

**Untersuchungen zur lokalen Struktur von
Ge-Sb-Te-basierten
Phasenwechselverbindungen
und
Einfluss der chemischen Substitution auf
die opto-elektronischen Eigenschaften**

vorgelegt von

Jan Tomforde

im Dezember 2007

Dissertation im Fachbereich Chemie zur Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der
Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

Referent/in: _____

Koreferent/in: _____

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Zum Druck genehmigt: Kiel, _____

Der Dekan

Kurzdarstellung

Phasenwechselmaterialien zeichnen sich dadurch aus, dass diese bei Energiezufuhr reversibel zwischen dem amorphen und dem metastabilen kristallinen Zustand hin- und hergeschaltet werden können. Diese Beobachtung allein ist nicht besonders aufregend. Allerdings ändern sich bei dem Phasenübergang amorph – kristallin die opto-elektronischen Eigenschaften drastisch, was diese Materialklasse für die optische und / oder elektrische Datenspeicherung besonders interessant macht. Sowohl in wiederbeschreibbaren DVDs als auch in CD-RWs wurden diese Materialien bereits erfolgreich als Massenspeicher etabliert.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden zunächst Strukturuntersuchungen an den Phasenwechsellegierungen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ durchgeführt, um ein atomares Verständnis des bisher nicht vollständig verstandenen Schreib- und Löschvorgangs zu erhalten. Bei allen drei Phasenwechselverbindungen wird angenommen, dass im metastabilen kristallinen Zustand die NaCl-Struktur gebildet wird. Wenn diese Annahme richtig ist, dann haben die drei Verbindungen unterschiedliche Leerstellenkonzentrationen im Kationenteilgitter. Vor diesem Hintergrund wurden Röntgenbeugungsmessungen und hochauflösende Analysen mit Transmissionselektronenmikroskopie durchgeführt, um detaillierte Informationen über die kristallinen Strukturen zu gewinnen. Ergänzt wurden diese Analysen durch lokale Methoden (EXAFS, PDF), um den Einfluss der Leerstellen auf den Umschaltvorgang herausarbeiten zu können. Zusätzlich wurden die elektrische Leitfähigkeit, die Ladungsträgerkonzentration, Ladungsträgerbeweglichkeit und der Seebeck-Koeffizient der Verbindungen GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ bestimmt, um erstmals das Potential von Phasenwechsellegierungen als Thermoelektrika auszuloten. Aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung zu bekannten Thermoelektrika könnte sich ein neuer Anwendungsbereich dieser Verbindungsklasse erschließen.

Durch die (teilweise) Substitution einzelner Elemente in den Phasenwechselverbindungen konnte ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zwischen Stöchiometrie, Struktur und physikalisch-chemischen Eigenschaften erarbeitet werden. Das finale Ziel der Untersuchung ist, Regeln zu erarbeiten, die die Herstellung von besonders gut geeigneten Phasenwechselmaterialien erlauben. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der partiellen Substitution von Te durch Se in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und GeSb_2Te_4 sowie die vollständige Substitution von Sb durch Bi in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ auf die strukturellen und opto-elektronischen Eigenschaften hin untersucht.

Abstract

Phase-change materials are characterized by a reversible transition between the amorphous and metastable crystalline state. This property itself is extraordinary. But such materials show in the two different states differing opto-electronic properties which makes this class of compounds suitable for optical and / or electrical data storage. In rewriteable DVDs and in CD-RWs such materials successfully established as mass storage devices.

In the thesis the structure of the phase-change materials $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ was analyzed to acquire knowledge about the writing and erasing process on an atomic scale. It is supposed that all three phase-change materials form a NaCl-type structure in the metastable crystalline phase. If this assumption is correct the three materials are characterized by different concentrations of vacancies in the cation sublattice. To get detailed information about the crystalline structures X-ray powder diffraction and High-Resolution Transmission Electron Microscopy (HRTEM) analyses were performed. In addition, the local environment of the different constituents was probed applying Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) and Pair Distribution Function (PDF) analyses. The chemical composition of phase-change materials is comparable with that of typical thermoelectric materials. Therefore, the potential of GeSb_2Te_4 and $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ as thermoelectric materials was investigated by measuring the electrical conductivity, the carrier concentration, the carrier mobility and the Seebeck coefficient.

The (partial) substitution of different constituents of the phase-change materials provides an alternative method to acquire a better understanding of the relation between stoichiometry, structure and physico-chemical properties. Stoichiometric compounds modified by substitution may provide a way to satisfy the compromise between crystallization rate and archival lifetime of the recording materials for optical and electrical storage applications. The final goals of all investigations are the development of rules for the prediction of the properties of phase-change materials. In the thesis the alteration of the structural and opto-electrical properties of partially Se substituted $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ and GeSb_2Te_4 and of $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ were investigated.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Datenspeicherung mit Phasenwechsellegierungen	4
2.1	Optische Datenspeicherung mit Phasenwechselmedien.....	4
2.2	Phasenwechsellegierungen in elektronischen Speicherbausteinen	5
2.3	Stand der Forschung	7
2.4	Das System Ge-Sb-Te	10
2.5	Zusammenfassung der offenen Fragen	14
3	Experimente	16
3.1	Schichtherstellung	16
3.1.1	UHV-Bedampfungsanlage	16
3.1.2	Sputteranlage	19
3.2	Analysenmethoden	21
3.2.1	Röntgenbeugung.....	21
3.2.1.1	Rietveld-Methode.....	22
3.2.2	Röntgenreflektometrie.....	24
3.2.3	Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (HRTEM).....	26
3.2.4	Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)	28
3.2.4.1	Erzeugung von Synchrotronstrahlung.....	28
3.2.4.2	Theoretische Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie	30
3.2.4.3	EXAFS-Messungen in Transmission.....	35
3.2.4.4	Probenpräparation	37
3.2.4.5	Analyse der Messdaten.....	38
3.2.5	Paarverteilungsfunktions- (PDF-)Analyse	41
3.2.6	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)	44
3.2.7	Rasterelektronenmikroskopie (ESEM) / energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX).....	44
3.2.8	Atomemissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP).....	45
3.2.9	Schichtwiderstandsmessung.....	46
3.2.10	Fernfeld-Messplatz.....	48

3.2.11	Ellipsometrie	49
3.2.12	Thermoelektrische Messungen.....	51
3.2.12.1	Seebeck-Effekt-Messungen.....	51
3.2.12.2	Hall-Effekt-Messungen	54
3.2.13	Rasterkraftmikroskopie	57
4	Strukturuntersuchungen an Phasenwechselmedien	58
4.1	Filmherstellung und chemische Analyse.....	58
4.2	In-situ Röntgendiffraktometrie.....	60
4.2.1	GeSb ₂ Te ₄	60
4.2.2	Ge ₂ Sb ₂ Te ₄	61
4.3	Rietveld-Verfeinerungen.....	62
4.3.1	GeSb ₂ Te ₄	62
4.3.2	Ge ₂ Sb ₂ Te ₄	65
4.4	Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM).....	69
4.4.1	GeSb ₂ Te ₄	70
4.4.2	Ge ₂ Sb ₂ Te ₄	74
4.4.3	Ge ₂ Sb ₂ Te ₅	82
4.4.3.1	Untersuchungen an ex-situ erwärmten Filmen.....	84
4.5	EXAFS-Analysen.....	91
4.5.1	Ergebnisse bisheriger EXAFS-Untersuchungen an Phasenwechselmedien	91
4.5.2	EXAFS-Analysen an GeSb ₂ Te ₄	93
4.5.2.1	Vergleich des amorphen und des kubischen Zustands von GeSb ₂ Te ₄	93
4.5.2.2	Struktursimulationen an GeSb ₂ Te ₄	95
4.6	Bestimmung der Paarverteilungsfunktion von Ge ₂ Sb ₂ Te ₄	100
4.7	Thermoelektrische Materialien	101
4.7.1	Thermoelektrische Untersuchungen an Phasenwechselmedien.....	103
5	Chemische Substitutionen an Phasenwechselmedien	107
5.1	Untersuchung der Phasenwechseleigenschaften von Ge ₂ Sb ₂ Te _{5-x} Se _x	107
5.1.1	Filmherstellung.....	107
5.1.2	In-situ Röntgendiffraktometrie.....	111
5.1.3	Schichtwiderstandsmessungen	113
5.1.4	PTE-Diagramme.....	115

5.1.4.1	Kristallisation	116
5.1.4.2	Amorphisierung.....	119
5.1.4.3	Rekristallisation.....	121
5.1.5	Optische Eigenschaften	123
5.1.6	AFM	125
5.2	Untersuchung der Phasenwechseleigenschaften von $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$	127
5.2.1	Filmsynthese und Analytik.....	127
5.2.2	In-situ Röntgendiffraktometrie.....	129
5.2.3	Schichtwiderstandsmessung.....	130
5.2.4	PTE-Diagramme.....	131
5.2.4.1	Kristallisation	131
5.2.4.2	Amorphisierung.....	132
5.2.4.3	Rekristallisation.....	132
5.2.5	AFM	133
5.3	Untersuchung der Phasenwechseleigenschaften von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	135
5.3.1	Synthese	135
5.3.2	Tiefenprofilanalyse.....	137
5.3.3	TEM-Untersuchungen	139
5.3.4	Röntgendiffraktometrie	143
5.3.5	Schichtwiderstandsmessung.....	145
5.3.6	PTE-Diagramme.....	146
5.3.6.1	Kristallisation	146
5.3.6.2	Amorphisierung.....	147
5.3.6.3	Rekristallisation.....	147
5.3.7	Optische Eigenschaften	148
5.3.8	AFM	149
6	Zusammenfassung und Ausblick	151
7	Danksagung.....	157
8	Eidesstattliche Erklärung	158
9	Lebenslauf	159

10	Anhang	161
11	Literaturverzeichnis.....	163

Abbildungsverzeichnis

Abb. 1	Schematische Darstellung der Datenspeicherung mit Phasenwechselmedien.....	4
Abb. 2:	Schematischer Aufbau einer PCRAM-Speicherzelle.....	6
Abb. 3:	Pseudobinäre Verbindungen aus GeTe und Sb ₂ Te ₃	10
Abb. 4:	Kristallstruktur der des metastabilen kristallinen Zustands von GeSb ₂ Te ₄	11
Abb. 5:	Kristallstruktur der stabilen hexagonalen Phase von GeSb ₂ Te ₄	13
Abb. 6:	Schematischer Aufbau der UHV-Bedampfungsanlage (Draufsicht)	16
Abb. 7:	Schemazeichnung der UHV Anlage als Seitenansicht.....	17
Abb. 8:	Prinzip der Sputterdeposition.	20
Abb. 9:	D8-Advance mit Hochvakuumkammer (HTK).....	21
Abb. 10:	Verlauf einer Reflektometrieurve.....	25
Abb. 11:	Schematischer Aufbau einer elektronenoptischen Säule.....	27
Abb. 12:	Schematischer Aufbau eines Speicherrings mit mehreren Messplätzen.....	29
Abb. 13:	Beiträge zum Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ für Röntgenstrahlung	30
Abb. 14:	Schematische Darstellung möglicher Relaxationsprozesse bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie.....	31
Abb. 15:	Schematische Darstellung des ausgehenden Photoelektrons und der Rückstreuung an den Nachbaratomen	32
Abb. 16:	Schematischer Aufbau des Messplatzes C im HASYLAB am DESY.....	36
Abb. 17:	Messplatz C mit He-Kühlung im HASYLAB am DESY	37
Abb. 18:	Schematische Darstellung der Paarverteilungsfunktion (PDF).....	41
Abb. 19:	Bild des Hochenergie Messplatzes BW5 am HASYLAB.....	42
Abb. 20:	Detailaufbau eines ICP-OES-Gerätes	45
Abb. 21:	Funktionsprinzip einer Van-der-Pauw-Messung.....	47
Abb. 22:	Vier-Punkt-Messplatzes und Vier-Punkt-Probenhalter mit kontaktierter Probe..	48
Abb. 23:	Schematischer Aufbau des Fernfeld-Messplatzes.....	48
Abb. 24:	Grafische Darstellung der bei der Ellipsometriemessung best. Größen Ψ und Δ	50
Abb. 25:	Schematische Darstellung des Seebeck-Effektes	52
Abb. 26:	Temperaturgradient über p-Material (links) und über n-Material (rechts).....	53
Abb. 27:	Bild des Messplatzes zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten.....	53
Abb. 28:	Geometrie der Hall-Effekt-Messung	54
Abb. 29:	Hall-Effekt-Messung nach der Van-der-Pauw-Methode	56
Abb. 30:	Bild des Rastersondenmikroskops Autoprobe CP (Fa. Scientific Instruments)...	57

Abb. 31:	Temperaturaufgelöste in-situ Röntgenbeugung eines GeSb_2Te_4 -Films.....	60
Abb. 32:	Temperaturaufgelöste in-situ Röntgenbeugungsdiagramme eines $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ - Films.....	61
Abb. 33:	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von GeSb_2Te_4 in der kubischen Phase.....	63
Abb. 34:	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von GeSb_2Te_4 in der hexagonalen Phase...	64
Abb. 35:	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ in der kubischen Phase	66
Abb. 36:	Ausschnitt der Rietveld-Verfeinerung aus Abb. 35	66
Abb. 37:	2-Phasen-Profilfit des (220)-Reflexes der kubischen Phase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$	67
Abb. 38:	Röntgendiffraktogramm einer unbekanntem $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ Hochtemperaturphase ..	68
Abb. 39:	HRTEM-Untersuchung an GeSb_2Te_4	71
Abb. 40:	Kristallines Korn mit deutlicher Differenzierung von $\{111\}_{\text{kub}}$	72
Abb. 41:	Hochaufgelöste Abbildung eines GeSb_2Te_4 -Films mit Beugungsbild.....	73
Abb. 42:	Kubische Zelle in einer tripelhexagonalen R-Zelle.....	73
Abb. 43:	Spectral imaging an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$	75
Abb. 44:	HRTEM-Untersuchung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$	77
Abb. 45:	TEM-Untersuchung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$	78
Abb. 46:	Feinbereichsbeugung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$	79
Abb. 47:	Hellfeldabbildungen mit unterschiedlicher Ausrichtung der Antiphasengrenzen und HRTEM mit Antiphasendomänen und superpositionierten Bereichen.....	81
Abb. 48:	HRTEM-Untersuchung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	83
Abb. 49:	HRTEM-Abbildung mit Elektronenbeugungsbild eines kubischen Kornes.....	84
Abb. 50:	Hellfeldabbildung eines ex-situ getemperten $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Films	85
Abb. 51:	Elektronenbeugungsdiagramme mit Textur und Streak eines $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Films .	86
Abb. 52:	Koexistierende Phasen in ex-situ getemperten $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Film.....	87
Abb. 53:	HRTEM-Abbildung und Fouriertransformierte eines trigonalen Bereichs.....	88
Abb. 54:	Gegenüberstellung von simulierter hochaufgelöster Abbildung.....	90
Abb. 55:	Strukturelle Transformation von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ beim Phasenübergang amorph- kristallin.....	91
Abb. 56:	Fouriertransformiertes EXAFS-Spektrum der Ge-Kante der amorphen und der kubischen Phase von GeSb_2Te_4 , Wichtung mit $k=2$	94
Abb. 57:	Fouriertransformiertes EXAFS-Spektrum der Sb-Kante von GeSb_2Te_4	94
Abb. 58:	Fouriertransformiertes EXAFS-Spektrum der Te-Kante von GeSb_2Te_4	95
Abb. 59:	Ergebnis der simultanen Anpassung aller drei Absorptionskanten, amorphe Phase von GeSb_2Te_4	97

Abb. 60:	Ergebnis der simultanen Anpassung aller drei Absorptionskanten, kubische Phase von GeSb_2Te_4	98
Abb. 61:	Fouriertransformierte EXAFS-Spektren der drei Atomsorten von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nach Kolobov <i>et al.</i>	100
Abb. 62:	Radiale Verteilungsfunktion $G(r)$ der amorphen Phase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$	101
Abb. 63:	Effizientwerte ZT der wichtigsten thermoelektrischen Materialien.....	102
Abb. 64:	Seebeck-Koeffizient und Ladungsträgerkonzentration von GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ in den unterschiedlichen Zuständen	105
Abb. 65:	Gemessene und simulierte Reflektometriekurve des Films GST225Se1.5_9....	110
Abb. 66:	Temperaturaufgelöste in-situ Röntgenbeugung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$	111
Abb. 67:	Temperaturaufgelöste in-situ Röntgenbeugung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{1,5}$	112
Abb. 68:	Schichtwiderstandsmessung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$	114
Abb. 69:	Schichtwiderstandsmessung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{1,5}$	114
Abb. 70:	Mikroskopische Aufnahme eines am Fernfeldplatz beschriebenen Phasenwechselfilms	116
Abb. 71:	Pulsfolge bei der Erstellung der PTE-Diagramme	117
Abb. 72:	PTE-Diagramm für die Erzeugung kristalliner Bits in einer amorphen Matrix. 118	
Abb. 73:	PTE-Diagramm für die Erzeugung kristalliner Bits in einer amorphen Matrix. 119	
Abb. 74:	PTE-Diagramm zur Amorphisierung für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$	120
Abb. 75:	PTE-Diagramm zur Amorphisierung für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{1,5}$	120
Abb. 76:	Pulsfolge bei der Erstellung eines Rekristallisations-PTE-Diagramms	121
Abb. 77:	PTE-Diagramm der Rekristallisation für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$	122
Abb. 78:	PTE-Diagramm der Rekristallisation für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{1,5}$	123
Abb. 79:	Vergleich der optischen Eigenschaften von amorphem (rot) und kristallinem (schwarz) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$	124
Abb. 80:	Vergleich der optischen Eigenschaften von amorphem (rot) und kristallinem (schwarz) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{1,5}$	125
Abb. 81:	Contact-AFM-Bilder von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{1,5}$	126
Abb. 82:	Temperaturaufgelöste in-situ Röntgenbeugung an $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$	129
Abb. 83:	Schichtwiderstandsmessung an einem 100 nm dicken $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ -Film.....	130
Abb. 84:	PTE-Diagramm der Kristallisation eines $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ -Films	131
Abb. 85:	Amorphisierungs-PTE-Diagramm von $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$	132
Abb. 86:	PTE-Diagramm der Rekristallisation von $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$	133
Abb. 87:	Contact-AFM-Bilder von $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$	134

Abb. 88:	XPS-Tiefenprofilanalyse des Filmes GBT225_4.....	138
Abb. 89:	TEM-Untersuchung an GeBi_2Te_5	139
Abb. 90:	Kubisches Korn in einer amorphen Matrix	140
Abb. 91:	Beugungsbild eines ex-situ geheizten $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Films	141
Abb. 92:	HRTEM-Abbildung eines ex-situ getemperten $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Films	142
Abb. 93:	Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ in der kubischen Phase ...	144
Abb. 94:	Schichtwiderstandsmessung einer $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Probe	145
Abb. 95:	PTE-Diagramm der ersten Kristallisation einer $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Schicht	146
Abb. 96:	Amorphisierung einer $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ Schicht	147
Abb. 97:	Rekristallisations-PTE-Diagramm eines 99 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Films	148
Abb. 98:	Verlauf der optischen Konstanten von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	149
Abb. 99:	Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$	150

1 Einleitung

In den letzten Jahren hat die weltweit erzeugte Datenmenge stetig zugenommen. Während diese Entwicklung bis vor einigen Jahren vorwiegend von der Unterhaltungs- und Informationsindustrie bestimmt wurde, sind es mittlerweile vermehrt Privatpersonen, die Datenmengen im kaum vorstellbaren Umfang produzieren. Wir alle kennen den unersättlichen Bedarf nach mehr Speicherkapazität bei der Nutzung von Computern. Egal wie groß eine Festplatte ist, sie ist schon bald voll und neuer Speicherplatz wird benötigt. Die Datenspeicherung ist daher eine der großen Herausforderungen des ständig expandierenden Multimediemarktes. Dies hat dazu geführt, dass im Bereich der Datenspeichertechnologie enorme Entwicklungsaktivitäten unternommen wurden. Das Ziel ist die Entwicklung eines „universellen Speichers“, welcher die Vorteile bestehender Technologien, wie hohe Datendichte, schnellen Zugriff, Nicht-Flüchtigkeit und niedrigen Energieverbrauch, kombiniert, ohne deren Nachteile zu übernehmen.

