optischen Eigenschaften im infraroten und sichtbaren Bereich können diese Eigenschaften untersucht werden. Im Grundlagen-Kapitel wird der Zusammenhang zwischen den Interbandübergängen und der elektronischen Polarisierbarkeit, ein Maß für die chemische Bindung, gezeigt. Außerdem wird veranschaulicht, wie die Beschreibung der freien Ladungsträger im System zu Informationen zum elektrischen Transport führt. Der Erhalt dieser Informationen ist nur unter zwei grundlegenden Voraussetzungen gegeben. Die freien Ladungsträger müssen ausreichend Einfluss auf die optischen Eigenschaften im betrachteten spektralen Bereich besitzen und zusätzlich muss die Stoßzeit der freien Ladungsträger groß genug sein, ansonsten gibt die Analyse ausschließ-

lich Informationen zur Leitfähigkeit und nicht zu weiteren Transportparametern, wie der Stoßzeit oder der Ladungsträgerkonzentration. Zur Messung von Spektren in den genannten spektralen Bereichen wird FT-IR-Reflektometrie (0,025-1,0 eV) und Ellipsometrie (0,7-5,2 eV) verwendet. FT-IR-Spektren können in Verbindung mit einem Kryostat auch temperaturabhängig in einem Temperaturintervall von 4-800 K gemessen werden. Des Weiteren wird gezeigt, wie der Einsatz von metallischen Reflektoren zu aussagekräftigen Spektren von Dünnschichten führt, da es dann keinen Einfluss des um viele Größenordnungen dickeren Substrats gibt.

In Kapitel 3 werden die Ergebnisse dieser Dissertation vorgestellt und diskutiert. Zunächst werden die optischen Eigenschaften von vielen amorphen und kristallinen Phasenwechselmaterialien analysiert und die Ergebnisse miteinander verglichen. Amorphe Phasenwechsellegierungen besitzen relativ gut vorhersagbare optische Eigenschaften, in der Größenordnung von bekannten kovalent gebundenen Halbleitern. Es wird gezeigt, dass sich die chemische Bindung zwischen den nächsten Nachbarn bei Phasenwechsellegierungen bei der Kristallisation verändert und zu großen optischen dielektrischen Konstanten führt. Mit der Verbesserung der mittlere Reichweite Ordnung tritt in kristallinen Phasenwechselmaterialien ein weiterer Anteil an der kovalenten chemischen Bindung auf. Dieser Anteil wird als Resonanzbindung identifiziert. Durch die Symmetrie gibt es in einem oktaedrischen System drei p-Elektronen, aber sechs nächste Nachbarn. Eine Resonanzbindung beschreibt die Superposition von mehreren möglichen Paarbindungskonfigurationen analog zum Benzolring.

Kristalline Phasenwechselmaterialien besitzen spezifische Leitfähigkeiten von  $\sigma = 10^1$ - $10^3$  S/cm. Daher haben die freien Ladungsträger einen entscheidenden Einfluss auf IR-Spektren im mittleren infraroten Bereich (0,05-1,0 eV). Es ergeben sich sehr ähnliche Leitfähigkeiten wie bei elektrischen Messungen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass Korngrenzen, die bei einer optischen Analyse normalerweise unwichtig sind, nicht den Hauptstreu Kanal bilden. Des Weiteren ergeben sich für kristalline Phasenwechselmaterialien in der NaCl-Phase mit etwa  $\tau \leq 1$  fs sehr kurze Stoßzeiten und mit  $n/m^* \geq 10^{20}$  cm<sup>-3</sup> sehr hohe Ladungsträgerkonzentrationen im Vergleich zu gewöhnlichen Halbleitern. Dies ist ein Hinweis auf das metallische Verhalten, beziehungsweise das von degenerierten Halbleitern. Da während dieser Messreihen es bei einigen Systemen zur Untersuchung der kristallinen Phase bei der thermischen Behandlung zu Diffusion, beziehungsweise Reaktion gekommen ist, gibt es Studien zur Diffusion bei Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> und zur Auswirkung auf die optischen Eigenschaften. Obwohl bei der Verwendung eines Goldreflektors mittels XRD Diffusionsprozesse nachgewiesen werden konnten, gibt es nur marginale Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften dieser Systeme. Als Reflektor in weiteren Messreihen wurde Aluminium verwendet, dessen dünne intrinsische Oxidschicht einen natürlichen Diffusionsblocker darstellt.

---

Parallel wurde von D. Lencer eine Strukturkarte erstellt, in der abhängig von der Hybridisierung und Ionizität viele verschiedene ternäre Legierungen in NaCl-Phasen kartographiert wurden [105]. Dabei sind gute Phasenwechsellegierungen weder zu ionisch, noch dürfen sie zu stark verzerren. Es kommt zur Bildung von Resonanzbindungen. Es könnte nun sehr interessant sein, die optischen oder auch elektrischen Eigenschaften von speziellen Legierungen zu untersuchen, um gezielt bestimmte Trends bezüglich dieser Strukturkarte zu identifizieren.

Ebenfalls parallel gab es Vorstudien von M. Woda, die eine starke Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften der kristallinen Phase von GeSbTe-Legierungen von der thermischen Vorgeschichte, insbesondere der Heiztemperatur, zeigten. Einer groben Analyse vieler von der Pauw-Messungen von P. Jost und M. Woda zufolge gab es Materialien, die diesen Effekt deutlich zeigten, und andere wie beispielsweise GeTe oder dotiertes Sb<sub>2</sub>Te, die diesen Effekt nicht zeigten. Um diesem Phänomen und einer analogen Abhängigkeit der optischen Eigenschaften auf den Grund zu gehen, wurden Messserien durchgeführt und an vergleichbaren Dünnschichten in Zusammenarbeit mit P. Merkelbach, M. Woda (u.a.) strukturelle, elektrische und optische Messungen in Abhängigkeit von der Heiztemperatur systematisch durchgeführt. Systeme wie GeTe zeigten von der thermischen Behandlung unabhängige elektrische und optische Eigenschaften. Bei Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> oder Ge<sub>1</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>4</sub> konnten sowohl optisch als auch elektrisch die gleichen Trends in den physikalischen Eigenschaften nachgewiesen werden. Es wird unter anderem mit Hilfe der XRD gezeigt, dass der elektrische Transport nicht primär durch die Streuung an Korngrößen bestimmt wird. Je größer die Heiztemperatur ist, die zur Kristallisation der GeSbTe-Legierungen verwendet wurde, desto leitfähiger wird das Material. Gleichzeitig steigt die optische dielektrische Konstante und die Bandlücke sinkt. Dies ist ein Hinweis darauf, dass eine Erhöhung der Leitfähigkeit mit einer Vergrößerung des resonanten Bindungscharakters im System einhergeht. Auf diesen Messungen aufbauend wäre es sehr spannend, sich auch die Trends der Transportparameter, wie die Ladungsträgerkonzentration oder die Mobilität, oder auch die effektive Masse der Systeme abhängig von der Heiztemperatur mit anderen Methoden, wie beispielsweise Hall-Messungen, anzuschauen. Durch Cosputtern könnte man eine noch größere Bandbreite an Materialien erreichen und am Ende könnte es durch Zusammenbringen aller Ergebnisse möglich sein, einen allgemeinen Zusammenhang zwischen den optischen und den elektrischen Eigenschaften bei Phasenwechsellegierungen zu erhalten.

Analog wurde die amorphe Phase der Phasenwechsellegierungen abhängig von der thermischen Behandlung untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass thermisch induzierte Relaxationsprozesse einen Einfluss auf die optische dielektrische Konstante und die Bandlücke besitzen. Mit Hilfe der Auswertung der FT-IR-Spektren und des Standard Transport-Modells kann das Phänomen *Drift*, eine Erhöhung des spezifischen Widerstands in der amorphen Phase, durch eine Erhöhung der Bandlücke und damit eine Veränderung des elektronischen Systems verstanden werden. Vorhandene Daten für GeTe, Ge<sub>2</sub>Sb<sub>2</sub>Te<sub>5</sub> und Ge<sub>15</sub>Sb<sub>85</sub> wurden

bisher noch nicht mit dem OJL-Modell angepasst, das in der Lage ist, auch lokalisierte Zustände unterhalb der Bandlücke zu beschreiben. Diese Analyse, sowie die Verwendung anderer Methoden, wie beispielsweise PDS-Messungen (photothermal deflection spectroscopy), werden weiteren Aufschluss über das Phänomen *Drift* geben [132].

Bei GeTe ergibt sich nach DSC-Untersuchungen von T. Sontheimer und M. Klein eine Kristallisationstemperatur von etwa 210 °C, allerdings gibt es bereits oberhalb von 160 °C Anzeichen einer beginnenden Kristallisation. Gleichzeitig liefern van der Pauw-Experimente einen starken Einbruch des Schichtwiderstands ab etwa 160 °C. Um das Kristallisationsverhalten von GeTe-Dünnschichten zu studieren, wurde eine Probe, die mit einer Temperatur von 165 °C für eine halbe Stunde behandelt worden ist, mit kristallinen und amorphen Filmen verglichen. Eine Kombination aus DSC, van der Pauw, XRD, FT-IR-Reflektometrie und optischer Ellipsometrie zeigt das heterogene Kristallisationsverhalten von GeTe-Dünnschichten. Ab etwa 160 °C beginnt der GeTe-Dünnschicht an der Oberfläche zu kristallisieren. Erst ab 210 °C kristallisiert der Dünnschicht vollständig. Zusätzliche TEM-Messungen an analog behandelten GeTe-Dünnschichten würden eine schöne Ergänzung zu den verwendeten Methoden darstellen.

Mit Hilfe eines Kryostaten werden zusätzliche temperaturabhängige FT-IR-Spektren von Phasenwechselmaterialien erstellt. Damit strukturelle Veränderungen ausgeschlossen werden können, werden ausschließlich Tieftemperaturmessungen (5-350 K) durchgeführt. Mit Hilfe eines Raumtemperaturspektrums vor und nach der Messung konnte demonstriert werden, dass ausschließlich ein reversibler thermischer Effekt des elektronischen Systems betrachtet wird. Es konnte gezeigt werden, dass die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke bei amorphen deutlich größer als bei kristallinen GeSbTe-Systemen ist. Jeweils untereinander ähneln sich die Temperaturabhängigkeiten von amorphen und kristallinen System sehr. Auch passt die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke bei den amorphen Systemen gut zu der von anderen Halbleitern. Kristalline Systeme besitzen überraschend kleine Temperaturabhängigkeiten. Die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke ist für viele Anwendungen sehr wichtig. Sie wird für die Simulation der spezifischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur [132] oder auch für die Interpretation von Seebeck-Daten [79] oder MPC-Daten (modulated photocurrent) [138] benötigt.

Außerdem wird die Temperaturabhängigkeit der elektrischen Transportparameter analysiert. Bei den betrachteten Systemen, wie hexagonalem  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  oder GeTe, die durch ausreichend hohe Stoßzeiten eine Entkopplung der Transportparameter erlauben, variiert die Ladungsträgerkonzentration  $n/m^*$  deutlich stärker als die Stoßzeit  $\tau$ . Es kann ein Temperaturverhalten des spezifischen Widerstands analog zu Metallen oder degenerierten Halbleitern nachgewiesen werden. Bei keinem der untersuchten kristallinen Materialien konnten die freien Ladungsträger ausgefroren werden. Die Ergebnisse zu den temperaturabhängigen FT-IR-Messungen in dieser Dissertation bieten einen vielversprechenden Ausblick. Es wäre

---

sehr interessant, die optischen Eigenschaften weiterer Materialfamilien vielversprechender Phasenwechsellegierungen und auch zum Vergleich anderer Materialsysteme temperaturabhängig zu ermitteln, um Informationen über die Temperaturabhängigkeit der Bandlücke oder der elektrischen Transporteigenschaften zu gewinnen.