Als potentieller Kandidat für eine neue Speichergeneration gelten die Phasenwechsellegierungen [1]. Bei diesen wird die aktive Speicherschicht durch stufenweises Erhitzen mit einem Laser- oder einem Stromimpuls punktuell zwischen einem amorphen (schlecht reflektierenden oder schlecht leitenden) und einem kristallinen (gut reflektierenden oder gut leitenden) Zustand innerhalb weniger Nanosekunden (10^{-9} s) umgeschaltet. Technologisch betrachtet ist dieses Verfahren im Vergleich zu anderen Datenspeichertechnologien weit weniger aufwendig und daher deutlich preiswerter. Nicht zuletzt aus diesem Grund werden Phasenwechsellegierungen heutzutage in allen gängigen optischen Speichermedien wie CD-RW, DVD-RW (Digital Video Disc oder Digital Versatile Disc), Blu-ray Disc, UDO (Ultradensity Optical) und auch im neuentwickelten elektrischen Phasenwechselspeicher PCRAM (Phase-change random access memory) eingesetzt.

Einige dieser Phasenwechsellegierungen weisen eine bemerkenswerte Kombination zweier physikalischer Eigenschaften auf. Diese Legierungen zeigen drastisch unterschiedliche elektronische und optische Eigenschaften im amorphen und kristallinen Zustand [1, 2, 3]. Bei der Phasenumwandlung ändert sich die elektrische Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen [1], und je nach Wellenlänge und Schichtdicke kann sich die optische Reflektivität um mehr als 100% ändern. Somit ist der Eigenschaftskontrast zwischen der amorphen und kristallinen Phase deutlich ausgeprägter als zum Beispiel bei Halbleitern der Gruppe 14 (Si, Ge) oder auch III-V-Halbleitern (Gruppe 13-15). Viele dieser Legierungen sind schlechte

Glasbildner, d.h. sie rekristallisieren sehr schnell sobald die Glastemperatur genügend weit überschritten ist. Keine dieser Eigenschaften ist für sich genommen ungewöhnlich, die Kombination ist jedoch sehr selten, da schnelle Phasenumwandlungen (bei Phasenumwandlungen 1. Ordnung) kleine Strukturänderungen voraussetzen, während ein hoher optischer / elektrischer Kontrast eine möglichst große Strukturänderung voraussetzt.

Die grundlegenden Untersuchungen, die zum Verständnis der physikalischen Vorgänge für die schnelle Phasenumwandlung bei diesen Systemen führen, sind nur ansatzweise durchgeführt worden. Wie in [4] bemerkt wurde, existiert die paradoxe Situation, dass ein Speicher wie eine optische Disk funktioniert und kommerziell verfügbar ist, die physikalischen Vorgänge der Phasenumwandlung jedoch nur unzureichend verstanden sind. Aufgrund einer stark wachsenden Marktnachfrage und neuer technologischer Entwicklungen finden bislang Materialoptimierungen noch immer empirisch statt. Die ungewöhnliche Kombination der oben erwähnten Eigenschaften ist auch technologisch von großem Interesse und führte zur Realisierung wiederbeschreibbarer optischer Datenspeicher [2, 3], aber auch nichtflüchtiger elektronischer Datenspeicher [1, 5]. Zurzeit gehören Phasenwechselmedien zu den vielversprechendsten Materialien für die Realisierung nichtflüchtiger Speicher; sie könnten kurzfristig Flashspeicher, wie sie in Handys und Digitalkameras eingesetzt werden, (Weltmarkt 2004: ca. 20 Mrd. \$) sowie mittelfristig auch DRAMs (Weltmarkt < 20 Mrd. \$) ersetzen.

Viele offene Fragen weckten im Bereich der Grundlagenforschung ein großes Interesse, wobei eine systematische Untersuchung der Ge-Sb-Te basierten Phasenwechselmedien dadurch erschwert wird, dass beispielsweise im Falle des Ge-Sb-Te-Systems ein sehr breiter Zusammensetzungsbereich aus dem quasibinären Schnitt von GeTe und Sb_2Te_3 eingesetzt wird und dass der Phasenwechsel zwischen metastabilen Phasen stattfindet. Die kombinatorische Materialsynthese erlaubt über das PVD (physical vapor deposition)-Verfahren die Darstellung von Phasenwechsellegierungen mit nahezu beliebigen Zusammensetzungen. Diese bilden die Grundlage für ein systematisches Studium der unterschiedlichen Einflüsse auf die optisch-elektronischen Eigenschaften.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, ein atomistisches Verständnis des Zusammenhanges zwischen Stöchiometrie, Struktur und Materialeigenschaften der amorphen und kristallinen Phasen für Phasenwechselmedien zu erlangen. Hierzu wurden verschiedene komplementäre Untersuchungen zur Strukturaufklärung bekannter Phasenwechsellegierungen durchgeführt, um einen Brückenschlag zwischen den strukturellen Eigenschaften der amorphen und

kristallinen Phase und ihren physikalischen Eigenschaften systematisch etablieren zu können. Neben den Strukturuntersuchungen erfolgte zusätzlich eine chemische Modifizierung von Phasenwechsellegierungen durch partielle Substitution von Tellur durch Selen und durch Substitution von Antimon durch Bismut.

2 Datenspeicherung mit Phasenwechsellegierungen

2.1 Optische Datenspeicherung mit Phasenwechselmedien

Ein typisches optisch wiederbeschreibbares Phasenwechselmaterial ist eine Mehrkomponenten-Legierung, welche in einer stabilen oder metastabilen kristallinen Phase sowie einer metastabilen amorphen Phase vorliegt, wobei sich die Phasen in ihren optischen Eigenschaften deutlich voneinander unterscheiden. Ein Bit wird als punktförmiges Informationselement von ca. $0,5 - 1 \mu\text{m}^2$ mit einem Laser geschrieben, gelesen und gelöscht (Abb. 1). Beim Schreibvorgang wird die üblicherweise nur einige 10 nm dicke Schicht auf über 600°C erhitzt, so dass die kristalline Schicht in einem eng begrenzten Gebiet aufschmilzt und diese nachfolgend so schnell abkühlt („quenching“), dass ein amorpher Bereich entsteht. Da sich der Reflexionskoeffizient der kristallinen (geordneten) und der amorphen (ungeordneten) Bereiche in diesem Material stark unterscheiden, können die Bits ausgelesen werden, indem die Reflektivität des Laserstrahls mit einem schnellen Photodetektor gemessen wird (in Abb. 1 (rechte Seite) angedeutet). Der Kontrast, der zwischen beiden Phasen erreicht werden kann, ist sehr groß. Wird der amorphe Bereich mit einem Laserstrahl mittlerer Leistung über die Kristallisationstemperatur T_x erwärmt, so haben die Atome genügend Energie, um sich zu ordnen. Das geschriebene Bit wird durch Rekrystallisation gelöscht (Abb. 1 (c)).

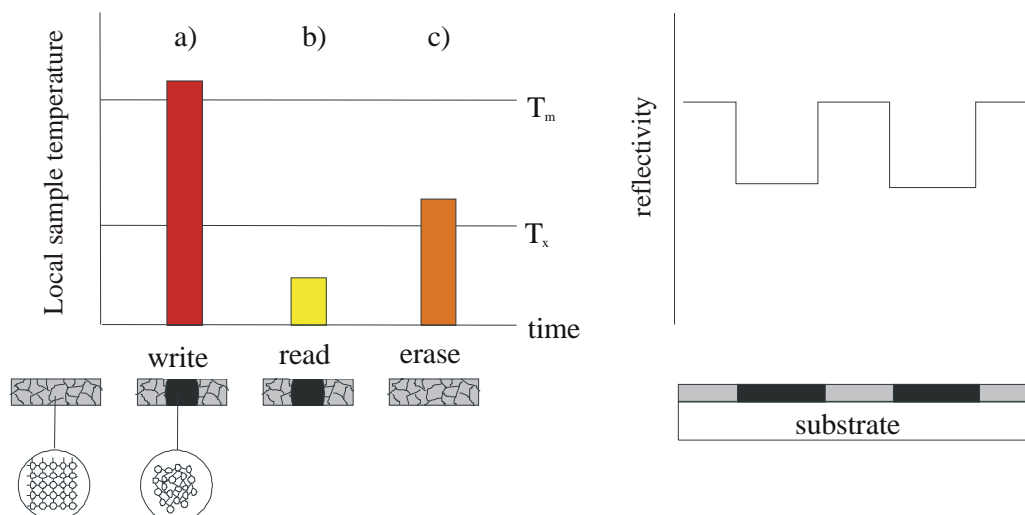


Abb. 1 Schematische Darstellung der Datenspeicherung mit Phasenwechselmedien (entnommen aus [6])

2.2 Phasenwechsellegierungen in elektronischen Speicherbausteinen

Der Markt für nicht-flüchtige Speicher wird derzeit von der Flash-Technologie dominiert. Aufgrund der immer teurer werdenden Miniaturisierung dieser Technologie sind alle führenden Industrievertreter auf der Suche nach alternativen Speichertechnologien. Eines der aussichtsreichsten Konzepte für die Nachfolge der Flash-Technologie ist die elektrische Phasenwechsel-Speicher-Technologie. Elektrische Datenspeicher mit Phasenwechselmaterialien (PRAM oder PCRAM) nutzen den Effekt, dass die Leitfähigkeit dieser Materialklasse vom Phasenzustand abhängt. Diese Legierungen sind prädestiniert für fest verdrahtete elektronische Speicherbausteine (engl. Solid State Memories), da die Phasenumwandlung durch thermisches Aufheizen erreicht wird und da zusätzlich die amorphe und die kristalline Phase einen sehr unterschiedlichen elektrischen Widerstand aufweisen. Ein starker elektrischer Strompuls leitet durch Joule'sche Wärme die Phasenumwandlung ein, während der dann veränderte Widerstand mit einem geringen Strom gemessen wird.

Dieses Prinzip erlaubt einen einfachen und kompakten Aufbau (Abb. 2) einer Speicherzelle aus einem kleinen Volumenelement des PC-Materials, einem Auswahltransistor und zwei Steuerleitungen [7]. In einem industriell gefertigten Bauelement wird eine große Anzahl der Zellen in einer Gitter-Struktur verschaltet. Diese bilden eine Teileinheit des Speicherbausteins. Über die Steuerleitungen kann ein bestimmter Auswahltransistor gezielt so geschaltet werden, dass die gewählte Versorgungsspannung V_a am Speicherelement anliegt. Man unterscheidet zwischen folgenden Zugriffen auf eine Zelle: Zum Auslesen wird eine kleine Versorgungsspannung V_a angelegt. Befindet sich das PC-Volumen im hochohmigen amorphen Zustand, so wird nur ein kleiner Strom fließen. Ist das Material in der gut leitenden kristallinen Phase, so fließt ein größerer Strom, welcher im Wesentlichen nur durch den Kontaktwiderstand an der Oberfläche des PC-Elements begrenzt wird. Die unterschiedlich starken Ströme können von der Auswerte-Elektronik des Bausteins festgestellt werden.

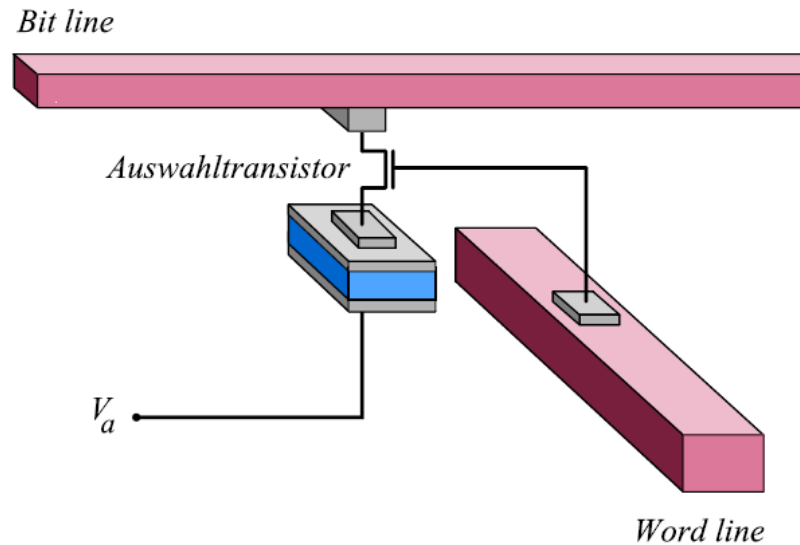


Abb. 2: Schematischer Aufbau einer PCRAM-Speicherezelle. Je nach Phasenzustand ermöglicht der unterschiedliche Widerstand des Phasenwechselmaterials die Speicherung von Daten (entnommen aus [8]).

Die minimalen Schreibzeiten, die ein solcher Speicher erreichen kann, hängen von der Kristallisationsgeschwindigkeit der verwendeten Legierung ab. Die aktuelle Forschung profitiert in diesem Punkt stark von den Erkenntnissen zur Kristallisationskinetik. Parallel dazu ist hier aber noch ein anderer wichtiger Aspekt zu beachten: Die Legierung darf nicht schneller kristallisieren als sie abgekühlt werden kann. Denn um die Probe zu amorphisieren, wird sie kurzzeitig über ihren Schmelzpunkt erhitzt, anschließend durch die Umgebung gekühlt und im glasartigen Zustand eingefroren. Wird sie aber zu langsam gekühlt, so kann sie kristallisieren. Die Kühlrate hängt stark von der Geometrie einer Speicherzelle und der thermischen Leitfähigkeit der verwendeten Materialien, aber auch wesentlich von dem Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis des zu amorphisierenden Bereiches ab. Somit wirkt sich auch hier eine Verkleinerung der Strukturgröße positiv aus. Aktuell arbeiten unterschiedliche Firmen (u.a. Intel, Samsung, ST-Microelectronics, IBM und Philips) an der kommerziellen Umsetzung dieser Technologie [8].

2.3 Stand der Forschung

Große Unterschiede der Atomanordnung bei Phasenwechsellegierungen führen einerseits zu deutlichen, leicht detektierbaren optischen und elektronischen Unterschieden im amorphen und im kristallinen Zustand, andererseits bedingen diese Unterschiede aber auch große und damit zeitaufwändige atomare Umordnungen und führen zu langen Rekristallisationszeiten. Daher sind nur solche Legierungen interessant, bei denen eine möglichst kleine strukturelle Umwandlung zu einer drastischen Änderung optischer und/oder elektronischer Eigenschaften führt. Weiterhin sollte die Temperaturabhängigkeit der Kristallisation neben schneller Transformation bei hohen Temperaturen gewährleisten, dass die Umwandlung bei tiefen Temperaturen nur sehr langsam erfolgt, um so die langfristige Datensicherheit zu gewährleisten.

Die Vielzahl der Anforderungen an die Tellurlegierungen und ihre scheinbare Widersprüchlichkeit (schnelle Umwandlung bei hohem Kontrast) erfordert, dass ein detailliertes Verständnis der Beziehung zwischen Stöchiometrie, Struktur und den physikalischen Eigenschaften erarbeitet werden muss, um die Weiterentwicklung der Phasenwechselmedien voranzubringen. Trotz des fundamentalen wissenschaftlichen Interesses und der wirtschaftlichen Bedeutung für eine effiziente Optimierung steht ein mikroskopisches Verständnis der Struktur-Eigenschaftskorrelation für unterschiedliche ternäre und quaternäre Tellurlegierungen allerdings noch aus.

Im Jahre 2004 beschrieben A. Kolobov *et al.* in einer grundlegenden Arbeit die Phasenumwandlung einer der verbreitetsten Phasenwechsellegierungen ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) mit dem Umklappen eines Regenschirmes bei starkem Wind [4]. Bisher wurde angenommen, dass sich die Atomumgebungen in der amorphen und kristallinen Phase im Wesentlichen in der langreichweitigen Ordnung unterscheiden, aber die Nahordnung sehr ähnlich sein sollte. Diese Annahme, die für praktisch alle bekannten Glasbildner zu stimmen scheint, konnte für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ widerlegt werden [4]. Für diesen Prototyp eines Phasenwechselmediums, das auch in wiederbeschreibbaren DVDs eingesetzt wird, konnten die Autoren mittels EXAFS zeigen, dass sich die Nahordnungen um die Atome im amorphen und kristallinen Zustand deutlich unterscheiden. Dieser Paradigmenwechsel in Bezug auf die Ähnlichkeit der Atomumgebungen in der amorphen und kristallinen Phase könnte prinzipiell auch erklären, warum die beiden Phasen solch unterschiedliche physikalische Eigenschaften aufweisen. Insbesondere konnten Kolobov *et al.* nachweisen, dass sich die lokale Ordnung um die Ge-Atome in beiden Phasen drastisch ändert [4]. Die lokale Ordnung um die Ge-Atome ist

überraschenderweise in der amorphen Phase höher als in der kristallinen Phase. Dieses Modell wurde jedoch in einer Reihe weiterer Arbeiten bezweifelt und andere Erklärungen wurden präsentiert. Hierauf wird in Kap. 2.4 und in Kap. 4.5.1 näher eingegangen.

Im kristallinen Zustand sind die Atome aus den idealen Atompositionen der Kochsalzstruktur verschoben, so dass eine Verzerrung eintritt. Dies konnte kürzlich mit Paarverteilungsanalyse (PDF) aus Neutronenbeugungsexperimenten belegt werden [9]. Unklar ist allerdings, warum sich solch unterschiedliche lokale Ordnungen in der amorphen und kristallinen Phase ausbilden. Ein erster wichtiger Schritt für eine Erklärung ist Wuttig *et al.* mit ab-initio-Berechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie gelungen [10]. Die Rechnungen reproduzieren die unterschiedliche Nahordnung in den beiden Zuständen und erklären, dass GeSb_2Te_4 im kristallinen Zustand eine verzerrte NaCl-Struktur aufweist und dass aufgrund der Volumen- und Energiedifferenz die Nahordnung im amorphen Zustand einer Spinellstruktur entspricht. Am Überraschendsten ist vielleicht das Ergebnis, dass sich die elektronischen Zustände von Te und Sb an der Fermikante bei der Strukturumwandlung am stärksten ändern, obwohl die Umgebung um die Ge-Atome die größte strukturelle Änderung erfährt.

Kürzlich konnten M. Wuttig und R. Dronskowski *et al.* [11] auf der Basis von Dichtefunktionaltheorieberechnungen neue geeignete Phasenwechsellegierungen identifizieren und diese Vorhersagen experimentell bestätigen. Ein Highlight dieser Arbeit ist, dass eine große Leerstellenkonzentration im Gitter der kristallinen Phase von Vorteil für die Phasenwechseleigenschaften sein kann. Mit Dichtefunktionaltheorieberechnungen wurden die Gesamtenergien für die kristallinen Phasen verschiedener Ge-Sb-Te-Legierungen ermittelt, von denen die Stabilität der jeweiligen Phase abhängt. Die Gesamtenergie ist eng mit der Kristallisationsgeschwindigkeit bei erhöhten und mäßigen Temperaturen verbunden. Je langsamer die amorphe Phase bei Raumtemperatur wieder rekristallisiert, desto länger bleiben die gespeicherten Datenbits erhalten. Eine stabilere kristalline Phase wirkt sich günstig auf die Zahl der Wiederbeschreibzyklen aus. Konkret fanden Wuttig *et al.* heraus, dass die stabilste Variante die Zusammensetzung $\text{Ge}_{1,5}\text{Sb}_2\text{Te}_4$ hat und im kristallinen Zustand zwölf Prozent Leerstellen aufweist. Zusätzlich ist bei dieser Verbindung der optische Kontrast zwischen den beiden Zuständen deutlicher ausgeprägt als bei den bekannten Verbindungen.