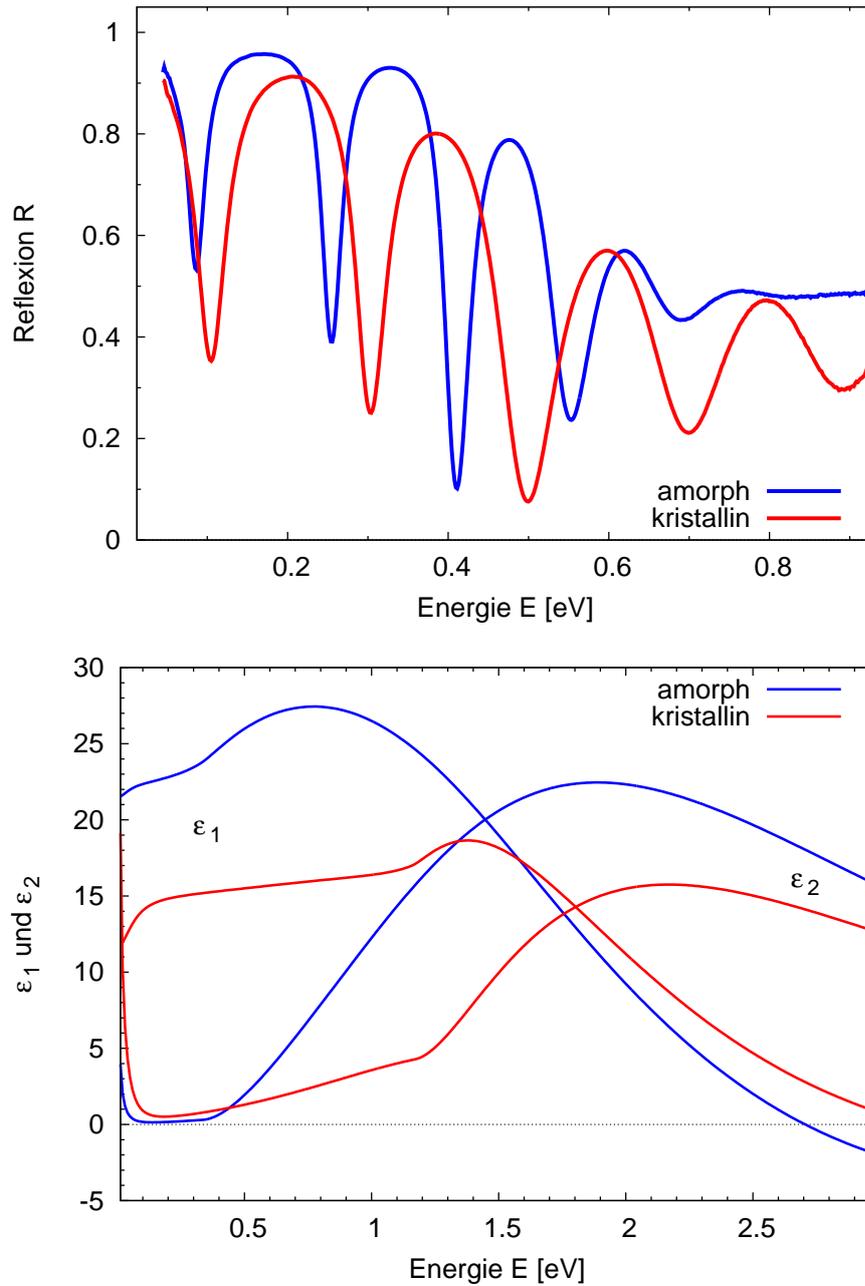
---

## Anhang

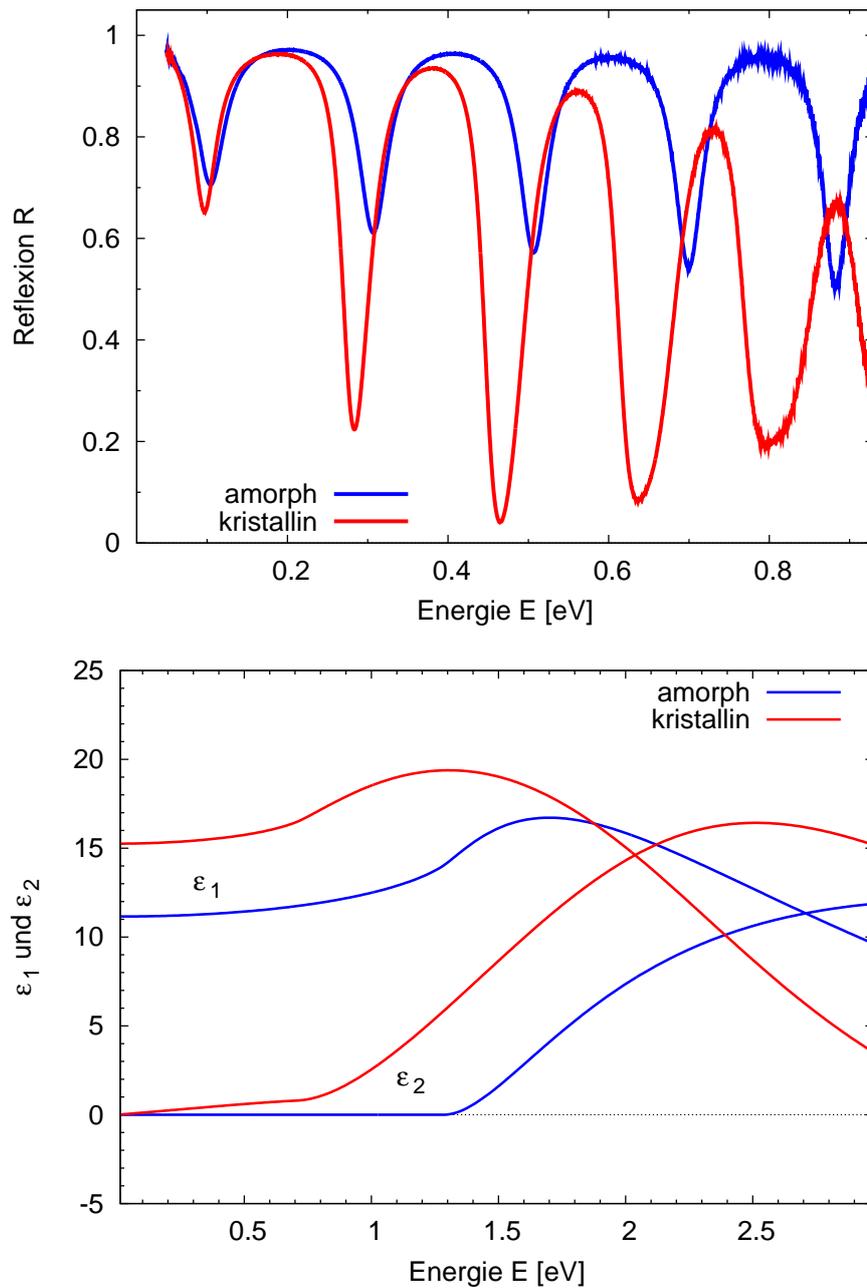
Im Anhang werden die FT-IR-Spektren und optischen Eigenschaften der verschiedenen Legierungen, die in Abschnitt 3.1.1 und 3.2 diskutiert wurden, präsentiert. Die FT-IR-Spektren wurden im mittleren infraroten Bereich (MIR: 0,05-1 eV) aufgenommen. Wenn allerdings Daten im fernen infraroten Bereich (FIR: 0,025-0,05 eV) zur Verfügung standen, wurden sie berücksichtigt. In den entsprechenden Spektren sind diese zwei Datensätze durch eine Lücke im Spektrum visualisiert. Verschiedene Eigenschaften, wie beispielsweise die Absorption unterhalb der Bandlücke, sind für die diskutierten Materialien meist im Infraroten wichtiger als im Optischen. Exemplarisch wurden Ellipsometerspektren für  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  bereits gezeigt (3.4). Meistens bieten diese Spektren keine speziellen Merkmale, weswegen sie hier nicht gezeigt, allerdings bei der Ermittlung der optischen Eigenschaften berücksichtigt wurden.

Es ist jeweils die Heiztemperatur  $T_{\text{Heiz}}$  angegeben. Ansonsten wurden standardmäßig eine Heizrampe von 5 K/min und eine Heizdauer von 30 min zur Kristallisation verwendet. Die jeweils verwendete Heiztemperatur orientiert sich meist an der Kristallisationstemperatur. Um eine vollständige Kristallisation bei der Heizdauer sicherzustellen, wurde die Kristallisationstemperatur um ca. 20 K überschritten.

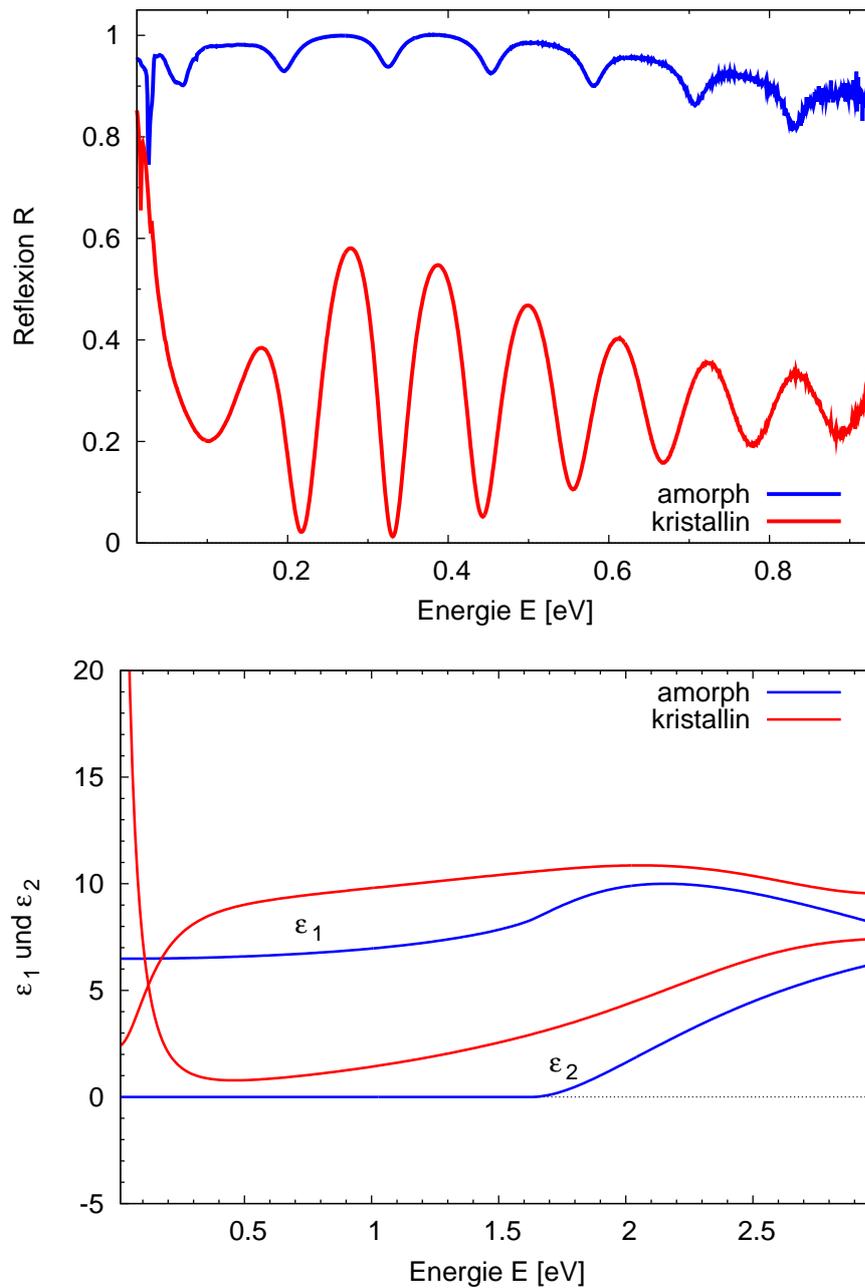
Die Bandlücke und die optische dielektrische Funktion der hier aufgeführten Materialien sind in Abschnitt 3.1.2.1, die Ergebnisse der elektrischen Transportdaten in Abschnitt 3.2.1 diskutiert worden. Die Beschreibung von charakteristischen Merkmalen im Spektrum befindet sich in Abschnitt 2.4.3.3 und 3.1.1.1.



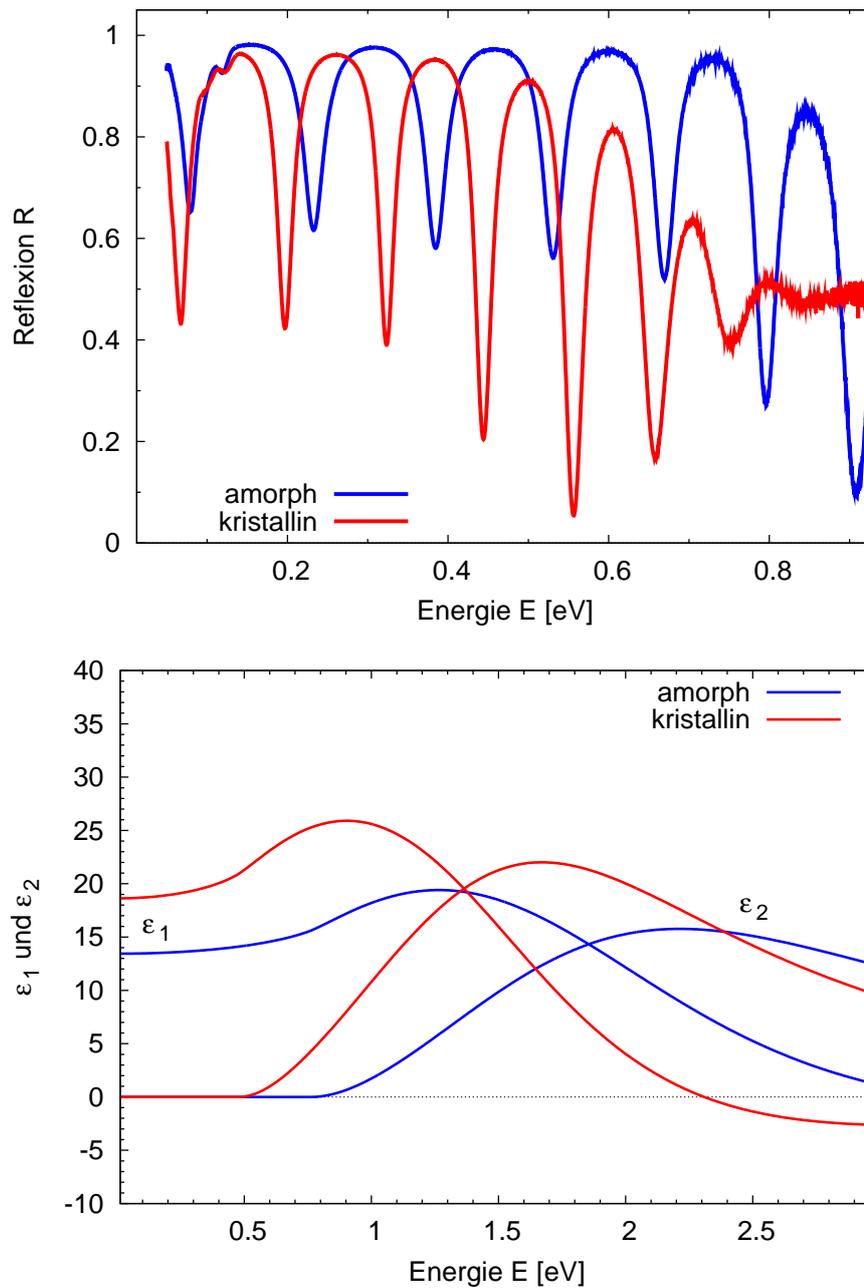
**Abbildung 0.1:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines **InSb Films**: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,05-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Aluminium) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke vergrößerte sich überraschender Weise beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=250^\circ\text{C}$ ) von 0,74 auf 0,77  $\mu\text{m}$ . Um die Spektren des kristallinen InSb, vor allem die Absorption in der Nähe von 1 eV zu beschreiben, wurde für die Interbandübergänge ein zusätzlicher Kim-Oszillator benötigt. (Daten zur Verfügung gestellt von A. Herpers)



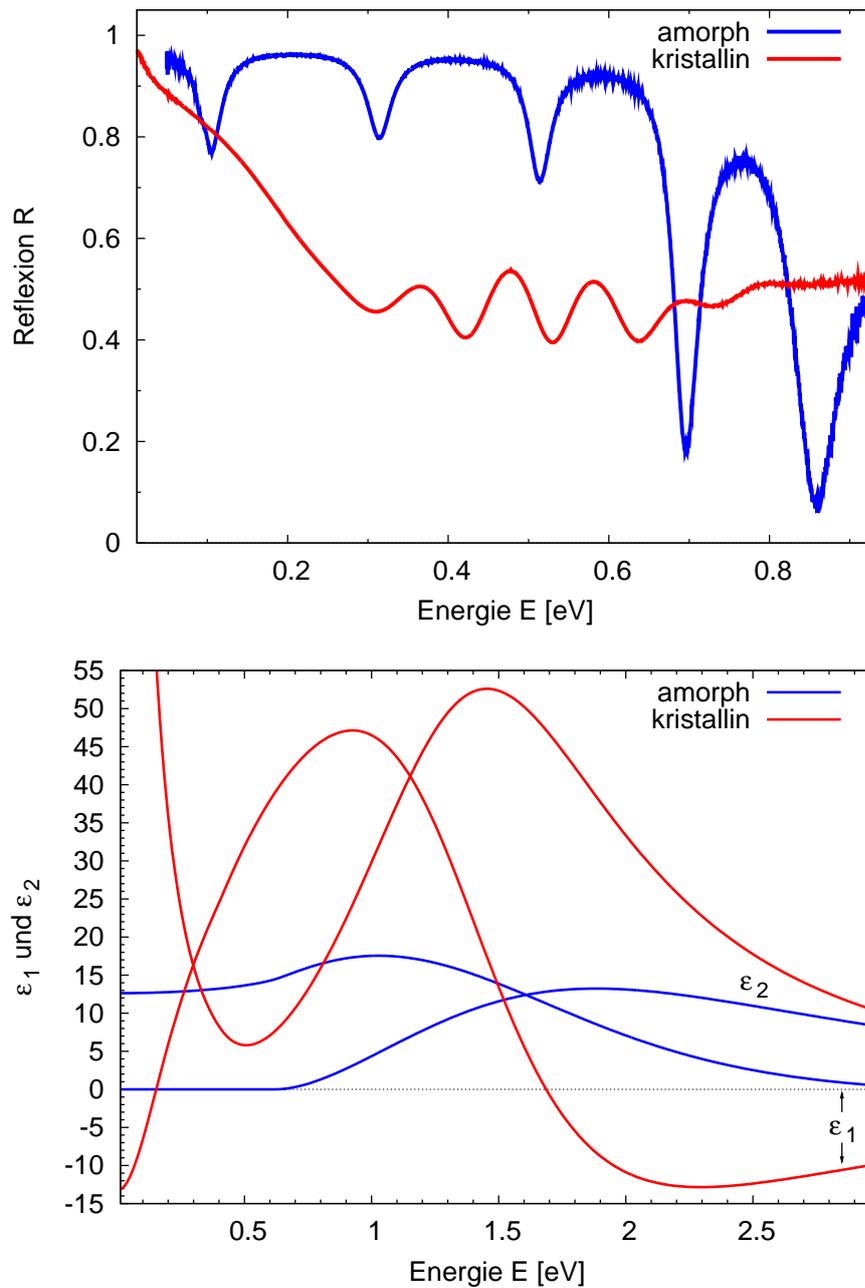
**Abbildung 0.2:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Sn}_1\text{Sb}_2\text{Se}_4$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,05-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Gold) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=300^\circ\text{C}$ ) von 0,88 auf 0,82  $\mu\text{m}$ .



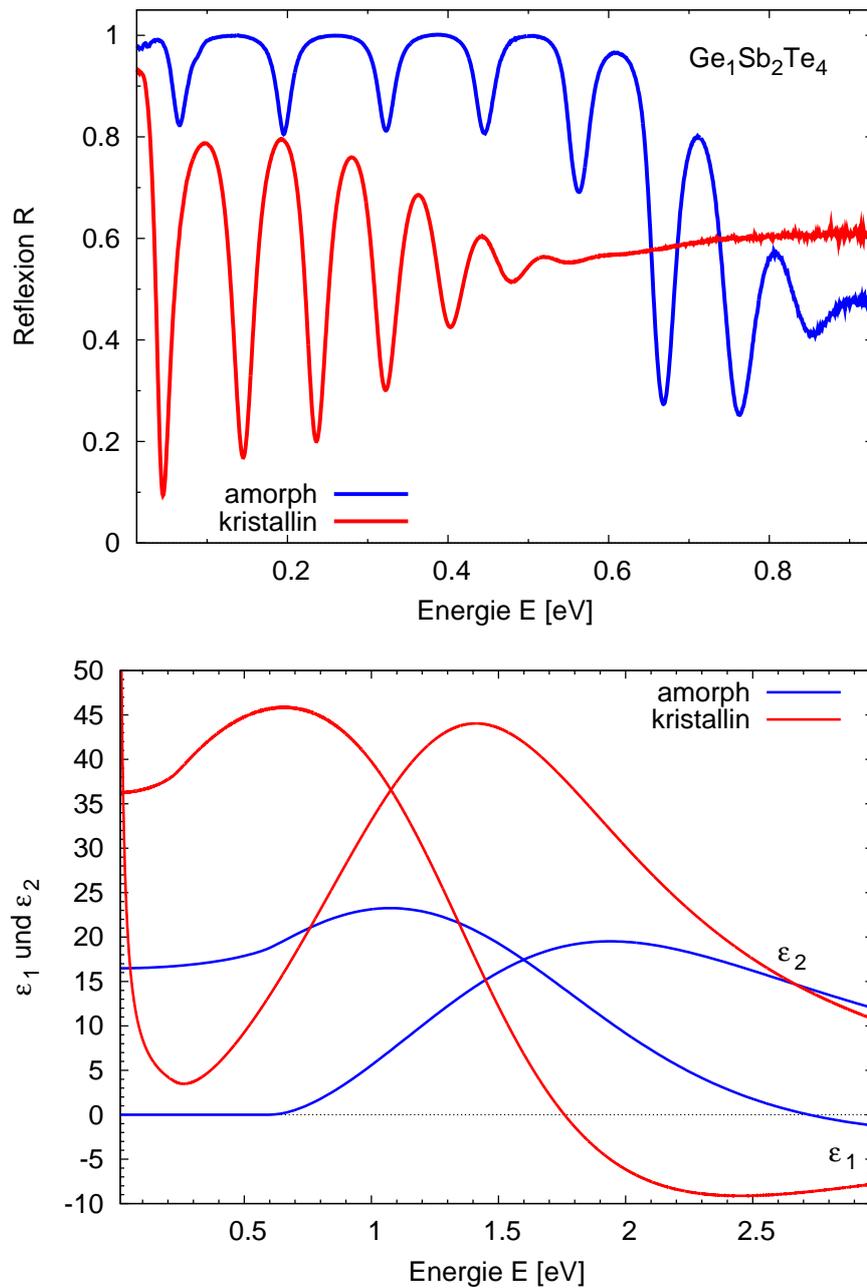
**Abbildung 0.3:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines **SnSe<sub>2</sub> Films**: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,025-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Gold) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=270^\circ\text{C}$ ) von 1,85 auf 1,63  $\mu\text{m}$ .