Für zukünftige Anwendungen als Massenspeicher müssen die Speicherdichte und die Datentransferrate von Phasenwechselmedien verbessert werden. Hierbei könnte die chemische Substitution einzelner Elemente der Phasenwechsellegierungen einen Weg ebnen, um die konkurrierenden Eigenschaften der Kristallisationsgeschwindigkeit und der Langlebigkeit hinsichtlich optischer und elektrischer Speichereigenschaften entscheidend zu

verbessern. Wang *et al.* konnten durch eine partielle Kationensubstitution in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ den Einfluss von Sn, Bi und In darlegen [12,13,14]. Bei der partiellen Substitution von Sb durch Bi oder von Ge durch Sn wurde eine Erniedrigung der Kristallisationstemperaturen im Vergleich zu unsubstituiertem $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ festgestellt. Zusätzlich lassen sich diese Verbindungen extrem schnell rekristallisieren (< 10 ns), was durch die partielle Substitution der stärkeren Sb-Te- und Ge-Te-Bindungen durch die schwächeren Bi-Te- oder Sn-Te-Bindungen erklärt werden kann. Eine In-Dotierung von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ führt zu einer Verlangsamung der Kristallisation, die durch eine Phasenseparation und eine Erhöhung der Kristallisationstemperaturen hervorgerufen wird. Das Ziel bei der chemischen Substitution einzelner Elemente ist es, „Designregeln“ für die Herstellung von Phasenwechselmedien mit gewünschten Eigenschaften aufstellen zu können.

Phasenwechsellegierungen könnten auch als Thermoelektrika von Interesse sein. Viele Thermoelektrika bestehen aus Elementen der 4. bis 6. Hauptgruppe des Periodensystems und weisen somit Ähnlichkeiten zu den Phasenwechsellegierungen auf. Die für thermoelektrische Anwendungen am häufigsten verwendeten Halbleiter sind Materialien auf der Basis von Bi_2Te_3 [15], welche sich für Anwendungen bei Raumtemperatur eignen. Für mittlere Temperaturen bis ungefähr 400°C werden IV-VI-Verbindungen (z.B. PbTe) genutzt, während SiGe-Legierungen üblicherweise bei hohen Temperaturen zum Einsatz kommen. Weiterhin korrelieren der Seebeck-Koeffizient und die elektrische Leitfähigkeit mit der Leerstellenkonzentration. Eventuell kann bei der Untersuchung verschiedener Phasenwechsellegierungen mit unterschiedlichen Leerstellenkonzentrationen eine Regel für die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Materialien aufgestellt werden.

2.4 Das System Ge-Sb-Te

Überwiegend heuristische Optimierungsversuche haben eine ganze Materialklasse von Phasenwechselmedien aus binären bis quaternären Te-Legierungen - häufig mit Elementen der 4. und 5. Hauptgruppe - identifiziert, die die gewünschten Eigenschaften aufweisen. Wie bei allen Chalkogenidlegierungen mit diesen Elementen lassen sich Te-Legierungen relativ leicht amorphisieren, verfügen aber durch die im Vergleich zu S und Se stärkere elektronische Abschirmung und damit schwächere Bindung auch über vorteilhafte, kürzere Kristallisationszeiten. Während zunächst binäre Legierungen aus Ge und Te im Mittelpunkt des Interesses standen, konzentrieren sich die Arbeiten heute auf ternäre Te-Legierungen. Bei dieser Materialklasse handelt es sich um pseudobinäre Verbindungen auf der Basis von GeTe und Sb_2Te_3 (Abb. 3). Kombiniert man diese beiden Verbindungen in einem entsprechenden Verhältnis, so erhält man pseudobinäre Phasen, die bei Bestrahlung mit kurzen Laserpulsen ohne Phasenseparation in einer metastabilen Phase kristallisieren [16]. Beispiele sind $\text{Ge}_1\text{Sb}_4\text{Te}_7$ ($\text{GeTe} + 2 \times \text{Sb}_2\text{Te}_3$), $\text{Ge}_1\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ($\text{GeTe} + \text{Sb}_2\text{Te}_3$) und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, ($2 \times \text{GeTe} + \text{Sb}_2\text{Te}_3$) [17], wobei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ auch kommerziell erfolgreich eingesetzt wird [18].

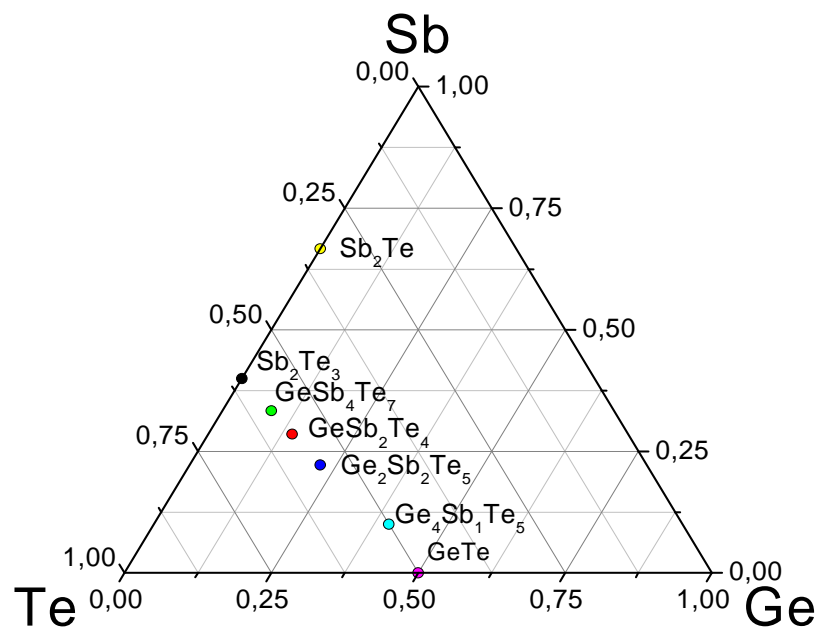


Abb. 3: Pseudobinäre Verbindungen aus GeTe und Sb_2Te_3

Die pseudobinären Verbindungen aus GeTe und Sb_2Te_3 können bei Raumtemperatur in drei verschiedenen Zuständen vorliegen. Die bei Raumtemperatur thermodynamisch stabile hexagonale Struktur wird aus kubisch dicht gepackten Lagen von Ge-, Sb- und Te-Atomen gebildet. Technologisch wichtig sind jedoch der amorphe und der metastabile kristalline Zustand. Da diese beiden Zustände bei Raumtemperatur metastabil sind, können diese mit Strom- oder Lichtpulsen reversibel ineinander überführt werden. In der Kochsalzphase besetzen die Telluratome die Chlorpositionen, während die Antimon- und Germanium-Atome das Natriumuntergitter besetzen. Aufgrund der Stöchiometrie bleiben dabei Teile der Na-Plätze unbesetzt (siehe Abb. 4).

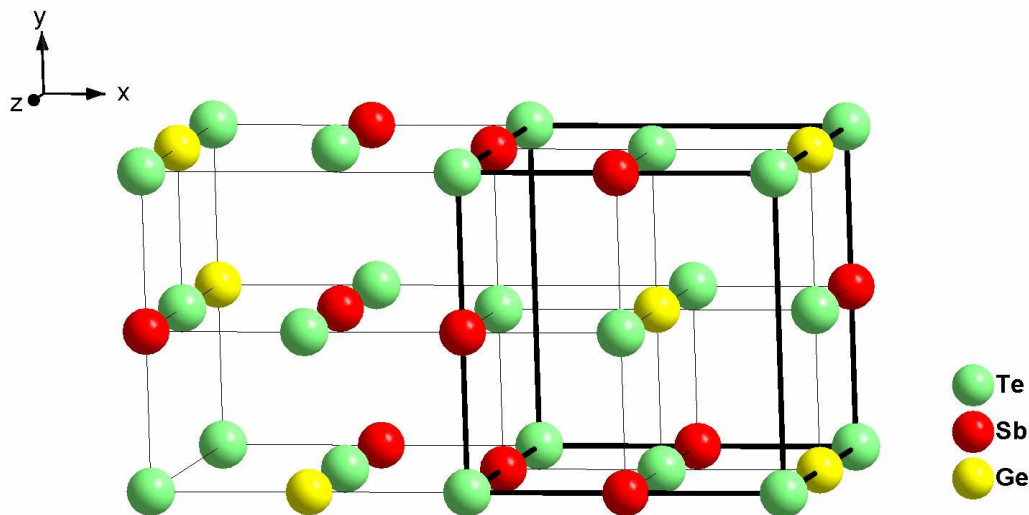


Abb. 4: Kristallstruktur der des metastabilen kristallinen Zustands von GeSb_2Te_4 nach Yamada *et al.* [19]

Die Atomumgebungen in der amorphen Phase unterscheiden sich von der in der Kochsalzstruktur nicht nur durch das Fehlen einer Fernordnung. Kolobov *et al.* haben in einer nicht unumstrittenen Publikation für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ gezeigt, dass sich entgegen dem Verhalten typischer kovalent gebundener Festkörper die Nahordnungen um die Atome in der amorphen und der kubischen Phase deutlich unterscheiden [4]. Ihren Untersuchungen zufolge befinden sich die Ge-Atome der kubischen Phase in einer oktaedrischen Umgebung von Te-Atomen, wobei das Ge-Atom geringfügig in Richtung einer Tetraederlücke verschoben ist. (siehe Abb. 55, links). Aufgrund dieser Verschiebung werden drei schwächere und drei stärkere Ge-Te-Bindungen ausgebildet (dargestellt durch unterschiedliche Liniendicke). Bei der Amorphisierung werden die schwächeren Bindungen gebrochen und das Ge-Atom wandert in die Tetraederlücken, was zu einer spinellartigen Struktur führt (siehe Abb. 55, rechts).

Weitestgehend herrscht Übereinstimmung darüber, dass die lokalen Umgebungen um die einzelnen Atome bei der Amorphisierung nicht komplett zerstört werden und dass die amorphe Phase lokal eine sehr hohe Ordnung aufweist. Mit diesen Annahmen ist ein schneller Schaltvorgang erklärbar, da nur kleine strukturelle Änderungen notwendig sind und ein kompletter Neuaufbau der Struktur, welcher viel Zeit erfordern würde, nicht erforderlich ist. Der von Kolobov *et al.* postulierte Phasenwechsel ist jedoch nicht allgemein akzeptiert. Besonders in Bezug auf die Nahordnung in der amorphen Phase ist das Modell umstritten. Auf der Basis von EXAFS-Untersuchungen werden z.B. homöopolare Ge-Ge-Bindungen [20], Ge-Sb-Bindungen [21] oder das Vorliegen beider Bindungen [22] für die amorphe Phase diskutiert und andere Koordinationszahlen für Ge, Sb und Te postuliert.

Die stöchiometrischen Ge-Sb-Te-Verbindungen der homologen Reihe bilden in der thermodynamisch stabilen, hexagonalen Phase eine Mehrschichtstruktur, in der die Zahl der Atomschichten pro Elementarzelle in einer systematischen Weise von den relativen Anteilen an GeTe und Sb_2Te_3 abhängt [23]. So betragen zum Beispiel die Zahlen der Atomschichten pro Elementarzelle für die Verbindungen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 und GeSb_4Te_7 9, 21 und 12 [24, 25]. Die Stapelfolgen werden jedoch von verschiedenen Autoren unterschiedlich angegeben (z.B. für GeSb_2Te_4 siehe [19, 24, 25], (siehe Abb. 5), für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [25, 26]).

GeSb_2Te_4 ist in der stabilen hexagonalen Phase nach Agaev *et al.* [24] aus einer Folge von drei Mal sieben Atomlagen aufgebaut (Abb. 5 (a)), wobei die Stapelfolge Ge-Te-Te-Sb-Sb-Te-Te vorliegt. Neuere Untersuchungen von Yamada *et al.* mit hochauflösender Röntgenbeugung legen jedoch eine GeSb-Te- $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{75}$ -Te-Te- $\text{Ge}_{25}\text{Sb}_{75}$ -Te-Stapelfolge nahe (Abb. 5 (b)).

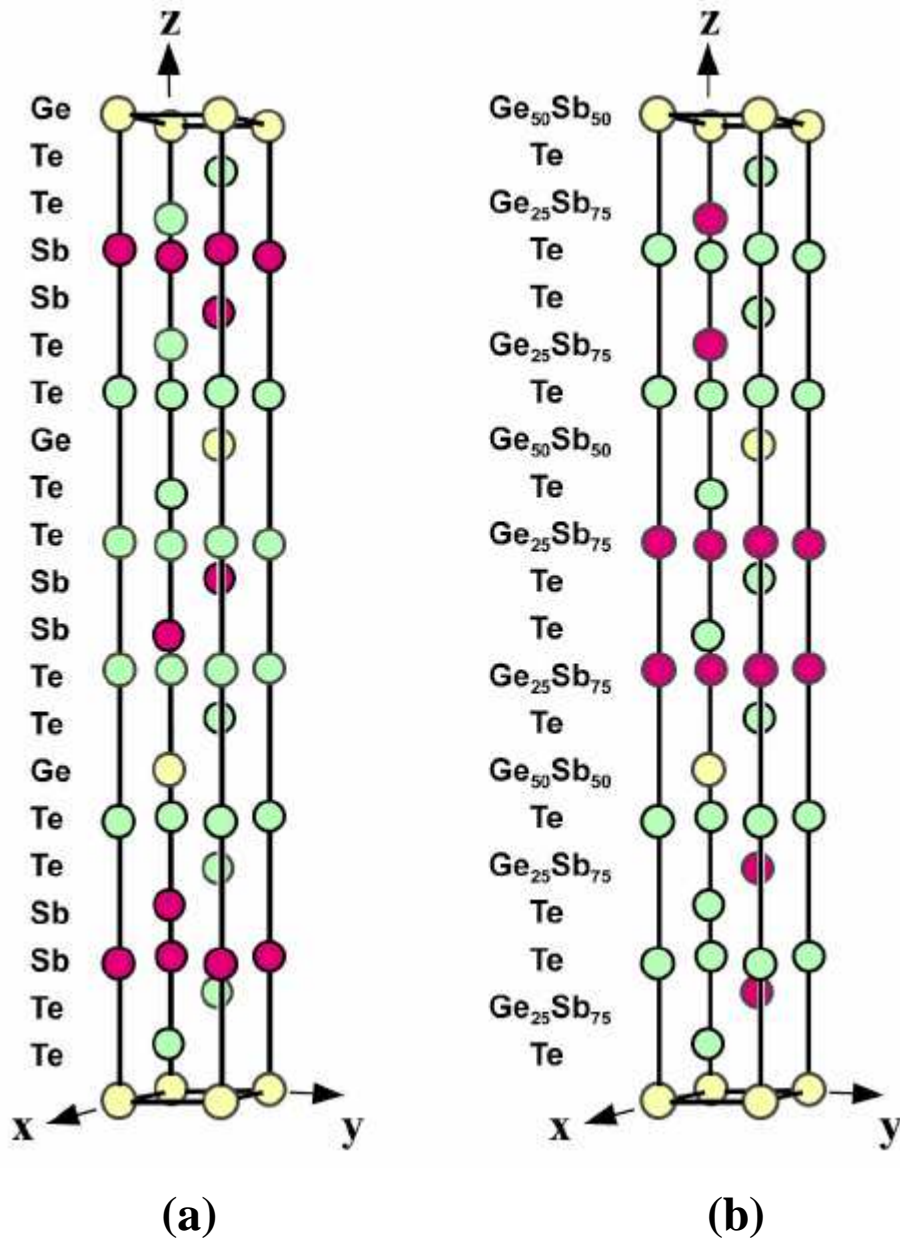


Abb. 5: Kristallstruktur der stabilen hexagonalen Phase von GeSb_2Te_4 nach Agaev et al. (a) [24] und Yamada et al. (b) [19]. (Abbildung aus [19])

2.5 Zusammenfassung der offenen Fragen

Bei der Weiterentwicklung optischer Datenspeicher wird nach Phasenwechselmaterialien gesucht, die sich sowohl durch die Langzeitstabilität im amorphen und kristallinen Zustand auszeichnen als auch ein schnelles Umschalten zwischen diesen beiden Zuständen erlauben. Da sich diese beiden Anforderungen widersprechen, muss letztlich ein Material gefunden werden, welches diese beiden entgegengesetzten Anforderungen möglichst optimal austariert. Ein relativ langlebiger Zustand erfordert starke Bindungen zwischen den Atomen, damit das Material nicht schon bei geringer Energiezufuhr zu kristallisieren beginnt, während bei schwachen Bindungen die Transformation für den Schreib- und Lösprozess in kürzerer Zeit möglich ist.

Zunächst wurden Strukturuntersuchungen sowie Experimente zu den thermoelektrischen Eigenschaften der Phasenwechsellegierungen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ durchgeführt. Alle drei Verbindungen eignen sich potentiell als Phasenwechselmaterialien, sie weisen jedoch eine unterschiedliche Leerstellenkonzentration in der metastabilen kristallinen Phase auf. Die Verbindung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ liegt nicht auf der pseudobinären Linie von GeTe und Sb_2Te_3 . Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft zu GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sowie des Fehlens von Leerstellen stellt diese Verbindung eine sinnvolle Ergänzung bei den Strukturuntersuchungen von Phasenwechsellegierungen dar und wurde daher auch eingehend analysiert.

Um den Einfluss der Leerstellen auf den Umschaltvorgang herausarbeiten zu können, wurden lokale Messmethoden, wie EXFAS- und PDF-Analysen, durchgeführt. Das Ziel dieser Untersuchungen ist, durch eine Abfrage der Umgebung der jeweiligen Atome Details über die lokalen Veränderungen der Struktur beim Phasenwechsel auf atomarer Ebene zu erhalten. Ergänzt wurden diese Analysen durch Röntgenbeugungsmessungen und hochauflösende Analysen mit Transmissionselektronenmikroskopie, um detaillierte Informationen über die kristallinen Strukturen zu gewinnen. Ein atomares Verständnis des Schreib- und Löschvorgangs von Phasenwechselmaterialien muss als unabdingbare Voraussetzung für die Verbesserung dieser optischen Datenträger angesehen werden.

Des Weiteren wurden die elektrische Leitfähigkeit, die Ladungsträgerkonzentration, die Ladungsträgerbeweglichkeit und der Seebeck-Koeffizient an den zum Phasenwechsel relevanten Strukturen analysiert. Bei Phasenwechselmaterialien ist eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit für eine Erhöhung der Speicherdichte von Vorteil. In dieser Arbeit wurde

erstmalig untersucht, ob Phasenwechsellegierungen als thermoelektrische Materialien geeignet sind. Aufgrund der ähnlichen Zusammensetzung zu den bekannten Thermoelektrika (Sb_2Te_3 , Bi_2Te_3 , GeSi) könnte sich ein neuer Anwendungsbereich dieser Verbindungsklasse erschließen.

Zusätzlich kann durch den Austausch bzw. die teilweise Substitution einzelner Elemente in den Phasenwechselverbindungen ein besseres Verständnis der Zusammenhänge zwischen Stöchiometrie, Struktur und physikalisch-chemischen Eigenschaften erarbeitet werden. Das finale Ziel ist, atomistische Regeln zur Herstellung von besonders gut geeigneten Phasenwechselmaterialien aufzustellen. Bisher wurde hauptsächlich die partielle Substitution der Kationen in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ untersucht [12, 13, 14]. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Einfluss der partiellen Substitution von Te durch Se in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und in GeSb_2Te_4 sowie die vollständige Substitution von Sb durch Bi in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ auf die strukturellen und optoelektronischen Eigenschaften hin untersucht.

3 Experimente

3.1 Schichtherstellung

Für die Untersuchung von Phasenwechselmedien müssen diese als dünne Schichten hergestellt werden. Dies geschah in einer UHV(Ultrahochvakuum)-Bedampfungsanlage nach der PVD-Methode («physical vapor deposition») und durch Magnetron-Sputtern.

3.1.1 UHV-Bedampfungsanlage

Die UHV-Bedampfungsanlage ist im Eigenbau unter Mithilfe der Institutswerkstatt des Instituts für Anorganische Chemie und des Fritz-Haber-Instituts (MPG, Berlin, AG Schlögl) aufgebaut worden. In Abb. 6 und Abb. 7 ist ein schematischer Aufbau der Anlage gezeigt.

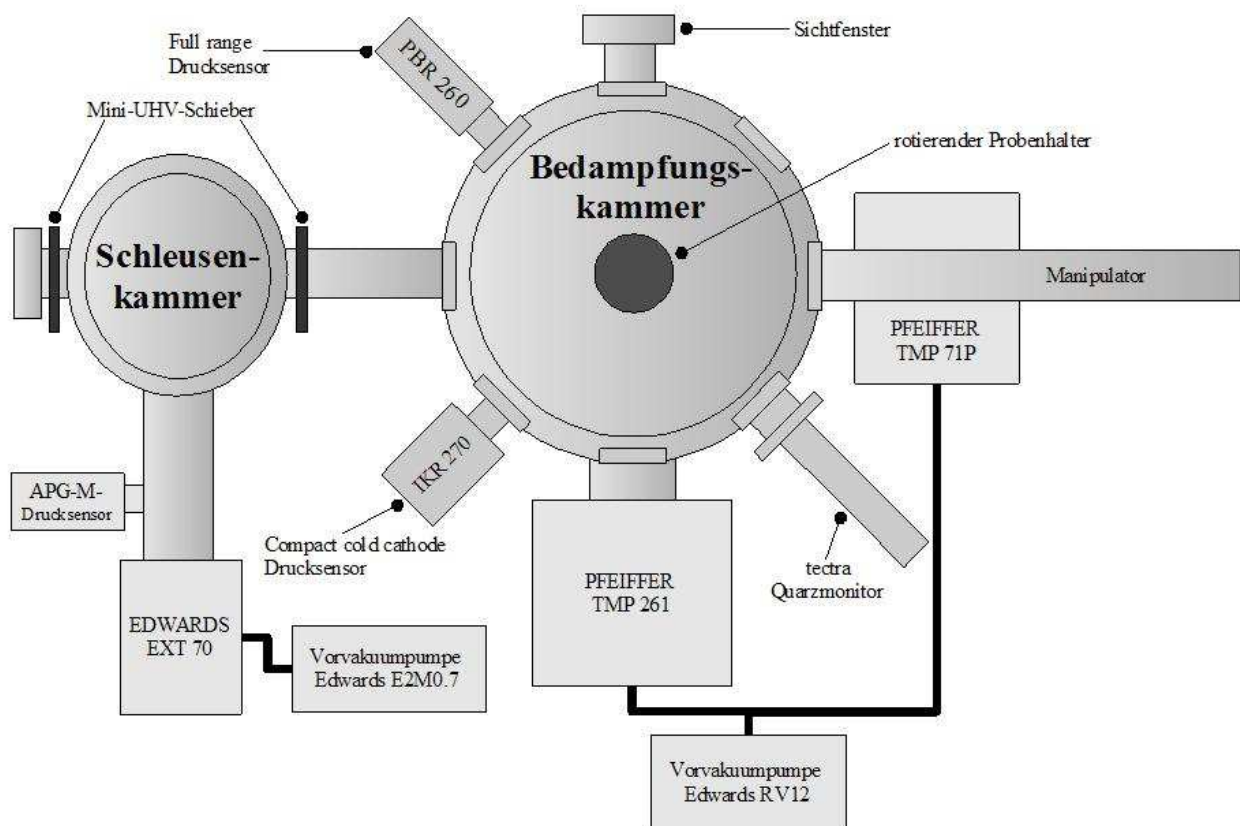


Abb. 6: Schematischer Aufbau der UHV-Bedampfungsanlage (Draufsicht)

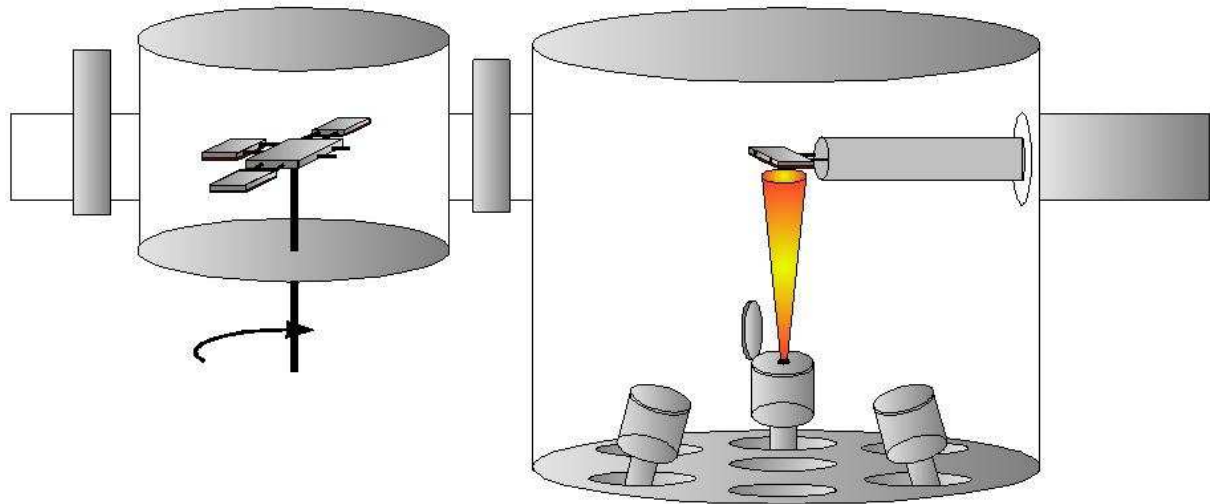


Abb. 7: Schemazeichnung der UHV Anlage als Seitenansicht (entnommen aus [27])

Das Substrat gelangt über eine Schleusenkammer, die mit vier Plätzen für Substrathalter ausgestattet ist, in die Bedampfungskammer. Somit ist eine Bedampfung mehrerer Filme ohne Belüftung des Rezipienten möglich. In der Schleusenkammer wird ein Vorvakuum von ca. 10^{-6} mbar erzeugt. Ein Magnetmanipulator dient zur Überführung der Substrathalter in die Bedampfungskammer. Hier stehen sieben Verdampferpositionen zur Verfügung, die wahlweise mit Elektronenstrahlverdampfern oder Knudsenzellen bestückt werden können. Weiterhin ist die Bedampfungskammer mit einem rotierenden Probenhalter ausgestattet, welcher eine sehr homogene Schichtherstellung sicherstellt. Ein Quarzmonitor der Firma Tectra dient zur Messung der Schichtdicke. Ein an der Quarzwaage montierter Z-Hub erlaubt sowohl die Positionierung des Messkopfes am Bedampfungsfleck zur Kalibrierung als auch eine simultane Messung während der Bedampfung an einer Position leicht neben dem Substrat.

Zur Vakuumerzeugung dienen mehrere Turbomolekularpumpen. Während der Bedampfung herrscht üblicherweise ein Druck von 10^{-8} mbar im Rezipienten.

Germanium wurde sowohl mit einem Elektronenstrahlverdampfer als auch mit einer Knudsenzelle verdampft. Bei der Verdampfung mit dem Elektronenstrahlverdampfer (Focus EFM 3) herrschte ein konstanter Ionenstrom von $1 \mu\text{A}$ am Flussmonitor und eine Spannung von 800 V zwischen Filament und Tiegel. Antimon, Bismut, Selen und Tellur wurden

ausschließlich aus Knudsenzellen (Oxford Instruments oder Eigenbau der TF, Universität Kiel) bei konstanter Temperatur abgeschieden. Als Substrate dienten 2×2 cm große Silicium (100)- oder Glaswafer, die vor dem Bedampfen gründlich gereinigt wurden. Die Reinigung erfolgte mit Watte und Spülmittel, das anschließend mit ausreichend bidest. Wasser abgespült wurde. Eine Trocknung der Substrate erfolgte mit Druckluft. Die gereinigten Wafer wurden zur Beschichtung auf Substrathalter geschraubt und in die Schleusenkammer überführt.

Zur Kalkulation der gewünschten Bedampfungsraten dient ein Rechenalgorithmus, mit dem die Abscheideraten der einzelnen Elemente der Legierung bestimmt werden können. Für eine aus drei Elementen bestehende Legierung $A_xB_yC_z$ wurde zur Berechnung der Bedampfungsrates r folgende Formel verwendet:

$$r(B) = \frac{r(A) \cdot \frac{y}{x}}{\frac{\delta(B)}{M(B)} \cdot \frac{M(A)}{\delta(A)}} \quad (3.1)$$

$$r(C) = \frac{r(A) \cdot \frac{z}{x}}{\frac{\delta(C)}{M(C)} \cdot \frac{M(A)}{\delta(A)}} \quad (3.2)$$

Hierin gibt δ die Dichte, M die molare Masse und x, y, z die stöchiometrischen Anteile der einzelnen Elemente an. Die berechneten Bedampfungsraten wurden immer auf die für ein Element festgelegte Bedampfungsrates (in diesem Fall $r(A)$) bezogen.

Vor jeder Filmabscheidung wurden die Bedampfungsraten sehr genau ermittelt und die Abscheidung wurde erst gestartet, als alle Bedampfungsraten über einen längeren Zeitraum konstant gehalten werden konnten. Die Bedampfung eines ca. 100 nm dicken Filmes dauerte ca. zwei bis drei Stunden. In dieser Zeit konnten sich zahlreiche Fehlerquellen bemerkbar machen, wie z.B. Variationen des Druckes, der Tiegelfüllhöhe oder der Schüttdichte der Materialien im Tiegel, die zu Variationen in den Bedampfungsraten führten und die Reproduzierbarkeit der Proben einschränkten.

Der Vorteil der als „Kombinatorische Materialsynthese“ (KOMA) bekannten Synthesemethode besteht in der schnellen Filmherstellung mit unterschiedlichen Zusammensetzungen. Mit KOMA können gezielt mehrere Filmproben mit einem Konzentrationsgradienten synthetisiert werden, so dass sich ein Zusammenhang zwischen der

chemischen Zusammensetzung und den physikalisch-chemischen Eigenschaften durch die sich anschließende Analyse herstellen lässt.

3.1.2 Sputteranlage

Die Sputterdeposition bezeichnet ein physikalisches Verfahren zum Aufbringen von Beschichtungen. Aus einem Materialvorrat, dem Target, werden Atome durch Gasionen herausgeschlagen, die dann auf einem Substrat als homogener Film kondensieren. Diese Methode der Abscheidung kommt sowohl bei der industriellen Produktion von optischen Datenspeichern wie CD und DVD als auch bei der großflächigen funktionellen Beschichtung von Fenstern zur Anwendung.

Abb. 8 zeigt den schematischen Aufbau einer Sputterkammer und des Sputterprozesses. Die Kammer wird zunächst evakuiert und dann mit Argon als Prozessgas befüllt. Wird nun eine elektrische Spannung zwischen dem Target und der Kammerwand angelegt, so werden die positiv geladenen Argonionen auf das Target beschleunigt. Dort werden beim Aufschlag unter anderem Sekundärelektronen frei, die aufgrund ihrer entgegengesetzten Ladung wieder vom Target wegbeschleunigt werden. Im Prozessgas werden weitere Argonatome ionisiert, so dass kaskadenartig weitere Sekundärelektronen und Argonionen entstehen. Es bildet sich ein Gas aus Ionen, Elektronen und neutralen Teilchen, das Plasma, aus. Dieses ist quasineutral, d.h. es hat im Mittel die gleiche Anzahl von positiven und negativen Ladungen. Wenn die Hochspannung und der Arbeitsdruck passend gewählt sind, kann das Plasma aufrechterhalten werden. Die ständig mit hohen Energien beschleunigten Argonionen erzeugen nicht nur Sekundärelektronen, sondern lösen aus dem Target auch Material heraus. Dieses kondensiert anschließend auf den Substraten, die oberhalb des Targets angebracht sind, und trägt zum Wachstum einer Schicht bei.

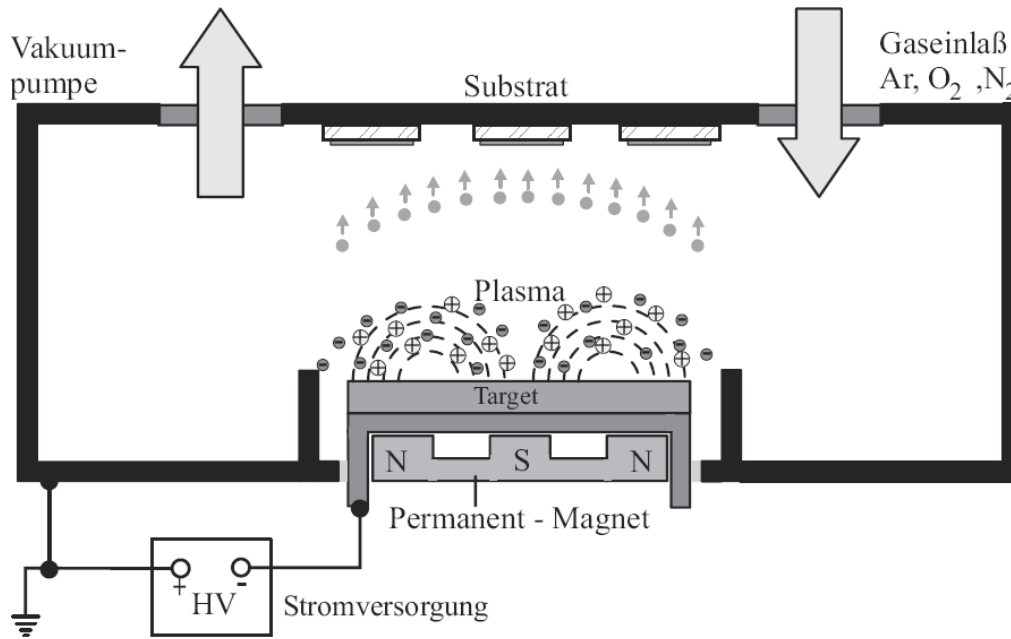


Abb. 8: *Prinzip der Sputterdeposition: Material aus dem Target wird von Ionen aus dem Plasma herausgeschlagen und kondensiert anschließend auf dem Substrat.*

Eine Weiterentwicklung des beschriebenen Sputterverfahrens ist das so genannte Magnetron-Sputtern [28]. Hier befindet sich ein Permanentmagnet unterhalb des Targets. Durch den Einfluss des Magneten bewegen sich die Elektronen auf Zykloidenbahnen oberhalb des Targets. Die größere Weglänge der Elektronen in der Sputterkammer erhöht die Anzahl der Ionisationen und somit auch die Anzahl der Argonionen oberhalb des Targets. Somit kann beim Magnetron-Sputtern bei gleicher Sputterleistung eine höhere Sputterrate und ein schnelleres Schichtwachstum als beim konventionellen Sputtern erzielt werden.

Die in dieser Arbeit verwendete Anlage LS302S der Firma Von Ardenne befindet sich im AK Wuttig an der RWTH Aachen. Diese ist mit vier Magnetrons, einer drehbaren Blende zur Abdeckung des Targets und vier Probenhaltern ausgestattet. Die Probenhalter werden beim Sputtern über die Targets rotiert. Es ergibt sich dadurch eine sehr gleichmäßige Schicht. Ein Nachteil ist jedoch, dass in einem Sputterdurchgang nur Proben mit gleicher Schichtdicke und Zusammensetzung hergestellt werden können.

Die gesamte Anlage ist computergesteuert. Die Blende, der Kammerdruck, die Kühlung des Targets und die Leistung des Plasmas können vollautomatisch geregelt werden, so dass exakt definierte Bedingungen bei der Probenherstellung garantiert sind.

3.2 Analysenmethoden

In diesem Abschnitt sollen kurz die bei der Charakterisierung der Verbindungen zum Einsatz gekommenen Untersuchungsmethoden vorgestellt werden. Des Weiteren werden teilweise die Kontroll- und Auswertprogramme, die für den Umgang mit den Messgeräten essentiell sind, erläutert. Der allgemeine theoretische Hintergrund wird nicht näher diskutiert, stattdessen werden Literaturverweise auf Fachbücher und Bedienungsanweisungen gegeben.

3.2.1 Röntgenbeugung

Röntgenbeugungsexperimente wurden am D8-Advance der Firma Bruker AXS durchgeführt. Diese Methode wurde zum Nachweis und zur Identifizierung kristalliner Anteile bzw. Produkte in dünnen Schichten eingesetzt und ist besonders gut geeignet, um in-situ temperatur- und zeitaufgelöst das Entstehen neuer Phasen bzw. den Abbau vorhandener Phasen zu verfolgen. Die Messungen wurden in einer Hochvakuumkammer (HTK) der Firma MRI (Materials Research Instruments) (Abb. 9) bei einem Druck von ca. 10^{-5} mbar durchgeführt. Dabei wurde die Temperatur in 10° C-Schritten mit einer Heizrate von $0,05 - 0,1$ °C/s erhöht.

Im Vergleich zu konventionellen Pulvermessungen sind die Reflexe bei dünnen Schichten aufgrund der geringen Probenmenge oft sehr intensitätsschwach.

Grundlagen zur Röntgenbeugung finden sich in verschiedenen Lehrbüchern [29, 30, 31].

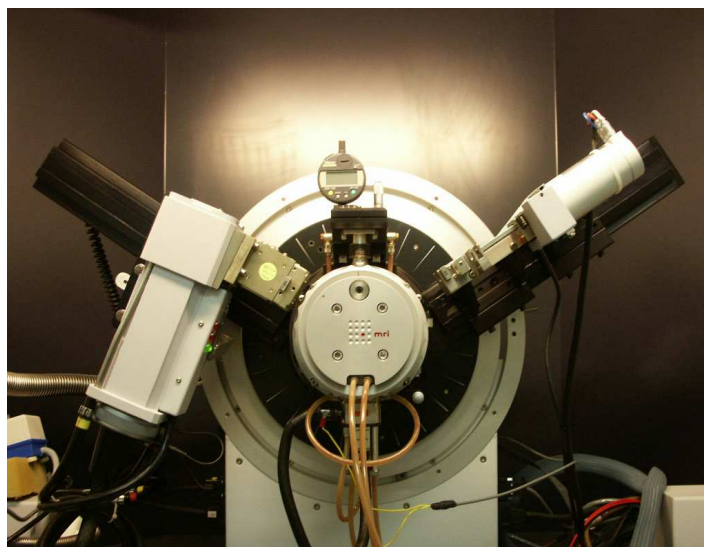


Abb. 9: D8-Advance mit Hochvakuumkammer (HTK)

3.2.1.1 Rietveld-Methode

Mit der Rietveld-Methode können Kristallstrukturen mit Röntgenpulverdaten verfeinert werden [32, 33, 34]. Das Röntgenbeugungs-Diagramm wird als mathematische Funktion des Beugungswinkels angesehen, die auch von strukturellen Parametern abhängig ist. Diese sind durch die räumliche Anordnung der Atome, also durch die Kristallstruktur, gegeben. Ausgehend von einem Anfangsmodell der Atomanordnung werden diese strukturellen und zusätzlich noch instrumentelle Parameter, optische Beugungseffekte und andere probenspezifische Charakteristika simultan verfeinert. Als Verfahren findet hierbei meist die mathematische Methode der kleinsten Fehlerquadrate Anwendung. Die Verfeinerungsschritte werden so oft wiederholt bis im Idealfall zwischen dem berechneten und dem experimentellen Röntgendiffraktogramm nur noch geringe Unterschiede bestehen.