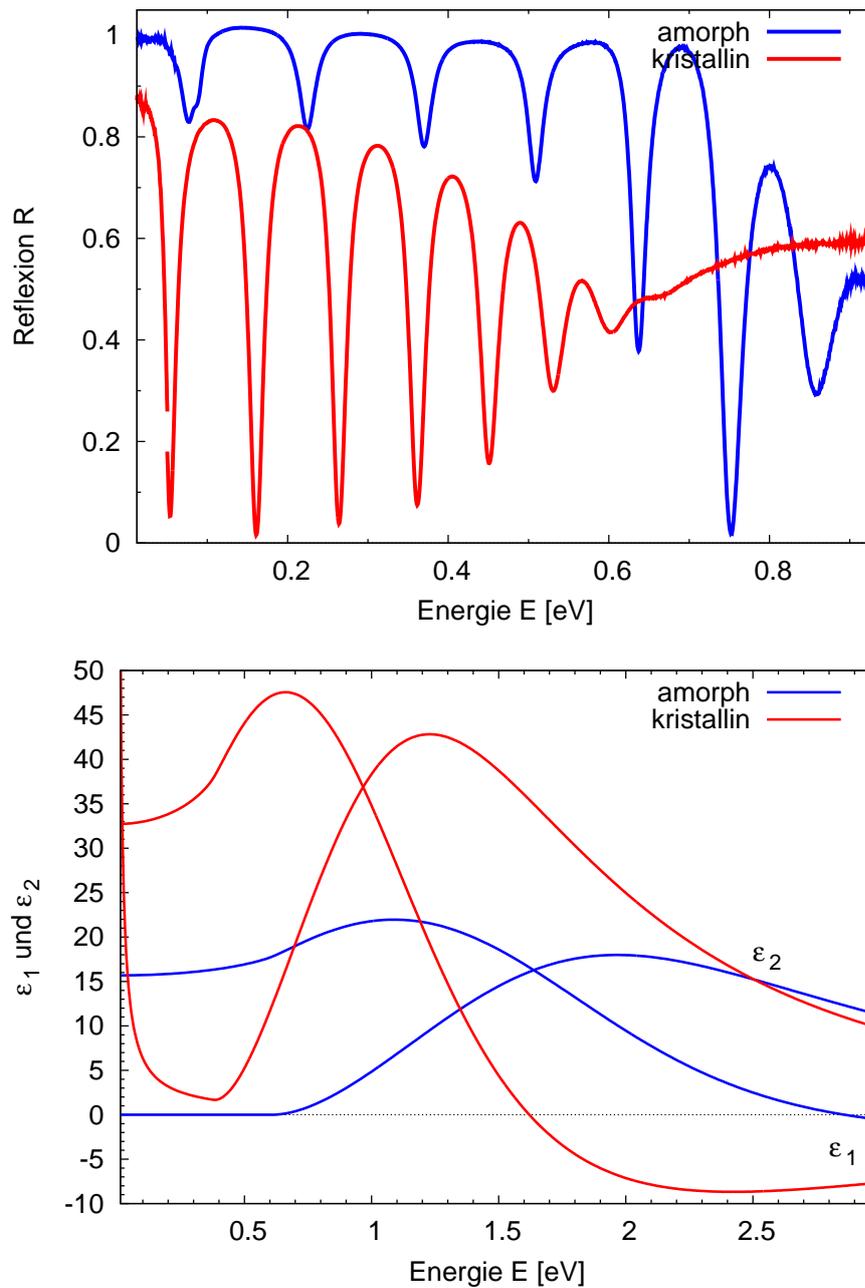
**Abbildung 0.4:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Si}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,05-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Gold) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=250^\circ\text{C}$ ) von 1,06 auf 1,05  $\mu\text{m}$ .



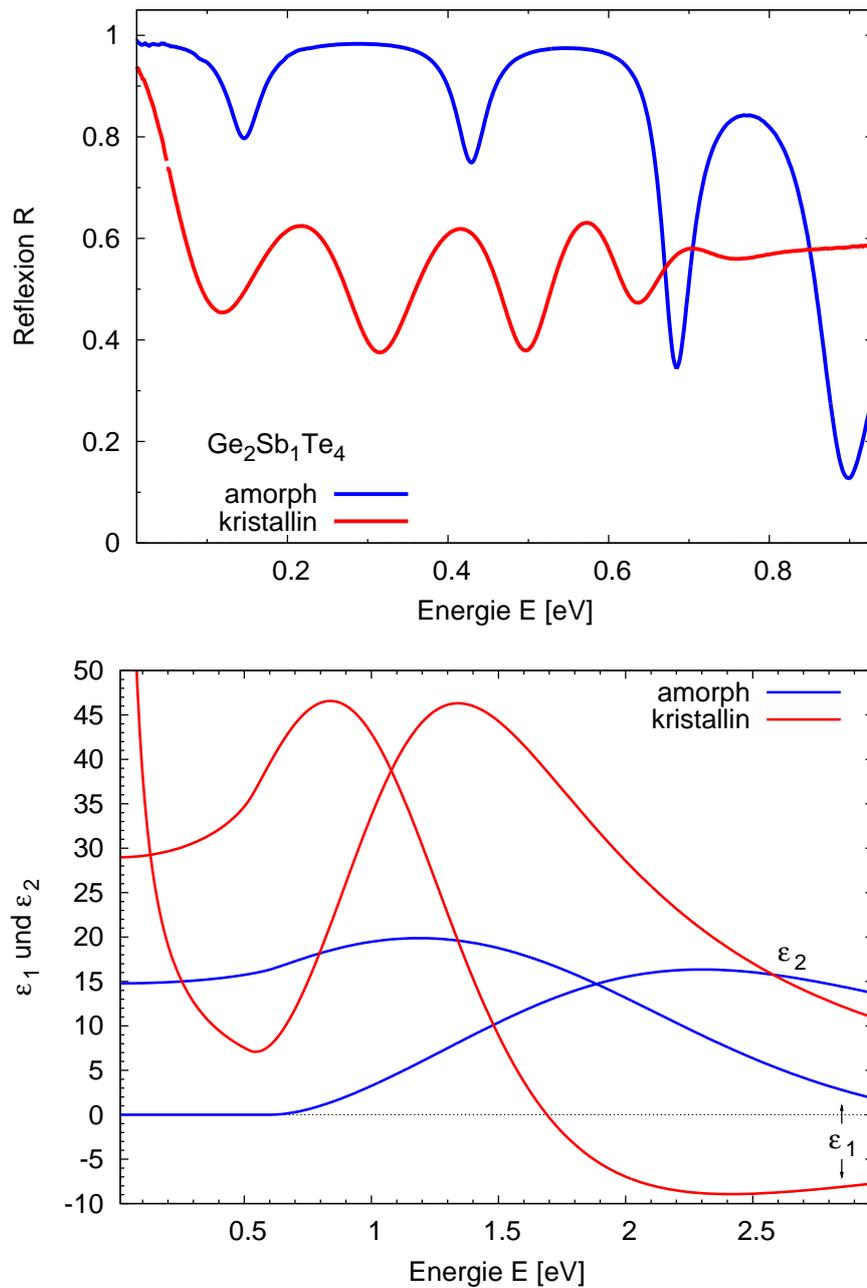
**Abbildung 0.5:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines **GeTe Films**: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,025-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Gold) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=250^\circ\text{C}$ ) von 0,78 auf 0,72  $\mu\text{m}$ .



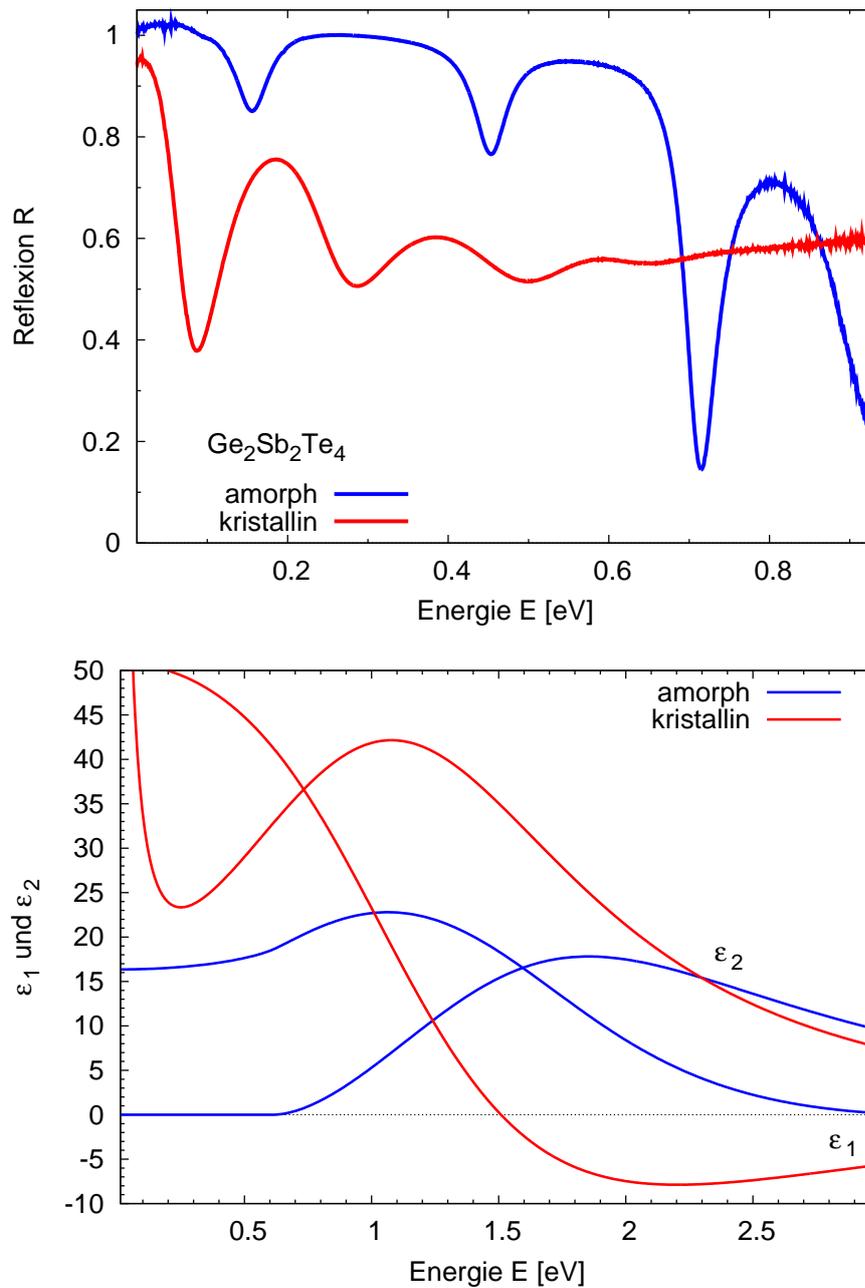
**Abbildung 0.6:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,025-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Gold) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=170^\circ\text{C}$ ) von 1,09 auf 1,03  $\mu\text{m}$ .