Die Komponenten der komplexen Modellfunktion sind in Formel (3.3) aufgeführt. Diese tragen zur Intensität an einer beliebigen Position i im Pulverdiagramm bei.

$$y_{i,calc} = s \sum_{hkl} L_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \cdot \Phi \cdot (2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \cdot P_{hkl} \cdot A + y_{i,bgr}, \quad (3.3)$$

wobei s der Skalierungsfaktor, hkl die Miller'schen Indices, F_{hkl} der Strukturfaktor, Φ die Reflexprofilfunktion, A der Absorptionsfaktor und $y_{i,bgr}$ die Untergrundintensität des i -ten Messpunktes ist. L_{hkl} enthält die Lorentzpolarisation und Multiplizitätsfaktoren und P_{hkl} das Modell für die Vorzugsorientierung. Diese Größen werden in jedem Verfeinerungszyklus simultan angepasst. Tatsächlich entscheidet die Reihenfolge, in der die einzelnen Parameter freigegeben werden, sehr oft über den Erfolg einer Verfeinerung. Dementsprechend ist die Festlegung einer gültigen Regel zur Parameterfreigabe nicht möglich, denn diese ist vor allem von dem gewählten Startmodell sowie spezifischen Eigenschaften der Beugungsaufnahme (z.B. probenabhängige Halbwertsbreiten, Reflexprofilformen usw.) abhängig. Im Folgenden sind die globalen Parameter einer Verfeinerung aufgelistet und ihre typischen Startwerte bzw. Modelle in Klammern angegeben:

- Nullpunkt der Winkelskala (0)
- instrumenteller Beitrag zum Reflexprofil (aus Referenzmessung einer LaB_6 -Probe)
- Untergrundintensität (manuell bestimmt)

- probenspezifische Parameter wie Transparenz und Absorption sowie instrumentelle Größen wie die verwendete Wellenlänge oder eine eventuelle Dejustage der Probe

Für jede Phase werden folgende Parameter individuell behandelt:

- Gitterparameter
- Atomkoordinaten x_j , y_j und z_j der kristallographisch unabhängigen Atome j in der Elementarzelle
- thermische Auslenkung B_j bzw. isotroper Verschiebungsparameter
- Besetzungsfaktoren N_j der kristallographischen Lagen
- Skalierungsfaktor s
- Profilkfunktion Φ (z.B. Thomson-Cox-Hastings Profil) [35]
- Parameter der Halbwertsbreiten und ihre Abhängigkeit von 2θ (Cagliotti-Funktion, drei Parameter: U , V , W) [36]
- Richtung hkl und Ausmaß der Vorzugsorientierung und die beschreibende Funktion P_{hkl} (March-Dollase-Funktion) [37]

Die Startwerte dienen einer ersten Näherung an die beobachtete Intensitätsverteilung. Gute Startwerte sind die Voraussetzung für eine erfolgreiche Rietveld-Verfeinerung. Die Güte der Verfeinerung wird z.B. mit dem R-Bragg Wert angegeben:

$$R_{Bragg} = \frac{\sum_k |I_k('obs') - I_k('calc')|}{\sum_k I_k('obs')} \quad (3.4)$$

mit

- $I_k('obs')$: indirekt berechnete, beobachtete Intensität des Reflexes k
- $I_k('calc')$: berechnete Intensität des Reflexes k

Das Ende einer erfolgreichen Verfeinerung ist erreicht, wenn alle Parameteränderungen von Zyklus zu Zyklus insignifikant geworden sind und die Verfeinerungsergebnisse einer Plausibilitätskontrolle standhalten. Die Rietveld-Verfeinerungen in dieser Arbeit wurden mit

dem Programm FULLPROF [38] durchgeführt, welches eine graphische Kontrolle der Diffraktogramme nach jedem Verfeinerungsschritt erlaubt.

3.2.2 Röntgenreflektometrie

Grundlagen für die Röntgenreflektometrie sind die spiegelnde Reflektion und die externe Totalreflektion von Röntgen-Strahlung an der Grenzfläche zwischen Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes. Neben der Grenzfläche Luft / Medium können dabei auch innere Grenzflächen Ursache für Reflektionen sein. Durch Messung der reflektierten Strahlung können Informationen über die Beschaffenheit der Grenzflächen sowie die Dicke und Dichte der Materie zwischen zwei Grenzflächen gewonnen werden. Damit ist die Röntgenreflektometrie eine wichtige Methode für die zerstörungsfreie Charakterisierung von dünnen Schichtstrukturen [39]. Dabei wird ausgenutzt, dass elektromagnetische Wellen im Bereich der Röntgenstrahlung an Schichten mit unterschiedlichem Brechungsindex gebeugt werden. Unterhalb eines bestimmten Winkels - dem kritischen Winkel θ_c - tritt Totalreflektion auf. Oberhalb des kritischen Winkels kann der Röntgenstrahl in die Probe eindringen und wird an den Grenzflächen mit unterschiedlichem Brechungsindex reflektiert. Die Probe hat einen anderen Brechungsindex als Luft und auch als das Substrat. Durch die auftretenden Interferenzen der reflektierten Strahlung werden Informationen über den Aufbau der Probe erhalten. Dabei gibt der Abstand der Intensitätsmaxima (Abb. 10, Bereich III) Auskunft über die Schichtdicke. Je weiter diese voneinander entfernt sind, umso dünner ist der Film. Der Verlauf des Intensitätsabfalls ist von der Rauigkeit der Probe abhängig (Abb. 10, Bereich III); der kritische Winkel θ_c (Abb. 10, Bereich II) variiert mit der elektronischen Dichte der Schichten (Abb. 10, Bereich I). Je größer die Dichte ist, umso größer wird der kritische Winkel.

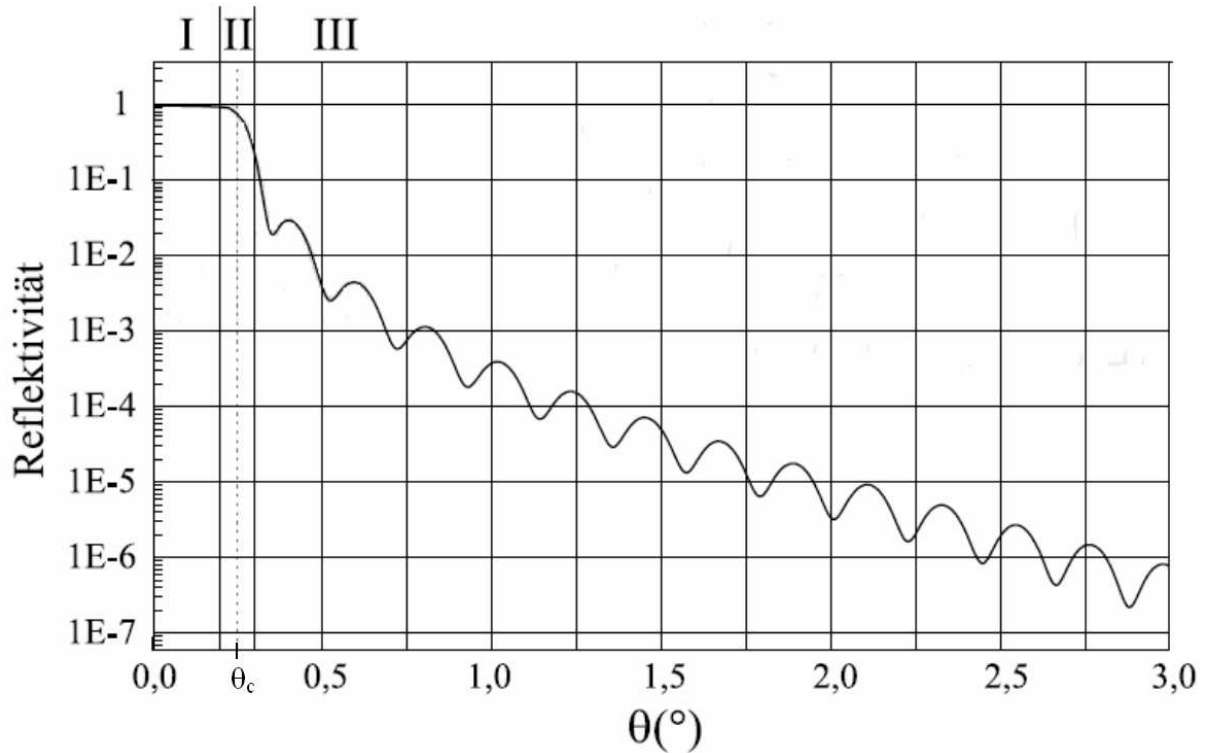


Abb. 10: Verlauf einer Reflektometrieurve (aus [40])

Die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen Reflektometrieurven wurden mit dem θ - θ -Diffraktometer D8-Advance der Firma Bruker Analytical X-Ray Systems GmbH (Bruker-AXS) gemessen, welches mit einem Göbelspiegel ausgerüstet ist. Für Reflektometriemessungen ist eine genaue Probenjustage sehr wichtig, da sie sonst leicht zu falschen Ergebnissen führen und damit wertlos sind. Daher wird ein höhenverstellbarer Probentisch benötigt, um die Oberfläche der Probe im Goniometermittelpunkt zu justieren. Zusätzlich wird eine Schneidblende einige Mikrometer über der Probe justiert, um die Intensität des Primärstrahls zu schwächen. Die Simulationen und Verfeinerungen erfolgen mit dem Programm REFSIM (Version 1.2) [41], das ebenfalls von Bruker-AXS erworben wurde.

3.2.3 Hochauflösende transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (HRTEM)

Bei den in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde ein Elektronenmikroskop CM 30ST (Fa. Philips) mit einer LaB₆-Kathode bei einer Beschleunigungsspannung von 300 kV verwendet. Das Punktauflösevermögen betrug im Scherzer Fokus ($\Delta f_{\text{Scherzer}} = -60$ nm) 1.9 Å bei einer sphärischen Aberrationskonstante von $C_s = 1.15$ mm. Die Bildaufzeichnung erfolgte mit einer Multiscan CCD-Kamera (Fa. Gatan). Für alle Untersuchungen wurde ein analytischer Doppelkipphalter (Fa. Gatan) mit einer maximalen Verkippung von $\pm 30^\circ$ verwendet.

Für die Präparation der Proben wurde ein feinmaschiges Kupfernetz verwendet, welches mit einer Kohle-Lochfolie beschichtet war. Das Kupfernetz wurde mit Leitsilber auf einem Glassubstrat befestigt und durch Magnetron-Sputtern mit einer 30 – 50 nm dicken Schicht der gewünschten Legierung bedampft. Anschließend wurde das feinmaschige Kupfernetz vorsichtig vom Substrat abgelöst und in das Elektronenmikroskop überführt. Weitere Untersuchungen wurden an Filmflittern durchgeführt. Um Textureffekte zu minimieren, wurden die Filmstücke in n-Butanol gemörsert und in Form dieser Suspension auf die Netze aufgetropft.

Die Elektronenbeugung erfüllt unterschiedliche Aufgaben: Neben der Bestimmung von Symmetrie und Struktur der untersuchten Kristalle dient sie auch der Justage definierter Zonen. Dazu werden die Kristallite – und damit der reziproke Raum – längs sog. Kikuchibänder [42] verkippt.

Die Art und der Kontrast der elektronenmikroskopischen Abbildung werden durch Einsatz und Manipulation der Objektivaperturblende (Größe, Position) und den einstellbaren Kenngrößen (Konvergenz, Durchmesser, etc.) des Elektronenstrahls beeinflusst. Für konventionelle TEM-Untersuchungen werden die Hell- und Dunkelfeldmethode eingesetzt. Bei der Hellfeldabbildung wird eine zentrierte Objektivaperturblende verwendet, deren Durchmesser so klein ist, dass nur der Nullstrahl durchgelassen wird und je nach Blendengröße die Beugungsanteile mit großen und mittleren Streuwinkeln ausgeblendet werden. Bei dieser Abbildungsmethode werden die Kristallite eines polykristallinen Materials ohne Vorzugsorientierung mit unterschiedlichen Graustufen abgebildet. Auch Gitterdefekte wie Versetzungen, Stapelfehler und Zwillinge können auf diese Weise sichtbar gemacht werden. Für die Dunkelfeldabbildung wird eine kleine Blende eingesetzt und nur ein

bestimmter Anteil gebeugter Strahlen durchgelassen. Da allerdings achsferne Strahlen stärker von Aberrationen betroffen sind, werden höhere Beugungsordnungen durch eine fest installierte Apertur ausgeblendet. Die Abbildungen entsprechen somit in keinem Fall exakt einem direkten Bild des Objektes, d.h. der Fouriertransformierten des Beugungsbildes. Das Mikroskop selbst beeinflusst maßgeblich den Kontrast. Dies unterstreicht die Kontrastübertragungstheorie, nach welcher eine komplexe Objektivlinsen-Kontrasttransferfunktion von Mikroskopparametern, wie Beschleunigungsspannung, Aberrationskonstante und Fokus, abhängt (vgl. [43]).

Simulationen von Beugungsbildern und hochaufgelösten Abbildungen beruhen auf Verfahren, die schon seit längerem etabliert sind [44, 45]. Der entscheidende Punkt aller Simulationen ist hierbei nicht die Berechnung der Abbildung oder des Beugungsbildes, sondern das Auffinden des zugrunde liegenden Strukturmodells.

In Abb. 11 ist der schematische Aufbau einer elektronenoptischen Säule dargestellt. Weitergehende Informationen über die Grundzüge der Elektronenmikroskopie werden in folgenden Lehrbüchern eingehend beschrieben [43, 46, 47].

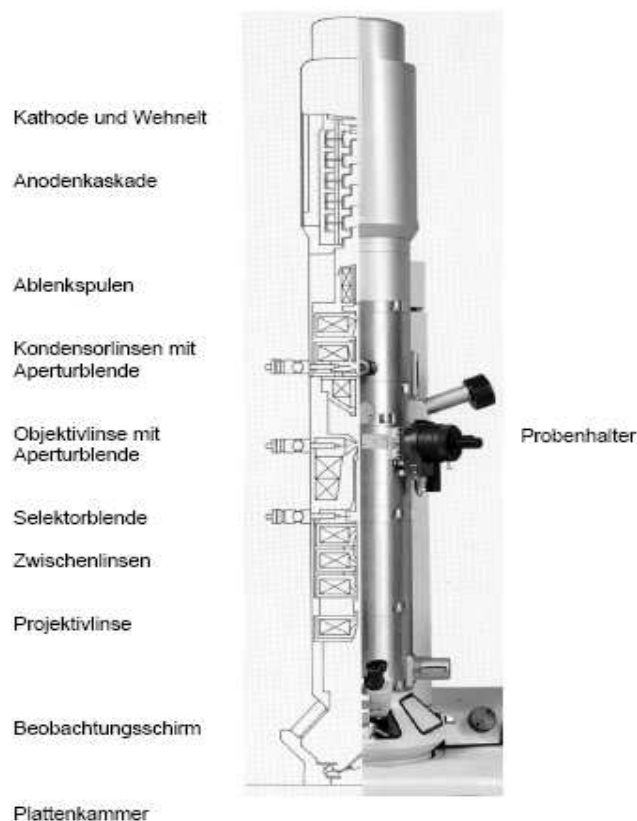


Abb. 11: Schematischer Aufbau einer elektronenoptischen Säule

Alle TEM-Untersuchungen wurden am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart von PD Dr. L. Kienle in der Abteilung von Prof. Dr. Dr. h.c. A. Simon angefertigt und ausgewertet.

3.2.4 Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS)

3.2.4.1 Erzeugung von Synchrotronstrahlung

Als Synchrotronstrahlung bezeichnet man die elektromagnetischen Wellen, die tangential zur Bewegungsrichtung von geladenen Teilchen (Elektronen oder Positronen) austreten, wenn sie durch ein Magnetfeld abgelenkt werden.

Der deutsche Physiker Heinrich Hertz entdeckte 1888, dass elektrisch geladene Teilchen beim Beschleunigen und Abbremsen Energie in Form von elektromagnetischen Wellen abgeben. Legt man eine hochfrequente elektrische Spannung an einem metallischen Leiter an, so vollziehen die Elektronen eine Bewegung, die dem Hochfrequenzfeld folgt. Die rhythmische Beschleunigung zwingt die Teilchen zum Aussenden von elektromagnetischer Strahlung (HERTZscher Dipol). Der gleiche Effekt tritt in Teilchenbeschleunigern und Speicherringen auf. Hier laufen geladene Teilchen mit nahezu Lichtgeschwindigkeit auf einer ringförmigen Bahn und werden dabei ebenfalls beschleunigt, indem sie durch Magnetfelder auf einer Kreisbahn gehalten werden. Als Ergebnis dieser Radialbeschleunigung geben Elektronen im Kreisbogen einen beträchtlichen Teil ihrer Energie ab, indem sie einen intensiven, gebündelten Lichtstrahl aussenden. Entdeckt wurde dieser Effekt 1947 vom US-amerikanischen Techniker Floyd Haber an einem Elektronenbeschleuniger der Firma General Electric. Erst viel später, Anfang der siebziger Jahre, stellte sich heraus, dass die Synchrotronstrahlung für zahlreiche Disziplinen der Wissenschaft sehr nützlich ist, da sie sich durch eine ganze Reihe besonderer Eigenschaften auszeichnet, die sie für die Untersuchung der unterschiedlichsten Proben und Materialien geradezu prädestiniert.

Synchrotronstrahlung wird von den Elektronen in einem sehr eng gebündelten Strahl in ihrer momentanen Flugbahn abgegeben, so dass sie sich tangential zur Flugbahn ausbreiten kann. Wegen der geringen Divergenz weitet sich der Strahlungskegel auch in größerer Entfernung kaum auf. So lässt sich die gewonnene Strahlung vom Speicherring gut in langen Vakuumröhren zum Experimentaufbau führen (siehe Abb. 12). Im Gegensatz zur Laserstrahlung ist Synchrotronstrahlung nicht monochromatisch, sondern besitzt ein kontinuierliches Spektrum, das vom Infraroten bis zur harten Röntgenstrahlung reicht. Mittels

Monochromatoren ist es möglich, die für ein Experiment erforderliche Strahlungswellenlänge gezielt auszuwählen.

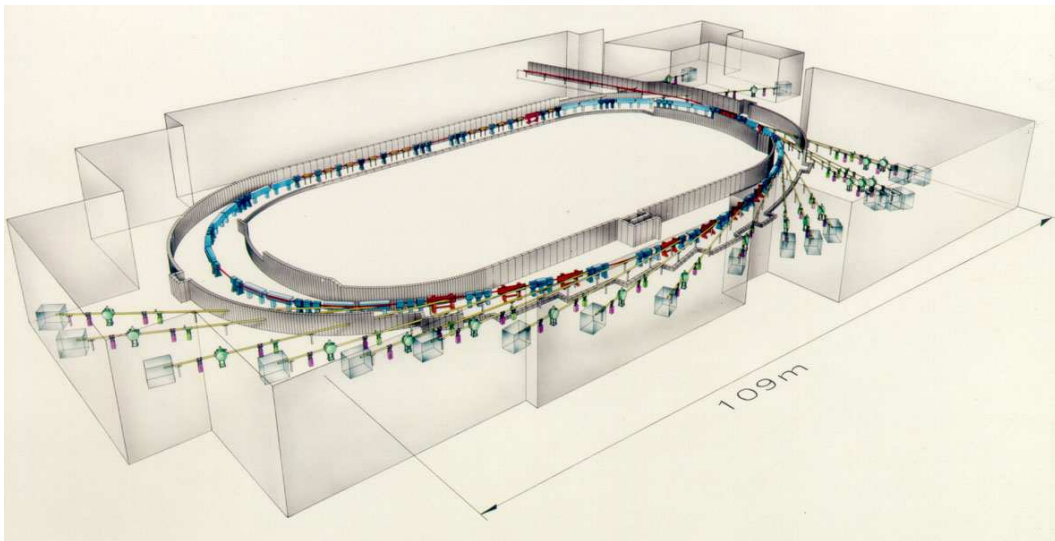


Abb. 12: Schematischer Aufbau eines Speicherringes mit mehreren Messplätzen (DORIS, HASYLAB) (entnommen aus [48])

Da die Teilchen in einem Beschleuniger nicht als gleichmäßiger Strom gespeichert sind, sondern zu Paketen gebündelt umlaufen, geben sie die eigentliche Synchrotronstrahlung gepulst in Blitzen hoher Intensität ab. So kann die zeitliche Abfolge von Prozessen bis in den sub-Nanosekunden-Bereich beobachtet werden.

Die Vorteile der Synchrotronstrahlung gegenüber der charakteristischen Röntgenstrahlung sind:

- hoher Photonenfluss (Helligkeit) → kurze Messzeiten
- kleine Divergenz → sehr kleine Bandbreite (nach Monochromatisierung)
- höhere Energie (Durchdringung) als charakteristische Röntgenstrahlung

Aufgrund dieser Eigenschaften ist die Synchrotronstrahlung das ideale Forschungswerkzeug für eine Vielzahl von Anwendungen, zum Beispiel in der Oberflächenphysik, Chemie, Molekularbiologie, Kristallographie, Medizin und Geophysik.