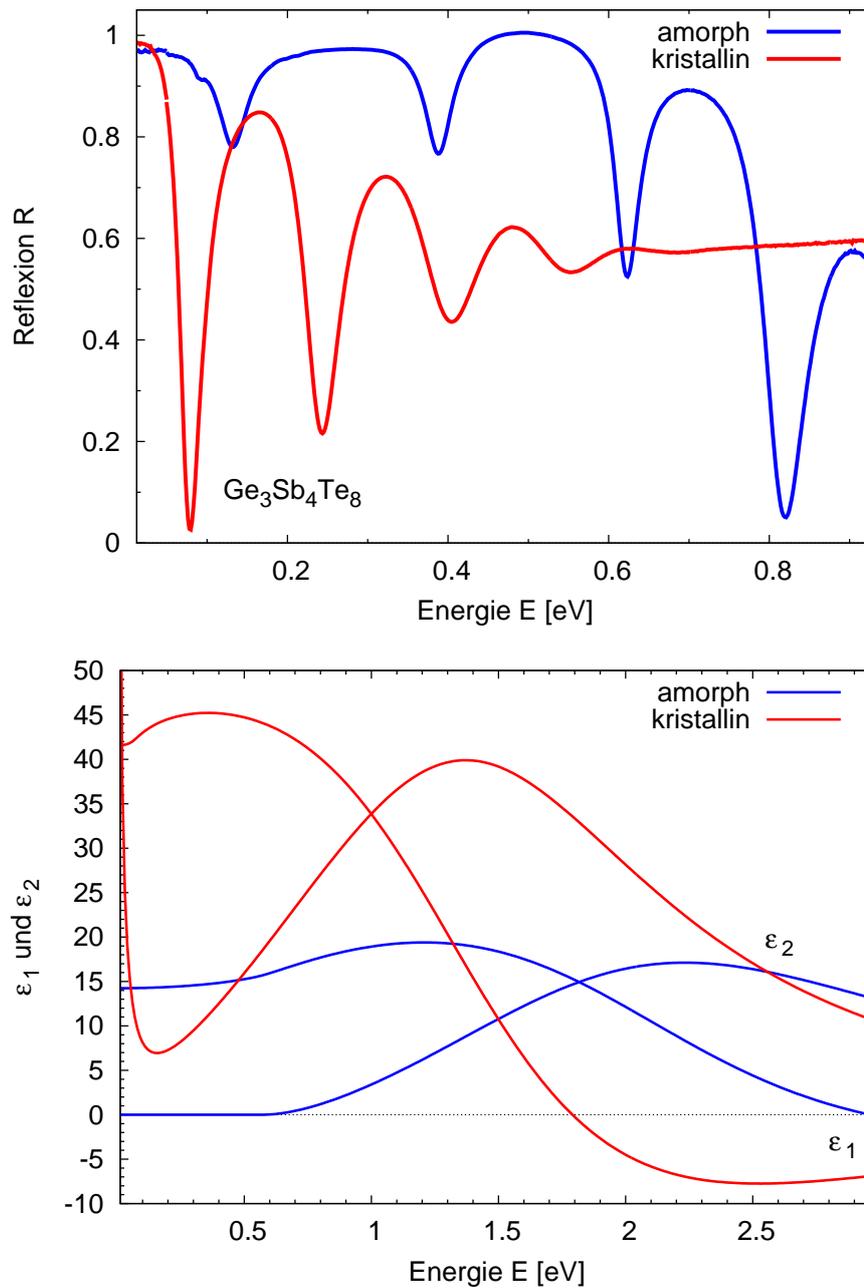
**Abbildung 0.7:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,025-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Gold) und dielektrische Funktionen (0,73-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=170^\circ\text{C}$ ) von 1,00 auf 0,96  $\mu\text{m}$ .



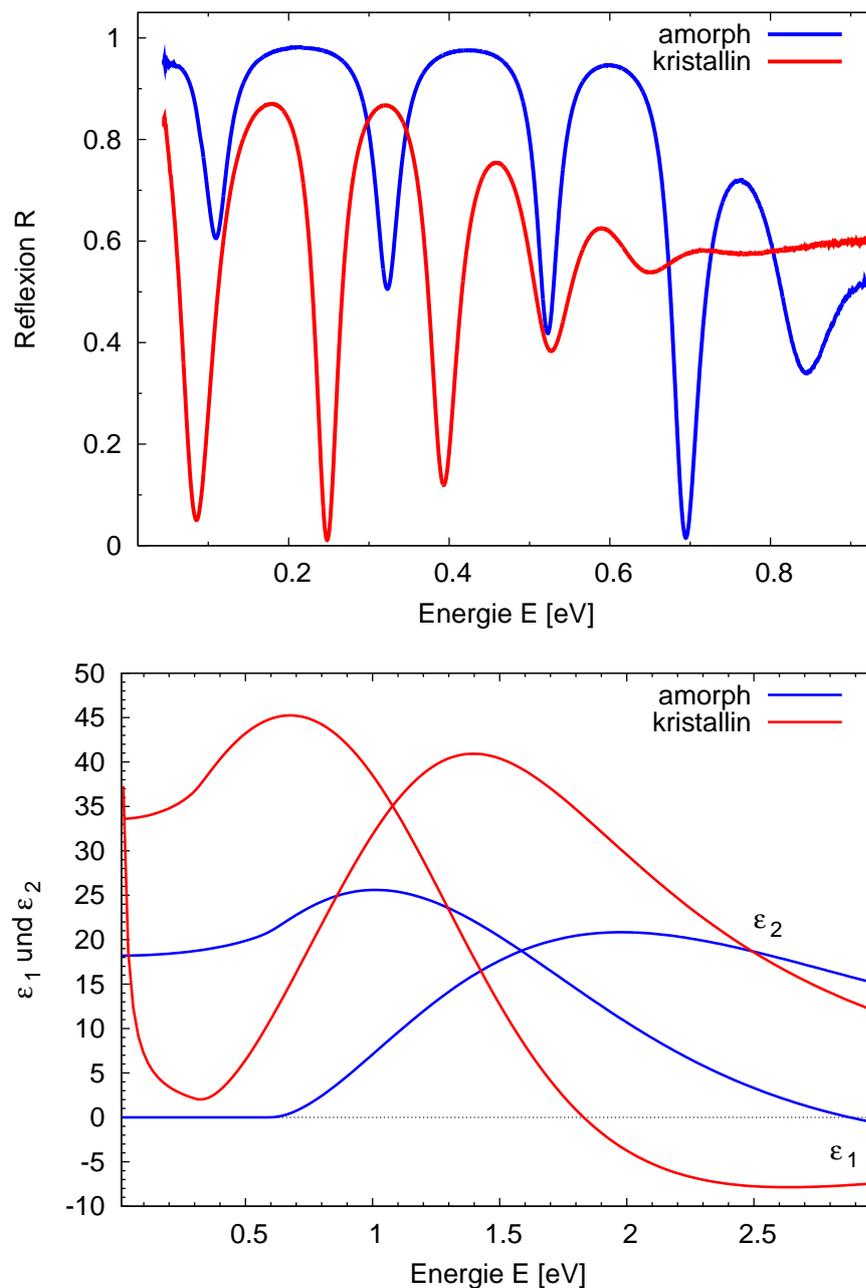
**Abbildung 0.8:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Ge}_2\text{Sb}_1\text{Te}_4$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,025-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Gold) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=185^\circ\text{C}$ ) von 0,53 auf 0,50  $\mu\text{m}$ .



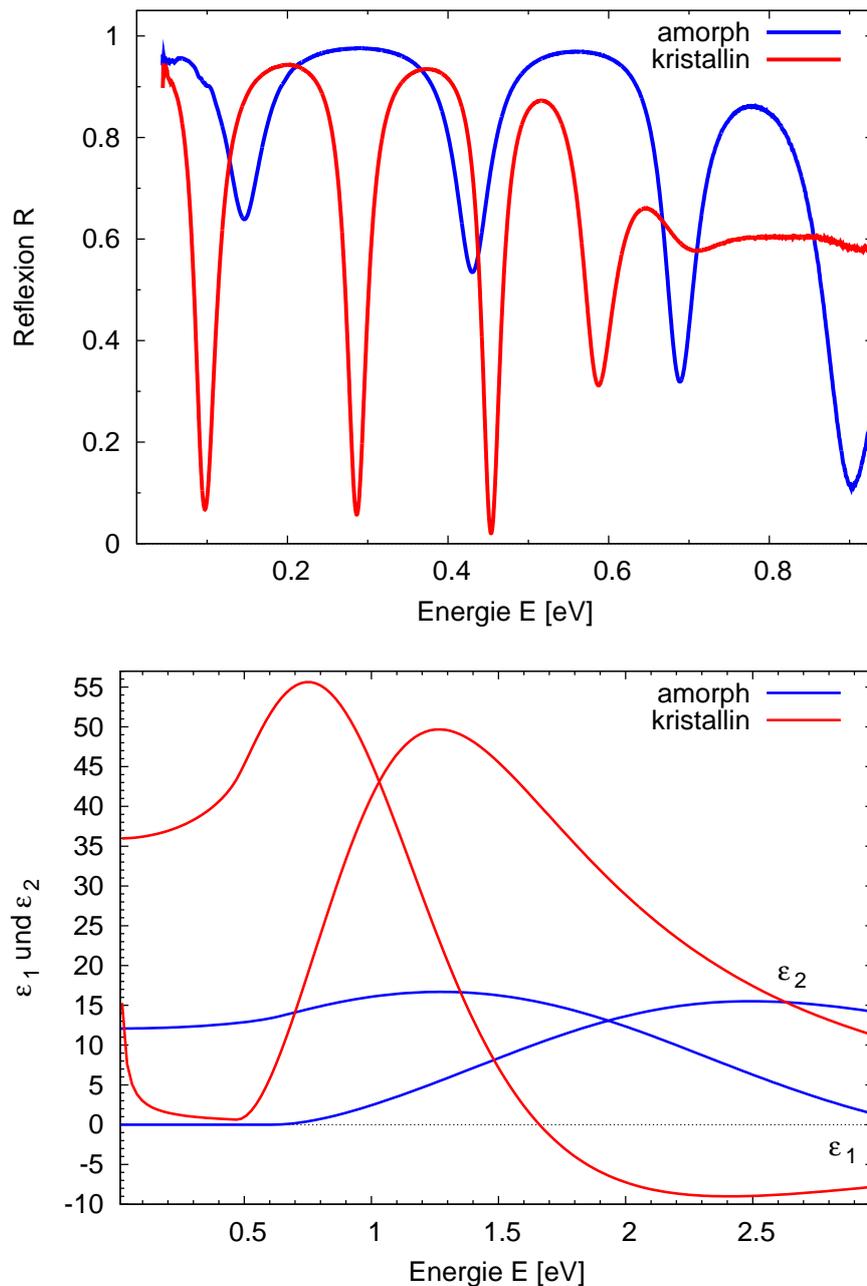
**Abbildung 0.9:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,025-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Gold) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=210^\circ\text{C}$ ) von 0,49 auf 0,47  $\mu\text{m}$ .



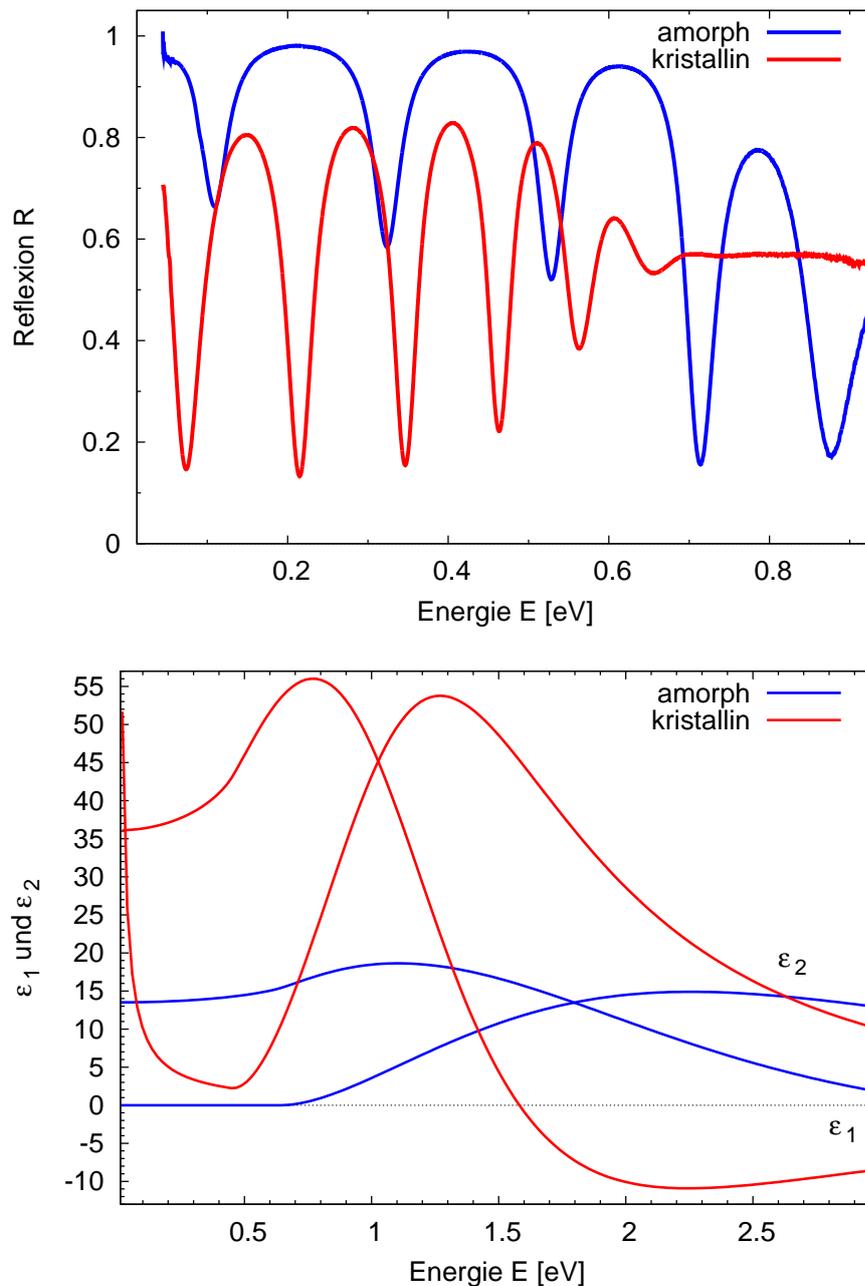
**Abbildung 0.10:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Ge}_3\text{Sb}_4\text{Te}_8$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,025-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Gold) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=190^\circ\text{C}$ ) von 0,60 auf 0,54  $\mu\text{m}$ .



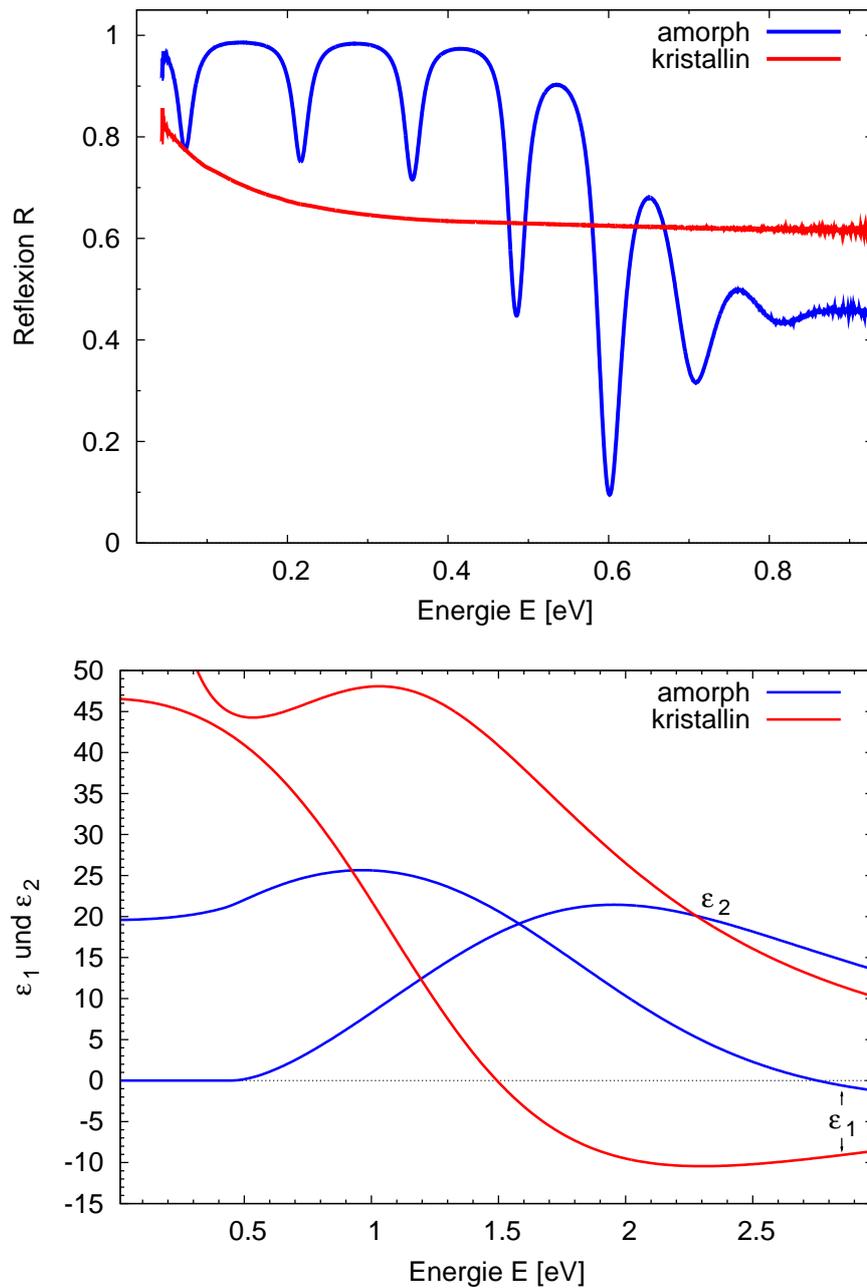
**Abbildung 0.11:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,05-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Aluminium) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=180^\circ\text{C}$ ) von 0,64 auf 0,61  $\mu\text{m}$ . Die optischen Spektren wurden von M. Woda zur Verfügung gestellt.



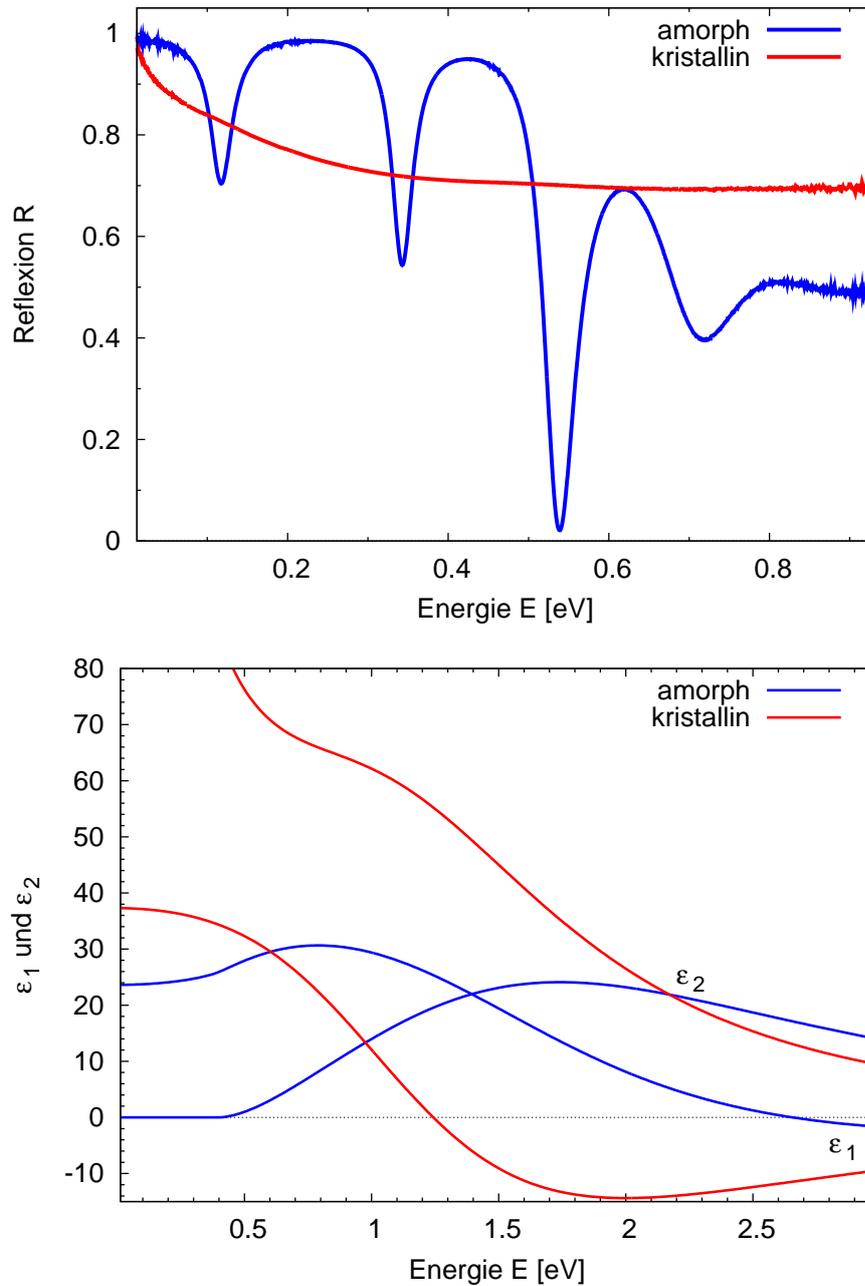
**Abbildung 0.12:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Ge}_3\text{Sb}_2\text{Te}_6$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,05-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Aluminium) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=180^\circ\text{C}$ ) von 0,59 auf 0,51  $\mu\text{m}$ . Die optischen Spektren wurden von M. Woda zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 0.13:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Ge}_8\text{Sb}_2\text{Te}_{11}$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,05-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Aluminium) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=180^\circ\text{C}$ ) von 0,75 auf 0,69  $\mu\text{m}$ . Die optischen Spektren wurden von M. Woda zur Verfügung gestellt.



**Abbildung 0.14:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Ag}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,05-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Gold) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=190^\circ\text{C}$ ) von 0,94 auf 0,88  $\mu\text{m}$ .



**Abbildung 0.15:** Infrarot-Reflexionsspektrum (oben) und dielektrische Funktion (unten) eines  $\text{Ge}_4\text{In}_3\text{Sb}_{67}\text{Te}_{26}$  Films: Es werden jeweils FT-IR-Spektren (0,025-1,0 eV MIR-Bereich; Substrat: Gold) und dielektrische Funktionen (0,025-3,0 eV unter Einbeziehung von Ellipsometerdaten 0,73-3,0 eV) für die amorphe Phase (blau) und die kristalline Phase (rot) gezeigt. Die Schichtdicke verringerte sich beim Heizen ( $T_{\text{Heiz}}=190^\circ\text{C}$ ) von 0,52 auf 0,50  $\mu\text{m}$ .

---

## Literaturverzeichnis

- [1] Farid, M., Khudhair, A., Razack, S., and Al-Hallaj, S. *ENERGY CONVERSION AND MANAGEMENT* **45**(9-10), 1597–1615 JUN (2004).
- [2] Otsuka, K. and Wayman, C. *Shape Memory Materials*. Cambridge University Press, (1998).
- [3] OVSHINSK.SR. *PHYSICAL REVIEW LETTERS* **21**(20), 1450–& (1968).
- [4] CHEN, M., RUBIN, K. A., and BARTON, R. W. *Applied Physics Letters* **49**(9), 502–504 September (1986).
- [5] OHNO, E., YAMADA, N., KURUMIZAWA, T., KIMURA, K., and TAKAO, M. *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **28**(7), 1235–1240 July (1989).
- [6] YAMADA, N., OHNO, E., AKAHIRA, N., NISHIUCHI, K., NAGATA, K., and TAKAO, M. *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **26**, 61–66 (1987).
- [7] Wuttig, M. and Yamada, N. *Nature Materials* **6**(11), 824–832 November (2007).
- [8] YAMADA, N., OHNO, E., NISHIUCHI, K., AKAHIRA, N., and TAKAO, M. *Journal Of Applied Physics* **69**(5), 2849–2856 March (1991).
- [9] Luo, M. B. and Wuttig, M. *Advanced Materials* **16**(5), 439–+ March (2004).
- [10] Wuttig, M. *Nature Materials* **4**(4), 265–266 April (2005).