3.2.4.2 Theoretische Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

Im Allgemeinen nimmt die Intensität elektromagnetischer Strahlung beim Durchdringen von Materie in Abhängigkeit von der Schichtdicke d gemäß dem Lambert-Beerschen Gesetz nach Gleichung (3.5) ab:

$$I(E) = I_0(E) \cdot e^{-\mu(E)d} \quad (3.5)$$

I_0 ist die Intensität der Strahlung vor der Probe, I die Intensität des austretenden Röntgenstrahls, $\mu(E)$ der lineare Absorptionskoeffizient und d die Schichtdicke der Probe.

Im Bereich der Röntgenstrahlung setzt sich der energieabhängige lineare Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ aus den Beiträgen der Photoionisation wie auch aus inelastischer (Compton) und elastischer (Rayleigh) Streuung zusammen. Während sich die Beiträge der Streuprozesse nur langsam ändern und mit zunehmender Energie abnehmen, kommt es bei den elementspezifischen Energien der Photoionisation zu einem sprunghaften Anstieg des Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$. Hier besitzt ein einfallendes Röntgenphoton gerade soviel Energie (E_0), um ein gebundenes Elektron aus den inneren Schalen in das Kontinuum anzuregen. Bei dieser Energie, die auch als Absorptionskante bezeichnet wird, steigt $\mu(E)$ sprunghaft an und fällt danach wieder kontinuierlich ab (siehe Abb. 13).

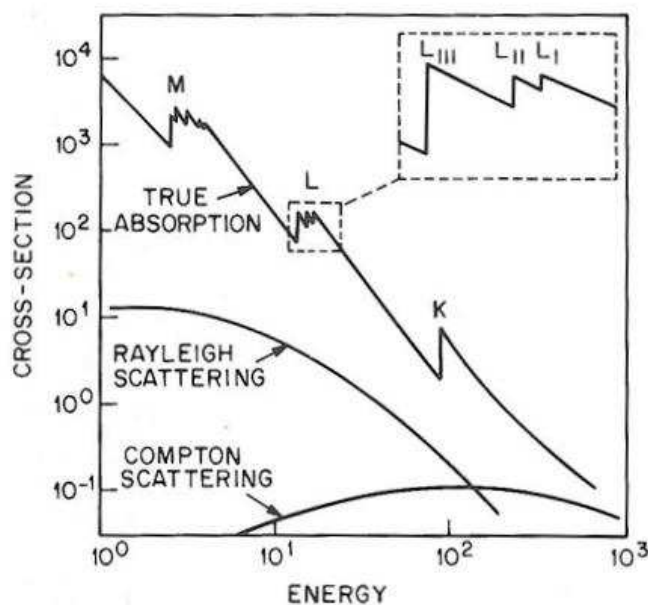


Abb. 13: Beiträge zum Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ für Röntgenstrahlung (aus [49])

Der für die Röntgenabsorption dominante Prozess ist die Photoionisation. Zusätzlich entstehen charakteristische Röntgenphotonen durch die Wechselwirkung des Röntgenstrahls mit den Elektronen des Absorberatoms (Abb. 14). Elektronen aus höheren Schalen fallen in die durch Photoionisation entstandenen Löcher in kernnahen Schalen und emittieren überschüssige Energie in Form von Fluoreszenzstrahlung unter Aussendung von Röntgenphotonen. Alternativ kann die Energiedifferenz zwischen dem Niveau des Kernlochs und dem höheren Niveau auch durch Emission eines Elektrons (Auger-Elektron) abgegeben werden. Der Fluoreszenz- und der Auger-Prozess sind konkurrierende Prozesse, wobei bei leichten Atomen der Auger-Prozess überwiegt, bei schweren der Röntgen-Prozess. Die emittierten Röntgenphotonen oder die Auger-Elektronen sind in der Lage, beim Verlassen des Absorberatoms sogenannte Sekundärelektronen durch Herausschlagen anderer Elektronen aus den äußeren Schalen des Absorberatoms zu erzeugen.

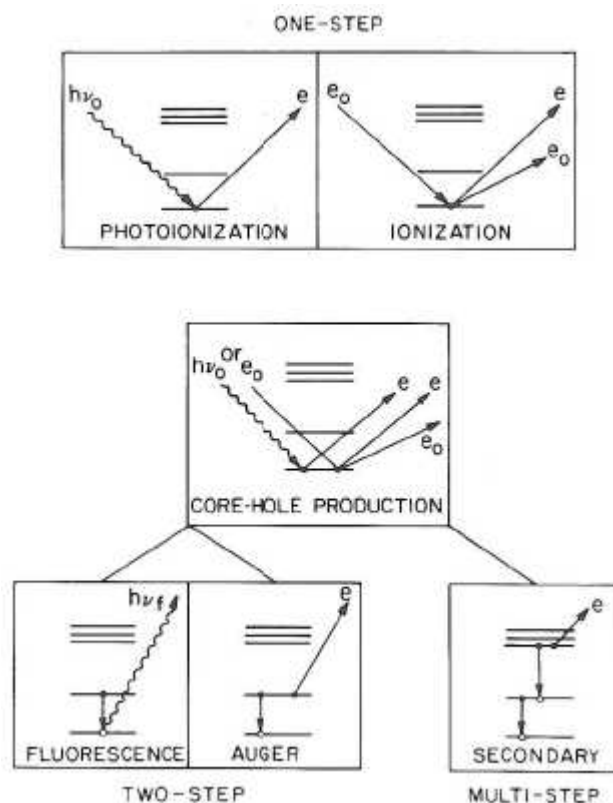


Abb. 14: Schematische Darstellung möglicher Relaxationsprozesse bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie (entnommen aus [49])

Wird der Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu(E)$ genau gemessen, so werden bis zu Energiebereichen von 1000 eV oberhalb der Kante Oszillationen detektiert, die als Modulationen des Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu(E)$ bezeichnet werden (Abb. 15, rechts). Das Auftreten der Oszillationen lässt sich folgendermaßen erklären: Durch die Absorption der

Röntgenstrahlung wird ein Photoelektron erzeugt, das als vom Absorberatom ausgehende Kugelwelle aufgefasst werden kann, die von benachbarten Atomen zurückgestreut wird (Abb. 15, links). Der Endzustand ist dann die Überlagerung der aus- und einlaufenden Welle, durch deren positive und negative Interferenzen die Oszillationen bei der Auftragung des Absorptionskoeffizienten gegen die Energie resultieren.

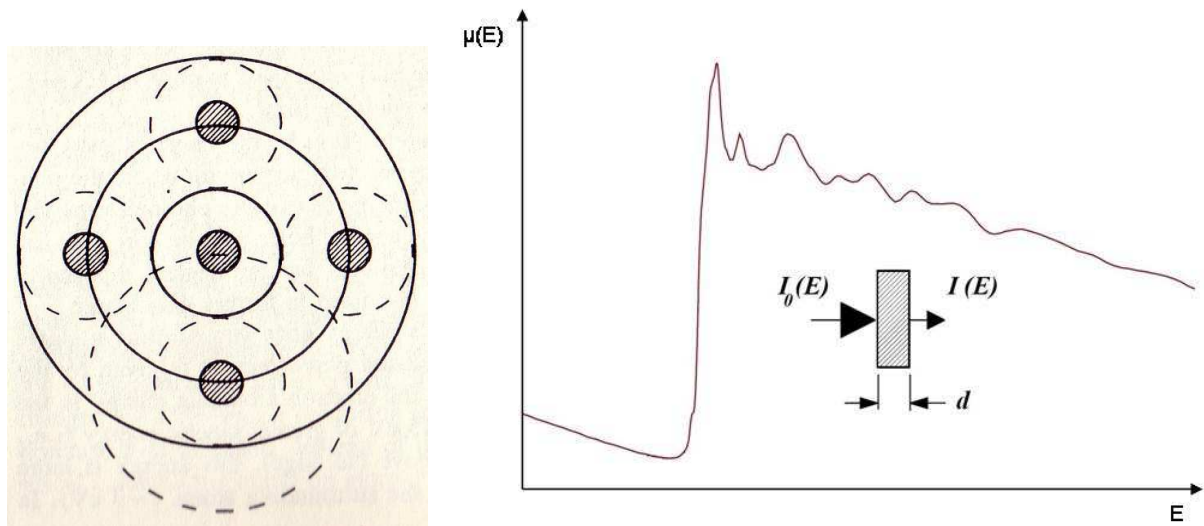


Abb. 15: Schematische Darstellung des ausgehenden Photoelektrons und der Rückstreuung an den Nachbaratomen (links) (entnommen aus[50]), Röntgenabsorptionskoeffizient $\mu(E)$ für ein Atom in der Umgebung von rückstreuenden Atomen beim Durchgang von monochromatischer Röntgenstrahlung (rechts) [51]

Die Lage der Absorptionskante ist elementspezifisch. Mit steigender Ordnungszahl verschiebt sich die Absorptionskante zu höheren Energien. Die Lage der Absorptionskante ist auch von der Oxidationszahl des Absorberatoms abhängig. Nach dem Bohr'schen Atommodell bezeichnet man die jeweiligen Absorptionskanten entsprechend der angeregten Niveaus als K-, L-, oder M-Absorptionskanten.

Ein Röntgenabsorptionsspektrum wird in einen kantennahen XANES-Bereich (X-ray Absorption Near Edge Structure), der sich bis etwa 50 eV oberhalb der Kante erstreckt, und einen kantenfernen Bereich von 300 bis 1000 eV oberhalb der Absorptionskante unterteilt, der als EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) bezeichnet wird.

Im XANES-Bereich werden Photoelektronen in energetisch höhere, gebundene Zustände und in das Kontinuum angeregt. Im Nahkantenbereich können scharfe Maxima und Vorpeaks

vorhanden sein, welche von Mehrfachstreuprozessen bzw. Übergängen in leere Zustände hervorgerufen werden. Aus der Struktur des XANES-Bereichs und dem Vergleich mit Referenzsubstanzen können Informationen über die Valenz und die lokale Koordinationsgeometrie gewonnen werden.

Im Gegensatz zu den relativ intensiven Peaks im XANES-Bereich sind die Oszillationen im EXAFS-Bereich deutlich schwächer und langwelliger. Sie erstrecken sich meist bis zu 1000 eV oberhalb der Kante und werden vorwiegend durch Einfachstreuprozesse hervorgerufen. Die kinetische Energie der angeregten Elektronen ist hier so groß, dass die Rückstreuung am Nachbaratom hauptsächlich in Vor- oder Rückwärtsrichtung stattfindet. In den siebziger Jahren formulierten D. E. Sayers, E. A. Stern und F. W. Lytle [52, 53] eine bis heute allgemein akzeptierte Theorie, deren Grundzüge im Folgenden kurz skizziert seien.

Das bei der Photoionisation herausgeschlagene Elektron kann quantenmechanisch als eine Kugelwelle betrachtet werden. Dessen Wellenlänge λ lässt sich mit Hilfe des Impulses p und des Planck'schen Wirkungsquantums h durch die de Broglie-Beziehung nach Gleichung (3.6) berechnen:

$$\lambda = \frac{h}{p} \quad (3.6)$$

Der Impuls p für ein freies Elektron der Masse m_e mit der Energie $h \cdot \nu$ kann durch die Gleichung (3.7) bestimmt werden:

$$\frac{p^2}{2m_e} = h\nu - E_0 \quad (3.7)$$

E_0 entspricht hierbei dem Absolutwert der Bindungsenergie eines kernnahen Elektrons.

Aus den Oszillationen des Absorptionskoeffizienten μ werden Informationen über die Nahordnung um das Absorberatom erhalten, wie beispielsweise über den Abstand r und die Anzahl der benachbarten Atome N ; aber auch die Art der Rückstreuer und deren Koordinationsgeometrie wirken sich auf das Spektrum aus. Um diese Informationen aus dem Röntgenabsorptionsspektrum zu extrahieren, muss der unmodulierte Untergrund $\mu_0(E)$ vom

experimentellen Spektrum abgezogen werden, wobei $\mu_0(E)$ dem Röntgenabsorptionskoeffizienten für ein isoliertes Atom entspricht. Die EXAFS-Funktion $\chi(E)$ wird über folgende Gleichung erhalten:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (3.8)$$

Anschließend wird die erhaltene Funktion $\chi(E)$ in die Funktion $\chi(k)$ umgeformt, wobei k die Wellenzahl des Photoelektrons in \AA^{-1} ist. Diese ergibt sich aus der Energie des einfallenden Röntgenphotons und der Lage der Absorptionskante E_0 .

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0)} \quad (3.9)$$

Die daraus resultierende EXAFS-Funktion $\chi(k)$ für Einzelstreuung ist mit den charakteristischen Größen über die Nahordnung verknüpft:

$$\chi(k) = \sum_j^n \underbrace{N_j \cdot S_0^2 \cdot F_j(k)}_{\text{Rückstreu-}} \cdot \underbrace{\exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda}\right)}_{\text{Dämpfung}} \cdot \underbrace{\exp(-2k^2 \sigma_j^2)}_{\text{thermische und statistische Unordnung}} \cdot \underbrace{\frac{\sin(2kr_j + \phi_{ij}(k))}{kr_j^2}}_{\text{Oszillation}} \quad (3.10)$$

Die Koordinationszahl N_j gibt die Anzahl der Nachbaratome in der j -ten Schale im Abstand r_j vom Absorberatom an. $F_j(k)$ ist die Rückstreuamplitude, S_0 der amplitudenreduzierende Faktor, $\phi_{ij}(k)$ beschreibt die Phasenverschiebung, λ die mittlere freie Weglänge des Photoelektrons und σ_j^2 die statistische Unordnung. σ_j^2 wird häufig als Debye-Waller-Faktor bezeichnet, sollte aber nicht mit dem Debye-Waller-Faktor aus der Röntgenbeugung gleich gesetzt werden. Er berücksichtigt die durch statische und thermische Bewegungen verursachte „Unordnung“.

Die EXAFS-Funktion im k -Raum enthält zwar die gesamte Information, ist aber nicht anschaulich zu interpretieren. Mit einer Fourier-Transformation der EXAFS-Funktion (Gleichung (3.10)) kann das EXAFS-Spektrum in die Frequenzanteile der einzelnen

Koordinationschalen zerlegt werden. Es ergibt sich somit eine radiale Verteilungsfunktion $F(r)$, die damit die Verteilung der Rückstreuatome anzeigt:

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) \cdot k^n \omega(k) \exp(i2kr) dk \quad (3.11)$$

Unter anderem können innerhalb der Integrationsgrenzen k_{\min} und k_{\max} auch nicht reelle Signale in der Transformation in Erscheinung treten, die sich durch eine Wichtungsfunktion $\omega(k)$ dämpfen lassen. Für das Abklingen der EXAFS-Funktion $\chi(k)$ in Gleichung (3.10) sind die Rückstreuamplitude $F_j(k)$ und der Faktor $\exp(-2k^2\sigma_j^2)$ mit zunehmenden k -Wert verantwortlich. Die EXAFS-Funktion wird mit dem Faktor k^n für $n = 1 - 3$ multipliziert, um die Beiträge schwerer und leichter Rückstreuatome zu gewichten und eine gleichmäßige Verteilung der im EXAFS-Bereich auftretenden Oszillationen über den gesamten k -Bereich zu gewährleisten. Für Rückstreuer mit einer Ordnungszahl $Z > 57$ wählt man $n = 1$, $n = 2$ für Elemente mit $36 < Z < 57$ und $n = 3$ für $Z < 36$ [54].

Interatomare Abstände können mit einer Genauigkeit von bis zu 0.02 \AA und Koordinationszahlen typischerweise mit einem Fehler von $10 - 30 \%$ bestimmt werden. Schwierigkeiten bereitet die Unterscheidung von Elementen, die im Periodensystem dicht aufeinander folgen, da die Rückstreuamplituden nahezu identisch sind. Für diesen Fall müssen Modelle in die Berechnung mit einbezogen werden.

3.2.4.3 EXAFS-Messungen in Transmission

Die EXAFS-Messungen wurden im HASYLAB am DESY an Messplatz C in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Dieser Messplatz ist für EXAFS-Untersuchungen in einem Energiebereich von 2.4 bis 43.4 keV ausgelegt. Höhere harmonische der für die Messung genutzten fundamentalen Wellenlängen werden durch Verstimmen des zweiten Monochromatorkristalls gegenüber dem ersten Kristall unterdrückt. Der Strahlquerschnitt betrug 2.8 mm horizontal und 0.9 mm vertikal. Der Photonenfluss beträgt an der Probe $10^9 \text{ Photonen/mm}^2$ bei einer Energie von 9 keV .

Als Detektoren für Transmissionsmessungen stehen drei Ionisationskammern zur Verfügung, für Fluoreszenz-Messungen gibt es unterschiedliche Fluoreszenz-Detektoren. Mit unterschiedlichen Kryostaten können die Proben von Raumtemperatur auf minimal 4 K abgekühlt

werden. Zusätzlich existiert ein automatisierter Probenwechsler, der es erlaubt bis zu sechs Proben in einer Sequenz zu vermessen. Ein schematischer Aufbau ist in Abb. 16 dargestellt. In Abb. 17 ist ein Foto des Messplatzes C gezeigt.

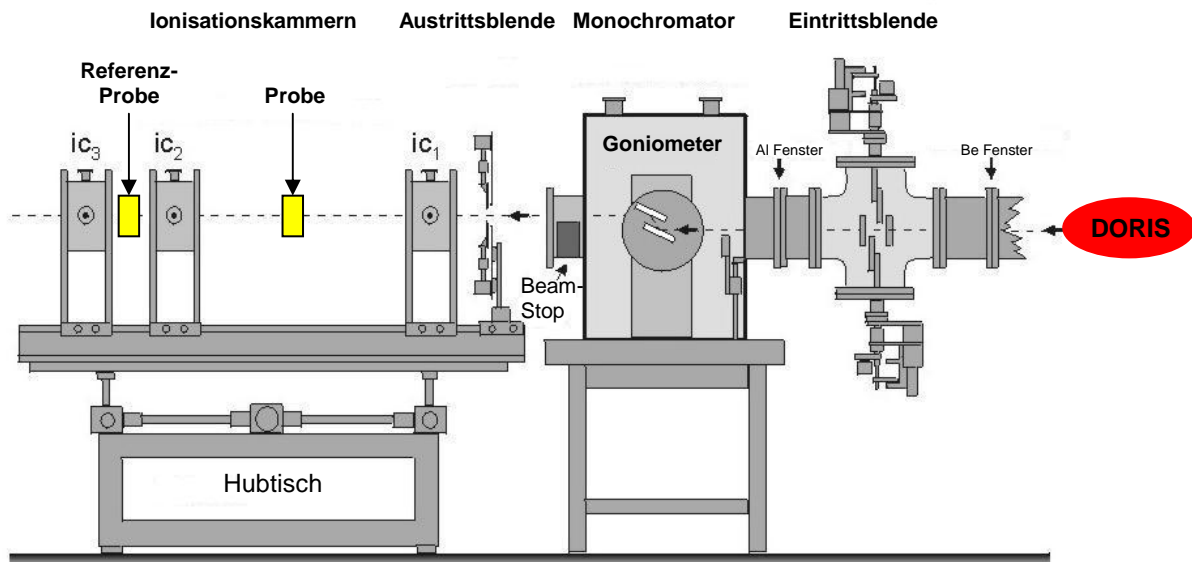


Abb. 16: Schematischer Aufbau des Messplatzes C im HASYLAB am DESY

Die Synchrotronstrahlung tritt durch ein Beryllium-Fenster in die Messapparatur ein, die Strahlbreite wird durch die Eintrittsblende (*entrance slit*) begrenzt. Anschließend wird der Strahl durch einen Doppelkristall-Monochromator monochromatisiert. Die Austrittsblende definiert die Strahlbreite und reduziert die Streustrahlung.

Das Füllgas und der Gasdruck in den Ionisationskammern wird über das Programm *XAFSmass* [55] je nach Lage der Absorptionskante berechnet und den jeweiligen Energiebereichen angepasst. Die erste Ionisationskammer misst die Intensität I_0 des einfallenden Strahls, die zweite bestimmt die Intensität I nach Durchtritt durch die Probe, über die dritte Kammer wird parallel zur Messung eine Referenz-Probe mitgemessen.

Der Messplatz wird von einem Messrechner gesteuert. Als Steuersoftware dient das Programm *online* [56].