- [11] Wuttig, M., Lusebrink, D., Wamwangi, D., Welnic, W., Gillessen, M., and Dronskowski, R. *Nature Materials* **6**(2), 122–U7 February (2007).
- [12] Kato, T., Hirata, H., Komaki, T., Inoue, H., Shingai, H., Hayashida, N., and Utsunomiya, H. *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **41**(3B), 1664–1667 March (2002).
- [13] Detemple, R. *Strukturelle und kinetische Aspekte der kombinatorischen Materialsynthese am Beispiel der Phasenwechselmedien*. Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2003).
- [14] van Pieteron, L., Lankhorst, M., van Schijndel, M., Kuiper, A., and Roosen, J. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **97**(8) APR 15 (2005).
- [15] AFONSO, C. N., SOLIS, J., CATALINA, F., and KALPOUZOS, C. *Applied Physics Letters* **60**(25), 3123–3125 June (1992).
- [16] Salinga, M. *Phase Change Materials for Non-volatile Electronic Memories*. Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2008).
- [17] Noerenberg, H. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2005).
- [18] Nagata, K., Saimi, T., Furukawa, S., Nishiuchi, K., Yamada, N., and Akahira, N. *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **37**(4B), 2236–2240 April (1998).
- [19] for Computational Materials Science of the United States Naval Research Laboratory, C. <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice/index.html>.
- [20] Steiner, J. M. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2006).
- [21] Friedrich, I., Weidenhof, V., Njoroge, W., Franz, P., and Wuttig, M. *Journal Of Applied Physics* **87**(9), 4130–4134 May (2000).
- [22] Merkelbach, P. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2007).
- [23] Seth, R. S. and Woods, S. B. *PHYSICAL REVIEW B-SOLID STATE* **2**(8), 2961–2972 OCT 15 (1970).

- [24] Ashcroft, N. W. and Mermin, N. *Solid State Physics*. Brooks/Cole Thomson Learning, (1976).
- [25] FRITZSCHE, H. *JOURNAL OF PHYSICS AND CHEMISTRY OF SOLIDS* **6**(1), 69–80 (1958).
- [26] Woda, M. Dissertation - unveröffentlicht.
- [27] Fox, M. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, (2004).
- [28] Konstantinov, P., Shelimova, L., Avilov, E., Kretova, M., and Zemskov, V. *INORGANIC MATERIALS* **37**(7), 662–668 JUL (2001).
- [29] PENN, D. *PHYSICAL REVIEW* **128**(5), 2093+ (1962).
- [30] JELLISON, G., CHISHOLM, M., and GORBATKIN, S. *APPLIED PHYSICS LETTERS* **62**(25), 3348–3350 JUN 21 (1993).
- [31] Dieker, H. *Chalkogenidlegierungen für optische und elektronische Speichermedien*. Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2006).
- [32] Lee, B., Abelson, J., Bishop, S., Kang, D., Cheong, B., and Kim, K. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **97**(9) MAY 1 (2005).
- [33] Ziegler, S. *Rekristallisationskinetik von Phasenwechselmedien*. Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2005).
- [34] Woda, M. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2006).
- [35] Weidenhof, V., Friedrich, I., Ziegler, S., and Wuttig, M. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **86**(10), 5879–5887 (1999).
- [36] Erwin R. Meinders, Andrei V. Mijiritskii, L. v. P. and Wuttig, M. *Optical Data Storage - Phase-change Media and Recording*. Springer, (2006).
- [37] Raoux, S. and Wuttig, M., editors. *Phase Change Materials: Science and Applications*. Springer, (2008).
- [38] Waterman, A. *Phys. Rev.* **21**, 540–549 (1923).

- [39] Zachariasen, W. H. *Journal of the American Chemical Society* **54**(10), 3841–3851 (1932).
- [40] Bruns, G. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2007).
- [41] ADLER, D., HENISCH, H. K., and MOTT, N. *Reviews Of Modern Physics* **50**(2), 209–220 (1978).
- [42] ADLER, D., SHUR, M. S., SILVER, M., and OVSHINSKY, S. R. *Journal Of Applied Physics* **51**(6), 3289–3309 (1980).
- [43] ADLER, D., SHUR, M. S., SILVER, M., and OVSHINSKY, S. R. *Journal Of Applied Physics* **56**(2), 579–580 (1984).
- [44] NISHIUCHI, K., AKAHIRA, N., OHNO, E., and YAMADA, N. *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS SHORT NOTES & REVIEW PAPERS* **31**(2B), 653–658 FEB (1992). 1991 INTERNATIONAL SYMP ON OPTICAL MEMORY ( ISOM 91 ), SAPPORO, JAPAN, OCT 04, 1991.
- [45] HUBER, E. and MARINERO, E. E. *Physical Review B* **36**(3), 1595–1604 July (1987).
- [46] IWASAKI, H., IDE, Y., HARIGAYA, M., KAGEYAMA, Y., and FUJIMURA, I. *Japanese Journal Of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers* **31**(2B), 461–465 February (1992).
- [47] Hirota, K., Nagino, K., and Ohbayashi, G. *Journal Of Applied Physics* **82**(1), 65–70 July (1997).
- [48] Maeda, Y. and Wakagi, M. *Japanese Journal Of Applied Physics* **30**, 101–106 (1991).
- [49] Olsen, J. K., Li, H., and Taylor, P. C. *Journal of Ovonic Research* **1**, 1–6 (2005).
- [50] Kolobov, A. V., Fons, P., Frenkel, A. I., Ankudinov, A. L., Tominaga, J., and Uruga, T. *Nature Materials* **3**(10), 703–708 October (2004).
- [51] Welnic, W., Botti, S., Reining, L., and Wuttig, M. *Physical Review Letters* **98**(23), 236403 June (2007).
- [52] Jovari, P., Kaban, I., Steiner, J., Beuneu, B., Schoeps, A., and Webb, M. A. *PHYSICAL REVIEW B* **77**(3) JAN (2008).

- [53] Gonzalez-Hernandez, J., Prokhorov, E., and Vorobiev, Y. *Journal Of Vacuum Science & Technology A* **18**(4), 1694–1700 July (2000).
- [54] RABE, K. and JOANNOPOULOS, J. *PHYSICAL REVIEW B* **36**(6), 3319–3324 AUG 15 (1987).
- [55] Detemple, R., Wamwangi, D., Wuttig, M., and Bihlmayer, G. *Applied Physics Letters* **83**(13), 2572–2574 September (2003).
- [56] Matsunaga, T. and Yamada, N. *Physical Review B* **69**(10), 104111 March (2004).
- [57] Weidenhof, V., Friedrich, I., Ziegler, S., and Wuttig, M. *Journal Of Applied Physics* **86**(10), 5879–5887 November (1999).
- [58] Njoroge, W. K., Woltgens, H. W., and Wuttig, M. *Journal Of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces And Films* **20**(1), 230–233 January (2002).
- [59] Wamwangi, D., Njoroge, W. K., and Wuttig, M. *Thin Solid Films* **408**(1-2), 310–315 April (2002).
- [60] Kalb, J., Spaepen, F., and Wuttig, M. *Applied Physics Letters* **84**(25), 5240–5242 June (2004).
- [61] Kalb, J. A. *Crystallization kinetics in antimony and tellurium alloys used for phase change recording*. Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2006).
- [62] Kalb, J. A., Wen, C. Y., Spaepen, F., Dieker, H., and Wuttig, M. *Journal Of Applied Physics* **98**(5), 054902 September (2005).
- [63] Kalb, J. A., Wuttig, M., and Spaepen, F. *Journal Of Materials Research* **22**(3), 748–754 March (2007).
- [64] Lacaita, A. *SOLID-STATE ELECTRONICS* **50**(1), 24–31 JAN (2006). 6th International Conference on the Ultimate Integration of Silicon (ULIS 2005), Bologna, ITALY, APR, 2005.
- [65] Baily, S. A. and Emin, D. *Physical Review B* **73**(16), 165211 April (2006).
- [66] Baily, S. A., Emin, D., and Li, H. *Solid State Communications* **139**(4), 161–164 (2006).

- [67] TSU, R., HOWARD, W., and ESAKI, L. *PHYSICAL REVIEW* **172**(3), 779–& (1968).
- [68] BAHL, S. and CHOPRA, K. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **40**(12), 4940–& (1969).
- [69] Kim, S., Kim, S., Seo, H., and Kim, M. In *OPTICAL DATA STORAGE '98*, Kubota, S and Milster, TD and Wehrenberg, PJ, editor, volume 3401, (1998).
- [70] Tsu, D. *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A* **17**(4, Part 2), 1854–1860 JUL-AUG (1999). 45th National Symposium of the American-Vacuum-Society, BALTIMORE, MARYLAND, NOV 02-06, 1998.
- [71] Garcia-Garcia, E., Mendoza-Galvan, A., Vorobiev, Y., Morales-Sanchez, E., Gonzalez-Hernandez, J., Martinez, G., and Chao, B. S. *Journal Of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces And Films* **17**(4), 1805–1810 July (1999).
- [72] Lee, C. M., Chin, T. S., and Huang, E. Y. *Journal Of Applied Physics* **89**(6), 3290–3294 March (2001).
- [73] Li, J. Y. and Gan, F. X. *Thin Solid Films* **402**(1-2), 232–236 January (2002).
- [74] Liu, B. and Gan, F. X. *Applied Physics A-Materials Science & Processing* **77**(7), 905–909 (2003).
- [75] GONZALEZHERNANDEZ, J., LOPEZCRUZ, E., YANEZLIMON, M., STRAND, D., CHAO, B. B., and OVSHINSKY, S. R. *Solid State Communications* **95**(9), 593–596 September (1995).
- [76] Mendoza-Galvan, A. and Gonzalez-Hernandez, J. *Journal Of Applied Physics* **87**(2), 760–765 January (2000).
- [77] Schnakenberg, J. *Elektrodynamik*. Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2000).
- [78] Kremers, S. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2005).
- [79] Jost, P. C. G. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2009).
- [80] Shportko, K., Kremers, S., Woda, M., Lencer, D., Robertson, J., and Wuttig, M. *NATURE MATERIALS* **7**(8), 653–658 AUG (2008).

- [81] Lencer, D. unveröffentliche Daten zur Bandstruktur und Zustandsdichte von GeTe.
- [82] KIM, C., GARLAND, J., ABAD, H., and RACCAH, P. *PHYSICAL REVIEW B* **45**(20), 11749–11767 MAY 15 (1992).
- [83] TAUC, J., GRIGOROV, R., and VANCU, A. *PHYSICA STATUS SOLIDI* **15**(2), 627–& (1966).
- [84] Jellison, G. and Modine, F. *APPLIED PHYSICS LETTERS* **69**(3), 371–373 JUL 15 (1996).
- [85] Jellison, G. and Modine, F. *APPLIED PHYSICS LETTERS* **69**(14), 2137 SEP 30 (1996).
- [86] Klöcker, I. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Universität Aachen, (2004).
- [87] Grosse, P. *Freie Elektronen in Festkörpern*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, (1979).
- [88] Nilsson, G. and Nelin, G. *Phys. Rev. B* **3**(2), 364–369 Jan (1971).
- [89] Sosso, G. C., Caravati, S., Gatti, C., Assoni, S., and Bernasconi, M. *Journal of Physics-condensed Matter* **21**(24), 245401 June (2009).
- [90] Kolobov, A. V., Fons, P., Frenkel, A. I., Ankudinov, A. L., Tominaga, J., and Uruga, T. *Nature Materials* **3**(10), 703–708 October (2004).
- [91] Braun, W., Shayduk, R., Flissikowski, T., Ramsteiner, M., Grahn, H. T., Riechert, H., Fons, P., and Kolobov, A. *Applied Physics Letters* **94**(4), 041902 January (2009).
- [92] J.A. Woollam Co., Inc. *Guide to Using WVASE32*.
- [93] Herres, W. and Gronholz, J. *Understanding FT-IR Data Processing*. Bruker Analytische Messtechnik GmbH, Karlsruhe.
- [94] Ibach, H. and Lüth, H. *Festkörperphysik: Einführung in die Grundlagen*. Springer-Verlag, 6. Auflage, (2002).
- [95] Cryovac GmbH & Co KG, Heuserweg 14, D-53842 Troisdorf. *KONTI-Kryostat SPEKTRO-A-*.
- [96] Cryovac GmbH & Co KG, Heuserweg 14, D-53842 Troisdorf. *Temperaturmess- und Regelgerät TIC 304 MA*.

- [97] Theiss, W. <http://mtheiss.com/>.
- [98] Friedrich, I. *Optische Datenspeicherung mit Phasenwechselmedien - Präparation und Charakterisierung von GeSbTe-Schichten*. Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2000).
- [99] Weis, H. *Untersuchung gasochrom schaltender Wolframoxide*. Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2003).
- [100] van der Pauw, L. J. *Philips Research Reports* **13**, 1 (1958).
- [101] Klein, M. Dissertation - unveröffentlicht.
- [102] El-Korashy, A., Abdel-Rahim, M. A., and El-Zahed, H. *Thin Solid Films* **338**(1-2), 207–212 January (1999).
- [103] Pauling, L. *Nature of Chemical Bond*. Cornell Univ. Press, (1939).
- [104] Welnic, W. *Electronic and Optical Properties of Phase Change Alloys studied with ab initio Methods*. Dissertation, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2006).
- [105] Lencer, D., Salinga, M., Grabowski, B., Hickel, T., Neugebauer, J., and Wuttig, M. *NATURE MATERIALS* **7**(12), 972–977 DEC (2008).
- [106] LUCOVSKY, G. and WHITE, R. *PHYSICAL REVIEW B* **8**(2), 660–667 (1973).
- [107] LITTLEWOOD, P. B. and HEINE, V. *Journal Of Physics C-Solid State Physics* **12**(21), 4431–4439 (1979).
- [108] LITTLEWOOD, P. B. *Journal Of Physics C-Solid State Physics* **13**(26), 4855–4873 (1980).
- [109] LITTLEWOOD, P. B. *Crc Critical Reviews In Solid State And Materials Sciences* **11**(3), 229–285 (1984).
- [110] Chung, K.-M., Wamwangi, D., Woda, M., Wuttig, M., and Bensch, W. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **103**(8) APR 15 (2008).
- [111] Zhang, T., Song, Z., Rao, F., Feng, G., Liu, B., Feng, S., and Chen, B. *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 2-LETTERS & EXPRESS LETTERS* **46**(8-11), L247–L249 MAR (2007).

- [112] Merkelbach, P. J. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2007).
- [113] Woda, M. unveröffentlichte Daten.
- [114] MADELUNG, O. and WEISS, H. *ZEITSCHRIFT FÜR NATURFORSCHUNG SECTION A-A JOURNAL OF PHYSICAL SCIENCES* **9**(6), 527–534 (1954).
- [115] Willardson, R. K. *Semiconductors and Semimetals Volume 10*. Academic Press, (1975).
- [116] Willardson, R. K. and Beer, A. C., editors. *Semiconductors and Semimetals Volume 12*. Academic Press, (1977).
- [117] Müller, R., editor. *Grundlagen der Halbleiter-Elektronik 7. Auflage*. Springer Verlag, (1995).
- [118] BAHL, S. and CHOPRA, K. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **41**(5), 2196–& (1970).
- [119] KOLOMOETS, N., LEV, E., and SYSOEVA, L. *SOVIET PHYSICS-SOLID STATE* **6**(3), 551–556 (1964).
- [120] Gindner, S. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2008).
- [121] STRUMPLER, R. and LUTH, H. *THIN SOLID FILMS* **177**, 287–293 OCT (1989).
- [122] BOYEN, H., COSSYFAVRE, A., OELHAFEN, P., SIBER, A., ZIEMANN, P., LAUINGER, C., MOSER, T., HAUSSLER, P., and BAUMANN, F. *PHYSICAL REVIEW B* **51**(3), 1791–1802 JAN 15 (1995).
- [123] Simic, V. and Marinkovic, Z. *JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE* **33**(3), 561–624 FEB 1 (1998).
- [124] Jellison, G. J. *OPTICAL MATERIALS* **1**(3), 151–160 (1992).
- [125] Merkelbach, P. Dissertation - unveröffentlicht.
- [126] Luckas, J. M. Diplomarbeit, Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, (2008).

- [127] Krebs, D., Raoux, S., Rettner, C. T., Burr, G. W., Shelby, R. M., Salinga, M., Jefferson, M., and Wuttig, M. Characterization of Phase Change Memory Materials using Phase Change Bridge Devices (in press).
- [128] Overhof, H. and Thomas, P. *Electronic Transport in Hydrogenated Amorphous Semiconductors*. Springer-Verlag, (1989).
- [129] Boniardi, M., Redaelli, A., Pirovano, A., Tortorelli, I., Ielmini, D., and Pellizzer, F. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **105**, 84506 (2009).
- [130] Jeong, T. H., Kim, M. R., Seo, H., Kim, S. J., and Kim, S. Y. *Journal Of Applied Physics* **86**(2), 774–778 July (1999).
- [131] Edwards, A., Pineda, A., Schultz, P., Martin, M., Thompson, A., Hjalmarsen, H., and Umrigar, C. *PHYSICAL REVIEW B* **73**(4) JAN (2006).
- [132] Krebs, D. Dissertation - unveröffentlicht.
- [133] VARSHNI, Y. P. *Physica* **34**(1), 149–& (1967).
- [134] FAN, H. *PHYSICAL REVIEW* **82**(6), 900–905 (1951).
- [135] ADAMS, E. *PHYSICAL REVIEW* **107**(3), 671 (1957).
- [136] SHELIMOVA, L. and PLACHKOVA, S. *PHYSICA STATUS SOLIDIA-APPLIED RESEARCH* **104**(2), 679–685 DEC 16 (1987).
- [137] Kuwahara, M., Suzuki, O., Taketoshi, N., Yamakawa, Y., Yagi, T., Fons, P., Tsutsumi, K., Suzuki, M., Fukaya, T., Tominaga, J., and Baba, T. *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS BRIEF COMMUNICATIONS & REVIEW PAPERS* **45**(2B), 1419–1421 FEB (2006). Joint International Symposium on Optical Memory and Optical Data Storage, Waikiki, HI, JUL 10-14, 2005.
- [138] Lucas, J. M. Dissertation - unveröffentlicht.
- [139] Szyszka, B. *Vakuum in Forschung und Praxis* **1**, 38–45 (2001).
- [140] Ozgur, U., Alivov, Y., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M., Dogan, S., Avrutin, V., Cho, S., and Morkoc, H. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **98**(4) AUG 15 (2005).
- [141] BOND, W. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* **36**(5), 1674–& (1965).

---

# Danksagung

Ich möchte mich hiermit bei einer Reihe von Menschen bedanken, die meine Dissertation erst ermöglichten.

Professor Dr. Matthias Wuttig: Er bot mir die großartige Möglichkeit, am I. Physikalischen Institut (IA) zu arbeiten und zu promovieren. Ich möchte mich besonders für die vielen wissenschaftlichen Anregungen bedanken. Mit Hilfe seiner Motivation und seiner Unterstützung waren die letzten Jahre eine schöne Zeit.

Professor Dr. Gero von Plessen: Vielen Dank für die Übernahme des Koreferats.

Michael Woda: Wir haben stets ausgezeichnet zusammengearbeitet. Er hat die Organisation der Probenpräparation, sowie die elektrische Charakterisierung für den überwiegenden Teil dieser Dissertation übernommen. Viele der Ergebnisse dieser Dissertation sind in direkter Zusammenarbeit mit ihm entstanden.

Michael Klein: Nachdem wir das Studium zusammen gemeistert haben, konnten wir auch während der Promotion eine schöne gemeinsame Zeit erleben und uns beim Schreiben der Dissertation gegenseitig motivieren und unterstützen.

Kostiantyn Shportko: Er hat das FT-IR Spektrometer wieder in Betrieb genommen und den Einsatz von Reflektoren beim Messen von FT-IR-Spektren und den Einsatz des Kryostaten in die Arbeitsgruppe eingeführt. Ohne seine Vorarbeit und seine Hilfe wären die Inhalte dieser Dissertation nicht möglich gewesen.

Anja Herpers, Peter Jost, Philipp Merkelbach, Sarah Gindner: Zusammen mit Michael Woda haben wir bei verschiedenen für diese Dissertation wichtigen Themen hervorragend zusammengearbeitet.

Daniel Krebs: Neben der Zusammenarbeit zum Thema Drift gab es viele interessante Diskussionen.

Meine Bürokollegen Christian Effertz, Dominic Lencer und Pascal Rausch: Selbstverständlich konnte ich viel wissenschaftlich und auch nicht wissenschaftlich von den zahlreichen Gesprächen profitieren. Gute Laune hatte immer einen hohen Stellenwert in unserem Büro. Ich habe die Arbeitsatmosphäre in unserem Büro stets genossen und sie trägt erheblich dazu bei, dass ich auf eine schöne Promotionszeit zurückblicken kann.

Stephan Hermes, Michael Huppertz, Herr Kirchhoff, Oliver Lehmann, Herr Kluck-Ehlen, Melanie Roder, Sarah Schlenter und Frau Elbert: Sie standen zu jeder Zeit mit helfender Hand zur Verfügung. Ihre Fähigkeiten sind von unschätzbarem Wert. Ohne die Hilfe von Stephan Hermes wäre beispielsweise die Installation des Kryostaten für temperaturabhängige FT-IR Messungen sehr schwierig geworden.

Allen, insbesondere Dominic Lencer, die mir beim Schreiben meiner Dissertation mit zahlreichen Hinweisen und Vorschlägen geholfen haben.

Alle derzeitigen und ehemaligen Mitarbeiter des I. Physikalischen Instituts: Das hervorragende Arbeitsklima habe ich daran erkannt, dass es immer hilfsbereite und diskussionsfreudige Menschen gab, sei es im T-Labor beim mittäglichen Beisammensein oder bei physikalisch relevante Treffen. Danke euch allen für die schöne Zeit.

Meine Ehefrau Janine und mein Sohn Jonas: Sie gaben mir die Liebe und den Rückhalt, den ich brauchte.

Meine Eltern und Geschwister: Sie haben mich stets uneingeschränkt und liebevoll unterstützt.

---

# Lebenslauf

## Persönliche Angaben

Name	Stephan Kremers
Geburtstag	16.10.1980
Geburtsort	Heinsberg
Familienstand	verheiratet, ein Sohn
Staatsangehörigkeit	deutsch

## Schulbildung und Zivildienst

1987-1991	Grundschule Karken
1991-1997	Realschule Heinsberg im Klevchen
1997-2000	Cusanus Gymnasium Erkelenz Abschluss: Abitur mit der Durchschnittsnote: 1,6
2000-2001	Zivildienst beim DRK Kreis Heinsberg Ausbildung zum Rettungssanitäter

## Studium und Promotion

2001-2006	Physikstudium an der RWTH-Aachen Abschluss: Diplom-Physiker mit der Gesamtnote: sehr gut Diplomarbeit am I. Physikalischen Institut (IA) der RWTH Aachen
2006-2009	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Promotion am I. Physikalischen Institut (IA) der RWTH Aachen

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und nur die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe.

Eine Anmeldung der Promotionsabsicht habe ich an keiner anderen Fakultät oder Hochschule beantragt.

Aachen, den 1. September 2009