Abb. 17: Messplatz C mit He-Kühlung im HASYLAB am DESY [57]

3.2.4.4 Probenpräparation

Die Proben wurden durch Magnetron-Sputtern (siehe Kap. 3.1.2) hergestellt. Hierzu wurde vor dem Sputtern ein Siliciumwafer als Substrat durch Spin-coating mit einer hauchdünnen PMMA-Schicht (Polymethylmethacrylat) versehen. Im Anschluss wurde das Substrat mit einer ca. 1 μm dicken Schicht einer Phasenwechsellegierung besputtert. Da PMMA in Aceton löslich ist, wurde die besputterte Legierung mit Aceton vom Substrat gelöst. Anschließend wurden die erhaltenen Filmfitter getrocknet und gemörsert, um ein möglichst homogenes Pulver zu erhalten. Mit diesem Pulver wurde zusammen mit Cellulose eine Tablette von 13 mm Durchmesser für EXAFS-Messungen in Transmission gepresst.

Aufgrund des unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten verschiedener Elemente wurden die Probenmengen in den Tabletten so gewählt, dass ein möglichst gutes Verhältnis zwischen dem Signal und dem Untergrund an der jeweiligen Absorptionskante erhalten wird. Die Absorptionskanten von Te und Sb liegen in einem engen Energiebereich, die beiden Elemente absorbieren die Strahlung ähnlich stark. Aus diesem Grund können die Messungen mit derselben Tablette durchgeführt werden. Für die Messung an der Ge-Kante musste eine weitere Tablette mit einem geringeren Probenanteil hergestellt werden. Die genaue Probenmenge wurde mit dem Programm *XAFSmass* [55] berechnet.

3.2.4.5 Analyse der Messdaten

Für die Datenreduktion und Datenanalyse wurden die Programme ATHENA und ARTEMIS [58] verwendet. Die für die Analyse benötigten theoretischen Phasenverschiebungen und Rückstreuamplituden wurden mit FEFF 6.0 [59] berechnet.

Die Analyse der Messdaten kann grob in zwei Abschnitte eingeteilt werden. Im ersten Schritt wird aus den Messdaten eine radiale Verteilungsfunktion ermittelt, während im zweiten Teil ein theoretisches Modell an die experimentellen Daten angepasst wird.

Bestimmung der radialen Verteilungsfunktion:

Bevor die Anpassung an ein theoretisches Modell beginnen kann, müssen die Messdaten in eine radiale Abstandsverteilung um das Absorberatom umgewandelt werden. Dies geschieht in sechs Schritten:

1. E_0 bestimmen

Der erste Schritt bei der Auswertung von EXAFS-Spektren ist die Kalibrierung der Energieskala. Die bei der Aufnahme der Spektren erhaltenen Energiewerte sind meistens um einen geringen Betrag gegenüber den „wahren“ Energiewerten als Folge der Monochromatisierung der Strahlung durch Doppelkristall-Monochromatoren verschoben. Durch Messung einer Referenz-Metallfolie mit genau bekannter Kantenlage kann die Energie jedoch kalibriert werden. Anhand der Lage des ersten Wendepunktes der Absorptionskante des Metalls wird das gemessene Spektrum kalibriert.

2. Normierung

Aufgrund verschiedener experimenteller Faktoren wie Probendicke, Gehalt an Absorberatomen und Probenmatrix ist der Kantenhub gemessener Spektren unvermeidlich variabel. Um jedoch Spektren verschiedener Proben miteinander vergleichen zu können, muss der Kantenhub auf 1 normiert werden. Durch Anpassung von Polynomfunktionen niedrigen Grades in Bereichen vor und hinter der Absorptionskante und Extrapolation beider Funktionen bis zu ihrem Zusammentreffen an der Absorptionskante erfolgt die Festlegung des Kantensprungs auf 1.

3. Untergrundkorrektur

Vom Absorptionsspektrum wird der Untergrund abgezogen, um $\chi(E)$ zu bestimmen. Ein hierfür häufig eingesetztes Programm ist AUTOBK [60].

4. Konvertierung in den k-Raum

Zur Auswertung der EXAFS-Oszillationen muss eine Konvertierung des Spektrums hinter der Absorptionskante aus dem Energie- in den k-Raum gemäß Gleichung (3.10) durchgeführt werden. Hierbei wurde das erste Maximum der 1. Ableitung der untergrundkorrigierten Absorption an der Absorptionskante als Wert für die Ionisationsenergie E_0 gewählt.

5. Gewichtung

Um den Datenpunkten im Bereich größerer k -Werte stärkeres Gewicht zu verleihen und die Dämpfung der EXAFS-Amplitude bei hohen k -Werten auszugleichen, wird $\chi(k)$ mit k^n multipliziert. Üblicherweise wird k mit $n = 1, 2$ oder 3 gewichtet, wobei eine optimale Gewichtung bei einer gleichmäßigen Amplitude von $\chi(k)$ über den gesamten k -Bereich erreicht ist.

6. Fourier-Transformation

Der letzte Schritt bei der Datenaufbereitung ist die Fourier-Transformation des EXAFS-Signals $\chi(k)$ in den Ortsraum, um eine radiale Abstandsverteilung zu erhalten. Die Fouriertransformierte beschreibt eine phasen- und amplitudenmodulierte Verteilungsfunktion um das absorbierende Teilchen. Die Peakpositionen geben dabei die mittleren Abstände r_j verschiedener Koordinationsschalen an. Allerdings muss deren Lage noch um eine Phasenverschiebung korrigiert werden, um die tatsächlichen Abstände zu den Nachbaratomen zu erhalten. Die Werte für die Phasenverschiebung liegen gewöhnlich in der Größenordnung von 0.2 bis 0.5 \AA . Weiterhin werden Fensterfunktionen mit in die Transformation einbezogen, um Abbrucheffekte zu minimieren, die aufgrund des begrenzten Datenbereichs zu systematisch angeordneten Seitenmaxima der Abstandspeaks führen würden. Zusätzliche Peaks bei $r < 1 \text{ \AA}$ sind physikalisch nicht sinnvoll und können durch die Funktion Rbkg in ATHENA entfernt werden.

Nachdem im ersten Teil eine radiale Abstandsverteilung um das Absorberatom ermittelt wurde, wird im zweiten Teil versucht ein Modell des zu untersuchenden Materials zu erstellen. Dafür wird das Programm ARTEMIS eingesetzt, welches die Unterprogramme ATOMS [61] und IFEFFIT [62] enthält. ATOMS berechnet aus kristallographischen Angaben, wie Raumgruppe, Gitterkonstante und Atompositionen in der Einheitszelle, die Atompositionen für einen Cluster mit gegebenem Radius um ein bestimmtes Absorberatom. Das Programm FEFF berechnet mit diesen Informationen die möglichen Streupfade, d.h. für jeden der möglichen Einfach- und Mehrfachstreupfade bis zu einer vorgegebenen Maximallänge der Streuwege die Phasen- und Amplitudenfunktionen.

Das Prinzip der Simulation besteht darin, eine Übereinstimmung des theoretisch berechneten Spektrums mit dem gemessenen Spektrum zu erhalten. Dieses erfolgt durch eine möglichst sinnvolle Verfeinerung einzelner Parameter, die jedoch von der jeweiligen Fragestellung abhängt. In Tabelle 3.1 sind alle Parameter aufgelistet, die zur Simulation in ARTEMIS eingesetzt werden können:

Parameter	Beschreibung
N	Koordinationszahl
S_0^2	amplitudenreduzierender Faktor
E_0	Differenz zur Energiereferenz
ΔR	Differenz des interatomaren Abstands
σ^2	Debye-Waller Faktor (beschreibt statische und thermische Unordnung)

Tabelle 3.1: Simulationsparameter in ARTEMIS

Die anzupassenden Parameter werden sukzessive optimiert, so dass zwischen dem Modell und den Messdaten eine möglichst geringe Abweichung auftritt. Meist wird die Methode der kleinsten Abweichungsquadrate angewandt. Mit ARTEMIS wird ein weiterer Qualitätsfaktor durch Skalierung der mittleren quadratischen Abweichung auf die Amplitude der Messung berechnet. Dieser R-Faktor nimmt bei einer unzureichenden Anpassung Werte größer als 0.02 an.

Für eine erfolgreiche Simulation müssen Vorkenntnisse über die Proben in Form von sinnvollen Startwerten, ggf. Verknüpfungen verschiedener Parameter und Einschränkungen eingebracht werden. Zudem ist bei der Datenauswertung auf jeden Fall eine exakte Kontrolle der Ergebnisse auf Plausibilität notwendig.

3.2.5 Paarverteilungsfunktions- (PDF-)Analyse

Die Paarverteilungsfunktion (PDF) ist eine Art Fingerabdruck eines Festkörpers. Sie gibt - von einem beliebigen Atom aus gemessen - die lokale atomare Dichte in Abhängigkeit vom Abstand dieses Atoms an. Maxima in der PDF repräsentieren somit bevorzugte Atom(paar)abstände (siehe Abb. 18).

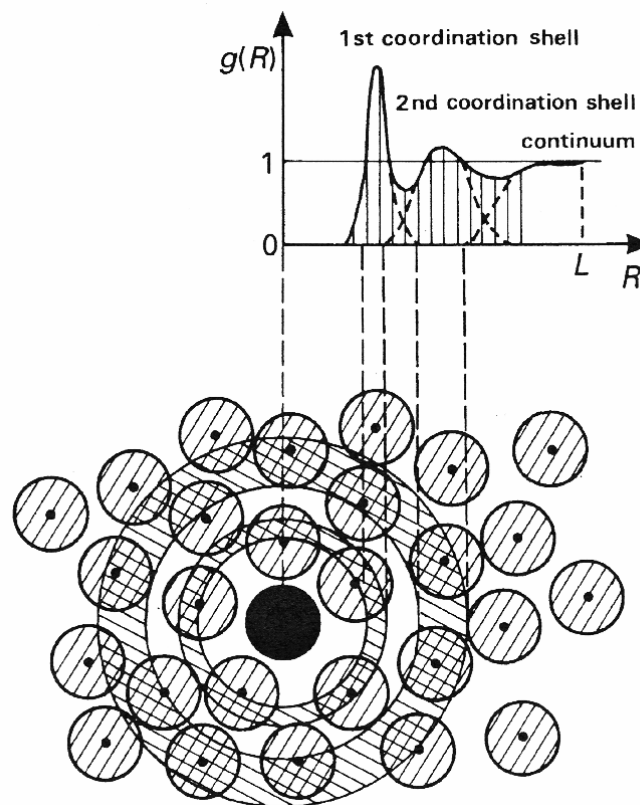


Abb. 18: Schematische Darstellung der Paarverteilungsfunktion (PDF). Maxima der PDF entsprechen daher bevorzugten Abständen von Atompaaren. Minima weisen ungünstige Abstände aus, die von den Atomen selten eingenommen werden.

Zur Bestimmung der Paarverteilungsfunktion sind Röntgendiffraktogramme am HASYLAB an der Hochenergie-Beamline BW5 aufgenommen worden. Die Messungen erfolgten mit monochromatischer Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge von 118 keV ($\lambda = 0.10436 \text{ \AA}$). Messungen bei hohen Energien gestatten eine besonders hohe Auflösung im reziproken Raum, so wie es bei amorphen Materialien gewünscht ist. Zudem sind einige der an den Messdaten durchzuführenden Korrekturen gering bis vernachlässigbar, da zum Beispiel Absorptionseffekte im Vergleich zu konventionellen Messungen bei 40 keV unbedeutend

sind. Aufgrund des kleinen maximalen Beugungswinkels sind auch Polarisierungseffekte nahezu vernachlässigbar [63].

Alle Beugungsexperimente wurden in Debye-Scherrer-Geometrie bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Proben wurden jeweils für 60 Sekunden mit einem gut kollimierten Strahlenbündel mit einem Querschnitt von 1 mm^2 durchstrahlt. Als Detektor diente ein MAR345 Imaging Plate Detektor, der exakt senkrecht zum Röntgenstrahl orientiert war (siehe Abb. 19). Eine asymmetrische Messanordnung des Detektors zur Analyse der amorphen Proben erlaubt einen großen Q-Bereich bis ca. 17 \AA^{-1} abzudecken. Der Abstand zwischen dem 2D-Detektor und der amorphen Probe betrug 51 cm. Ein LaB_6 -Standard wurde für die Kalibrierung und die Einstellung des exakten Neigungswinkels zwischen dem Imaging Plate Detektor und dem Röntgenstrahl verwendet. Die getemperten Proben wurden in der symmetrischen Messanordnung analysiert, wobei der Abstand zwischen Probe und Detektor 111 cm betrug ($Q_{\text{max}} = 9.2 \text{ \AA}^{-1}$).

Von jeder Probe wurden fünf unabhängige Messungen durchgeführt, die im Anschluss in ein gemitteltes Spektrum überführt wurden, um eine bessere Zählstatistik zu erhalten. Von den Röntgendiffraktogrammen wurde zunächst die Untergrundintensität abgezogen und dann eine Transformation in den Q-Raum mit der Software FIT2D [64] durchgeführt.

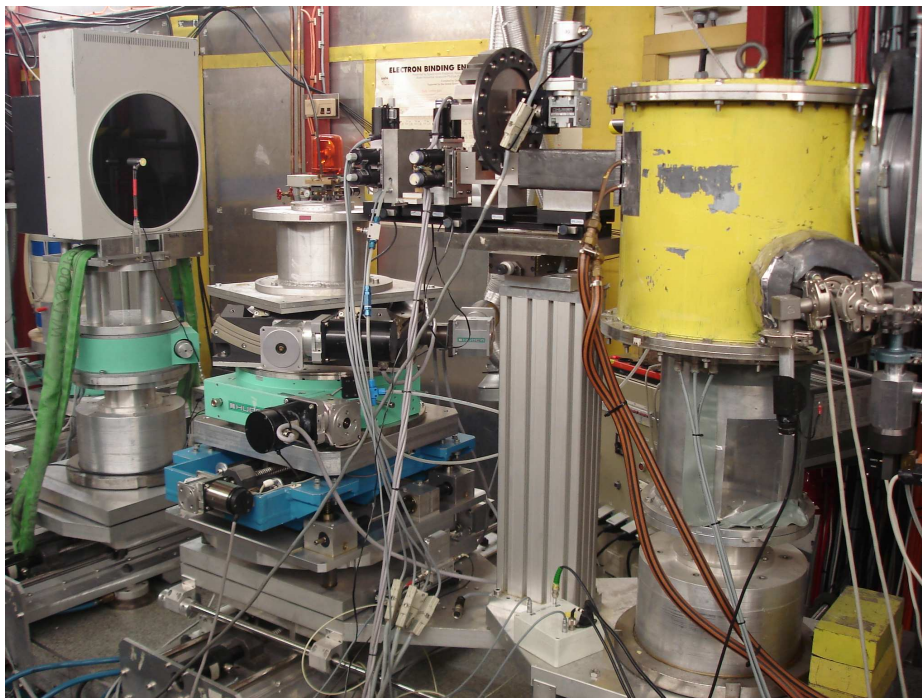


Abb. 19: Bild des Hochenergie Messplatzes BW5 am HASYLAB mit Image Plate Detektor

Zur Auswertung der Rohdaten wurden diese zunächst für Polarisierungseffekte, Probenabsorption, Fluoreszenzbeiträge und inelastische Streubeiträge korrigiert. Aus den korrigierten kohärenten Streuintensitäten wurde der totale Strukturfaktor $S(Q)$ nach Faber und Ziman [65] berechnet, wobei der Streuvektor Q als $Q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$ definiert ist. Nach der Faber-Ziman-Gleichung wird der Strukturfaktor $S(Q)$ aus der normalisierten elastischen Streuintensität $I_e(Q)$ nach folgender Gleichung berechnet:

$$S(Q) = \frac{I_e(Q) - \langle f^2(Q) \rangle}{\langle f(Q) \rangle^2} \quad (3.12)$$

mit

$$\langle f(Q) \rangle^2 = \left(\sum_i c_i f_i(Q) \right)^2, \quad \langle f^2(Q) \rangle = \sum_i c_i f_i^2(Q), \quad (3.13)$$

wobei $f_i(Q) = f_0(Q) + f'(\lambda) + f''(\lambda)$ definiert ist als der Atomstreufaktor des Elements i , $f'(\lambda)$ und $f''(\lambda)$ sind die anomalen Dispersionsterme, die von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung abhängen. c_i ist die Konzentration der Atomsorte i . Aus $S(Q)$ kann die reduzierte radiale Abstandsverteilung $D(r)$ durch eine Fourier-Transformation erhalten werden:

$$D(r) = 4\pi [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Q(S(Q) - 1) \sin(rQ) dQ \quad (3.14)$$

mit $\rho(r)$ als radiale Dichtefunktion, ρ_0 als durchschnittliche Teilchendichte und dem radialen Abstand r . Aus $D(r)$ kann die Paarverteilungsfunktion $G(r)$ und die radiale Verteilungsfunktion $RDF(r)$ durch folgende Gleichungen berechnet werden:

$$G(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} = \frac{D(r)}{4\pi\rho_0 r} + 1 \quad (3.15)$$

$$RDF(r) = 4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi\rho_0 r^2 + rD(r) \quad (3.16)$$

3.2.6 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

Mit der Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird die chemische Zusammensetzung von Oberflächen untersucht. Neben der qualitativen Analyse sind auch halbqualitative Bestimmungen sowie Aussagen über die chemische Umgebung der Elemente möglich.

Bei der XPS wird Röntgenstrahlung als Photonenquelle verwendet und auf die Probenoberfläche eingestrahlt. Dabei werden Elektronen aus Rumpfniveaus oder Zuständen des Valenzbandes emittiert. Der Bereich der kinetischen Energie der Elektronen (E_{kin}) liegt zwischen 0 und 1000 eV. Die Bindungsenergie lässt sich aus der kinetischen Energie berechnen:

$$E_{kin} = h\nu - \phi - E_B, \quad (3.17)$$

wobei $h\nu$ die Energie der einfallenden Strahlung, ϕ die Austrittsarbeit, E_{kin} die kinetische Energie der emittierten Elektronen und E_B die Bindungsenergie der emittierten Elektronen ist [66].

Die Röntgenphotoelektronenspektroskopie wurde in dieser Arbeit zur Tiefenprofilanalyse von dünnen Schichten verwendet. Die Analyse erfolgte an der Technischen Fakultät (AG Faupel) der Universität Kiel an einem Full Lab Photoelektronenspektrometer der Firma Omicron mit einem Halbkugel-Analysator EA 125. Für die Messungen wurde Al K_α -Strahlung verwendet.

3.2.7 Rasterelektronenmikroskopie (ESEM) / energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX)

Mit dem Elektronenmikroskop ESEM XL 30 (Fa. Philips) können von Proben mit einer Auflösungsgrenze von etwa 40 nm die Topologien der Oberflächen abgebildet werden (high resolution scanning electron microscopy). Darüber hinaus ermöglicht die energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX) eine Materialanalyse mit Hilfe der charakteristischen Röntgenstrahlen. Zur Bildgebung wird die Probe mit einem fokussierten Elektronenstrahl abgerastert. Die Intensität der Sekundärelektronen bzw. der rückgestreuten Elektronen wird für jeden abgerasterten Punkt der Probenoberfläche erfasst und in ein Bild umgesetzt. Die Grundlagen werden dazu in [67] beschrieben. Der EDX-Detektor (ESEM XL30 Fa. EDAX) ermöglicht die Erfassung von Energien ab ca. 0,2 keV und ist somit geeignet, alle Elemente ab Kohlenstoff nachzuweisen. Die EDX-Analyse von Filmen auf einem Substrat ist teilweise

unzureichend, da die bedampfte Schicht im Vergleich zum Substrat oft sehr dünn ist und somit ein hohes Untergrundsignal produziert.

3.2.8 Atomemissionsspektralanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES)

ICP-OES steht für Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectroscopy. Bei diesem Verfahren werden Analytatomen und / oder Analytionen in einer Plasmafackel, in der Temperaturen von 6.000 bis 10.000 °C herrschen, thermisch angeregt. Die angeregten Atome und / oder Ionen gehen nach ca. 10^{-5} bis 10^{-8} Sekunden wieder in den Grundzustand über und emittieren dabei eine übergangsspezifische Strahlung, die mit Hilfe eines Dispersionselementes (Gitter und / oder Prisma) spektral zerlegt und anschließend mit einem strahlungsempfindlichen Detektor ausgewertet wird. Weiterführende Informationen zur Messtechnik sind in [68] zu finden.

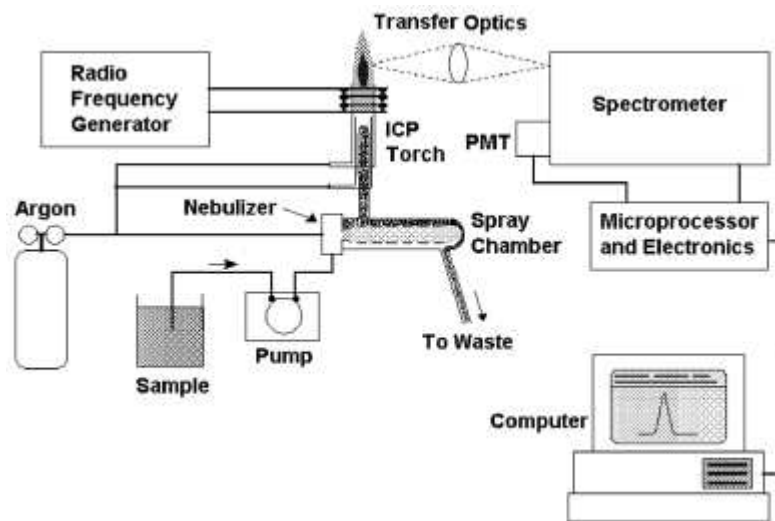


Abb. 20: Detailaufbau eines ICP-OES-Gerätes

In Abb. 20 ist schematisch das Messprinzip gezeigt. Die zu untersuchende flüssige Probe wird mit Hilfe einer Schlauchpumpe zusammen mit Argongas über eine Sprühkammer und einem Zerstäuber der ICP-Fackel zugeführt. Dabei haben Sprühkammer und Zerstäuber die Aufgabe, die flüssige Probe und das gasförmige Argon in ein Aerosol zu überführen. Auf dem Weg in die Fackel wird das Aerosol getrocknet und die in der Probe enthaltenen Moleküle in freie Atome bzw. Ionen überführt, die dann thermisch angeregt werden. Die emittierte Strahlung wird über die Transfer-Optik im Spektrometer gemessen und mit Hilfe eines

Datenerfassungssysteme ausgewertet. Aus dem in zwei parallelen Gassträngen der Fackel zugeführtem Argongas wird mit einem Hochfrequenzgenerator ein Plasma erzeugt, das die notwendige thermische Energie zur Anregung der Analytotope bzw. Analytionen liefert.

Dieses Verfahren eignet sich für Stöchiometriebestimmungen, wobei die Genauigkeit mit 1 bis 2 % für Hauptelemente und für Spurenelemente mit ± 10 bis 30 % angegeben wird. Prinzipiell ist ICP-OES eine schnelle Messmethode; um aber Feststoffproben untersuchen zu können, müssen diese in Lösung gebracht werden.

Die Messungen wurden mit einem CIROS^{CCD} Simultan-Spektrometer der Firma SPECTRO mit Autosampler in der ICP-Abteilung des Geowissenschaftlichen Instituts der Universität Kiel durchgeführt.

3.2.9 Schichtwiderstandsmessung

Zur Bestimmung des Schichtwiderstands wurde ein 4-Spitzenmessplatz im AK Wuttig an der RWTH Aachen nach der *Van-der-Pauw*-Methode eingesetzt [69]. Die Messung des Schichtwiderstands erfolgte temperaturabhängig, um die mit der Kristallisation der Phasenwechselmedien üblicherweise ausgeprägte Widerstandsabnahme zu verfolgen. Diese Messmethode erlaubt, die Kristallisationstemperatur und den Widerstandscontrast neuer Phasenwechsellegierungen schnell und präzise zu bestimmen.

Van der Pauw löste das Problem des Feldverlaufs in dünnen Schichten beliebiger Form mit punktförmigen Kontakten mathematisch: Wird ein Strom durch zwei Kontakte gegeben und die Spannung zwischen zwei anderen benachbarten Punkten am Rand der Schicht gemessen, so lässt sich hieraus direkt der Schichtwiderstand bestimmen. Die Spannungsabfälle an den Kontaktwiderständen sind nicht relevant, da diese bei Strommessung nicht berücksichtigt werden und durch die Kontakte zur Spannungsmessung kein Strom fließt und somit an diesen keine Spannung abfällt. Falls sich an den Kontakten Schottky-Barrieren aufbauen, führt dies allerdings zu einer Verfälschung der Spannungsmessung.

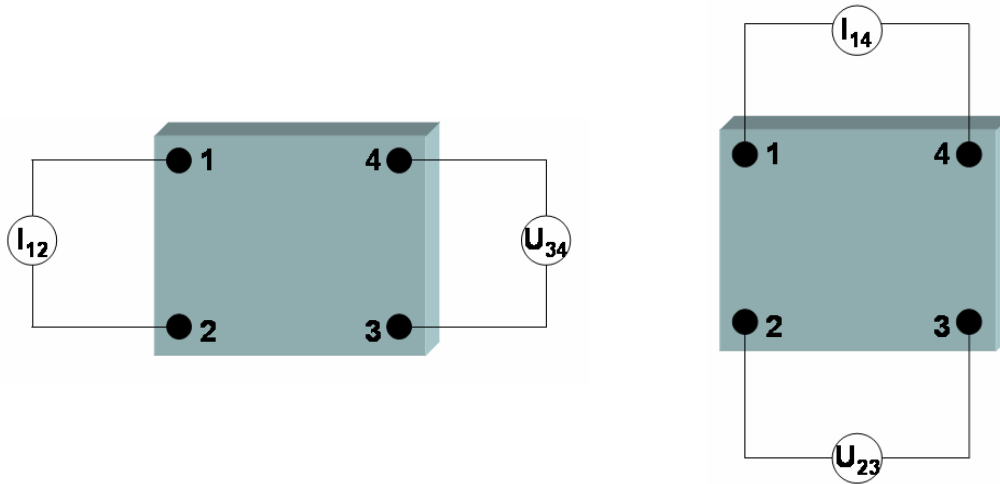


Abb. 21: Funktionsprinzip einer Van-der-Pauw-Messung

Abb. 21 zeigt die schematische Schaltung des Vier-Punkt-Messplatzes. Zwischen zwei benachbarten Kontakten wird ein Strom angelegt, an den gegenüberliegenden Kontakten wird die Spannung gemessen. Im Anschluss werden die Messungen mit zyklisch permutierten Bedingungen und mit entgegengesetzten Strömen durchgeführt. Für den Fall einer Messung ohne Schottky-Barriere ergibt sich der Schichtwiderstand einer quadratischen Probe R_S :

$$R_S = \frac{\pi}{2 \ln(2)} \frac{U_{3-4}}{I_{1-2}} \quad (3.18)$$

Um die Oxidation der Proben zu verhindern, wurden die Schichtwiderstandsmessungen in Argonatmosphäre durchgeführt. Dazu wurde der Vier-Punkt-Probenhalter in ein Ofenrohr gelegt und mit Argon umspült (siehe Abb. 22). Die Messung der Probentemperatur erfolgte mit einem NiCr/Ni-Thermoelement unterhalb der Probe. Die Schichtwiderstandsmessungen wurden üblicherweise mit einer Heizrate von 3 K/min durchgeführt.

Als Lichtquelle wurde eine GaAlAs-Halbleiterdiode verwendet, die sich durch eine extrem kurze Anstiegszeit von einer Nanosekunde bei gleichzeitig hoher Ausgangsleistung (bis zu 160 mW) auszeichnet. Die Wellenlänge beträgt 830 nm. Kurze Lichtpulse frei wählbarer Dauer und Intensität können durch das Ansteuern der Diode mittels Pulsgenerator erzeugt werden.

Der größte Teil der Intensität wird in ein Mikroskop eingekoppelt. Dort wird das Licht auf die Probe fokussiert, die auf einem dreiachsigen Piezo-Verstelltisch liegt. Dieser Scantisch ermöglicht das Schreiben von bis zu $60 \mu\text{m} \times 60 \mu\text{m}$ großen Bit-Arrays. Das von der Probe reflektierte Licht wird durch die Strahlteiler auf eine Photodiode geleitet, dessen Signal weiterverarbeitet wird.

Durch die Fokussierung des Laserstrahls kann ein mikroskopisch kleiner Bereich ($< 1 \mu\text{m}^2$) des Phasenwechselfilms modifiziert werden. Zugleich ist es möglich, durch Verwendung einer schnellen Photodiode mit einem nachgeschalteten schnellen Stromverstärker den zeitlichen Verlauf dieser lokalen Phasenumwandlung auf der Nanosekundenskala zu verfolgen.

Während der Messung wird vor und nach jedem Laserpuls die Reflektivität (R_i und R_f) der Probe gemessen. Die relative Änderung der Reflektivität ΔR_{ad}

$$\Delta R_{ad} = \frac{R_i - R_f}{R_i} \quad (3.19)$$

wurde als Funktion von P (Leistung des Laserpulses) und T (Pulsdauer) aufgenommen und in einem so genannten Power-Time-Effect-Diagramm (PTE-Diagramm) dargestellt.

3.2.11 Ellipsometrie

Die spektrale Ellipsometrie (SE) ist eine spezielle Form der Reflexionsspektroskopie. Dabei werden definierte Polarisationszustände der Strahlung ausgenutzt, um mit Hilfe grundlegender Beziehungen der Optik (z.B. der Fresnel-Gleichungen) optische Eigenschaften ($\epsilon(\omega)$ bzw. $n(\omega)$, $k(\omega)$) von massiven Materialien, dünnen Schichten oder komplexen Schichtsystemen zerstörungsfrei zu ermitteln sowie Aussagen zur Schichtdicke und Ober- bzw. Grenzflächenrauigkeit zu erhalten.

Im Gegensatz zur reinen Intensitätsmessung in der klassischen Spektroskopie beruht die Ellipsometrie auf der Bestimmung des Polarisationszustandes des reflektierten oder transmittierten Lichts. Daher stammt auch der Name dieses Verfahrens, da das Licht nach Wechselwirkung mit der Probe im Allgemeinen elliptisch polarisiert ist (siehe Abb. 24).

Die tatsächliche Messgröße, welche die Orientierung (Ψ) und Breite (Δ) der Ellipse beschreibt, ist:

$$\tilde{\rho} = \frac{\tilde{r}_p}{\tilde{r}_s} \exp(i\Delta) = \tan(\Psi) \exp(i\Delta) \quad (3.20)$$

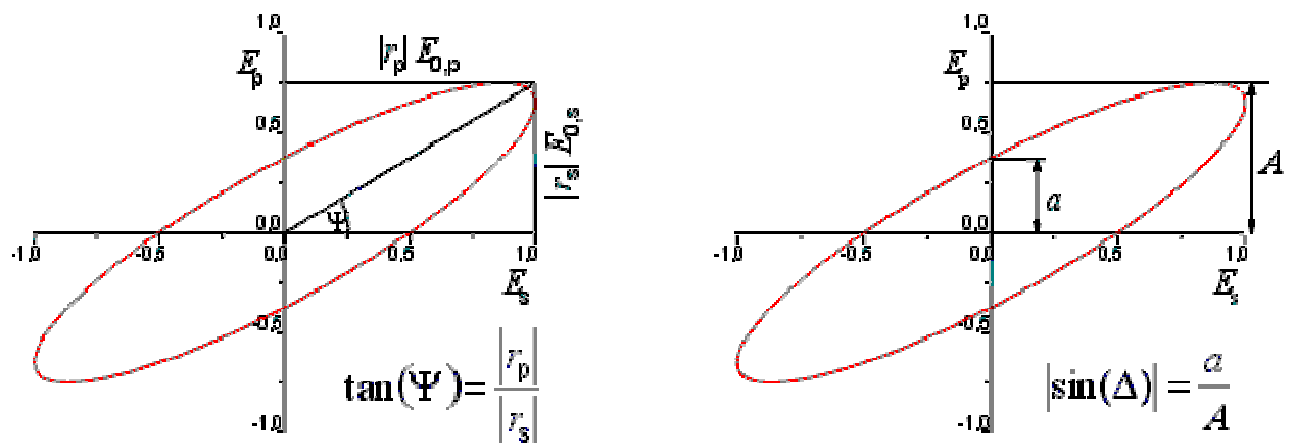


Abb. 24: Grafische Darstellung der bei der Ellipsometriemessung bestimmten Größen Ψ und Δ

Da keine absoluten Größen, sondern das Verhältnis der komplexen Reflexionskoeffizienten r_p und r_s gemessen wird, kann dies mit hoher Genauigkeit erfolgen (typ. $\pm 0.1^\circ$). Außerdem wird im Gegensatz zur Reflexionsspektroskopie keine Referenzprobe benötigt.

Die Messungen wurden an der RWTH Aachen mit einem spektralen Ellipsometer Typ M200UI der Firma Woollam durchgeführt. Damit können Spektren im Bereich von 0,7 eV bis 5 eV (1700 nm bis 250 nm) aufgenommen werden.

3.2.12 Thermoelektrische Messungen

Unter Thermoelektrizität versteht man die gegenseitige Beeinflussung von Temperatur und Elektrizität und ihre Umwandlung ineinander. Gute thermoelektrische Materialien zeichnen sich neben einem hohen Seebeck-Koeffizienten auch durch eine gute elektrische Leitfähigkeit und eine geringe thermische Leitfähigkeit aus. Die dimensionslose Kennzahl ZT („Figure of Merit“) lässt sich mit diesen drei Größen und der Temperatur bestimmen [71]. Die Qualität thermoelektrischer Materialien wird durch diese Kennzahl angegeben. Sie ist definiert als:

$$ZT = S^2 \cdot \sigma \cdot T / \kappa, \quad (3.21)$$

mit dem Seebeck-Koeffizienten S , der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ und der spezifischen Wärmeleitfähigkeit κ . Oftmals wird nur der Zähler der Gleichung (3.21), der so genannte Powerfaktor Pf , ermittelt. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit parallel bzw. senkrecht zur Schichtebene stellt eine schwierigere Aufgabe mit einer sehr umfangreichen Probenpräparation dar [72].

Zur Bestimmung des Powerfaktors wurden der Seebeck-Koeffizient und die spezifische Leitfähigkeit in Richtung der Schichtebene bestimmt. Die elektrische Leitfähigkeit, die Ladungsträgerkonzentration und die Beweglichkeit der Ladungsträger wurden mit Hall-Effekt-Messungen nach der *Van-der-Pauw-Methode* [69] bestimmt.

3.2.12.1 Seebeck-Effekt-Messungen

Der Seebeck-Effekt beschreibt physikalisch das Phänomen, dass zwischen zwei Punkten eines elektrischen Leiters, welche eine unterschiedliche Temperatur haben, eine elektrische Spannung entsteht. Ausgangspunkt sind stets zwei elektrisch leitfähige Materialien A und B, die zu einem so genannten Thermoelement verbunden werden (Abb. 25).

Mit einem (hochohmigen) Spannungsmessgerät kann eine Spannung zwischen den beiden freien Enden des Materials A gemessen werden, wenn einer der beiden Kontakte erwärmt wird. Die Thermospannung U ist zur Temperaturdifferenz $\Delta T = T_1 - T_2$ zwischen den Übergängen proportional.

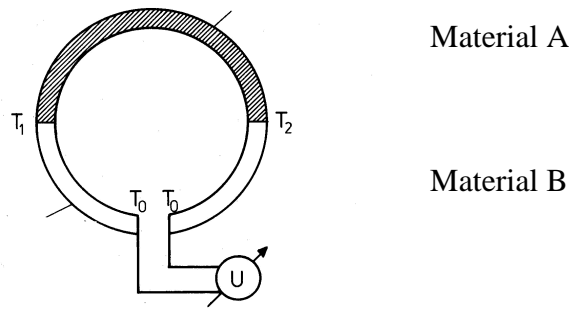


Abb. 25: Schematische Darstellung des Seebeck-Effektes

Der Seebeck-Koeffizient S ist definiert als Quotient der gemessenen Spannung ΔU und der Temperaturdifferenz ΔT :

$$S = \frac{\Delta U}{\Delta T} \quad (3.22)$$

Die Einheit von S ist $\mu\text{V K}^{-1}$, wobei der Seebeck-Koeffizient positiv gewählt wird, wenn der Strom am wärmeren der beiden Übergänge von Material A zu Material B fließt. Durch diese Konvention erhalten n-Typ Halbleiter einen negativen und p-Typ Halbleiter einen positiven Seebeck-Koeffizienten.

Die Messung der Seebeck-Koeffizienten erfolgte am Fraunhofer IPM (Abteilung Thermoelektrische Systeme) in Freiburg. Dazu wurde die zu charakterisierende Probe auf einen Probenhalter gelegt, der aus zwei temperaturgeregelten Blöcken (T_1 und T_2) besteht (siehe Abb. 26 und Abb. 27). Somit kann ein Temperaturgradient auf der Probe realisiert werden. Die Temperatur an den Probenblöcken wird durch zwei Thermoelemente vom Typ T gemessen. Diese Thermoelemente bestehen aus verbundenen Kupfer-Konstantan-Drähten. Der Spannungsabfall zwischen den Kupferdrähten der beiden Thermoelemente wird ebenfalls gemessen. Um den Seebeck-Koeffizienten des untersuchten Materials während der Messung als linear annehmen zu können, erfolgt die Messung bei einem möglichst geringem Temperaturgradienten zwischen den Messblöcken.

Seebeck-Effekt-Messungen wurden bei $T_1 = 25\text{ °C}$ und $T_2 = 35\text{ °C}$ durchgeführt. Daraus folgt ein Temperaturgradient von $\sim 4\text{ K}$ zwischen den beiden Messspitzen. Die absolute Messunsicherheit der Einzelmessung für Thermokräfte im Bereich von 100 bis $400\text{ }\mu\text{V K}^{-1}$ wird mit $\pm 5\%$ angegeben.

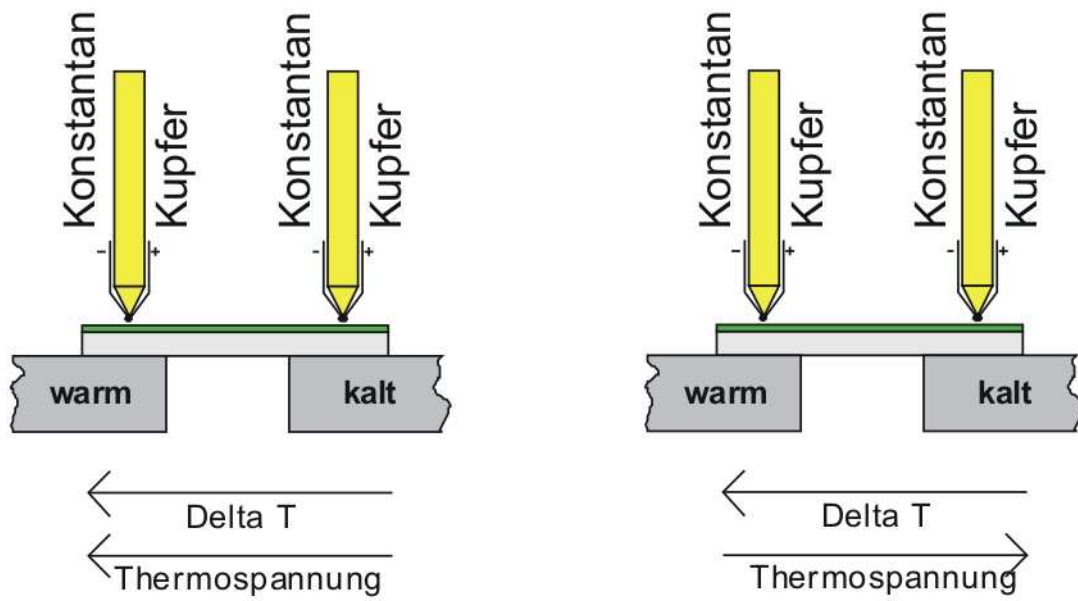


Abb. 26: Temperaturgradient über p-Material (links) und über n-Material (rechts)

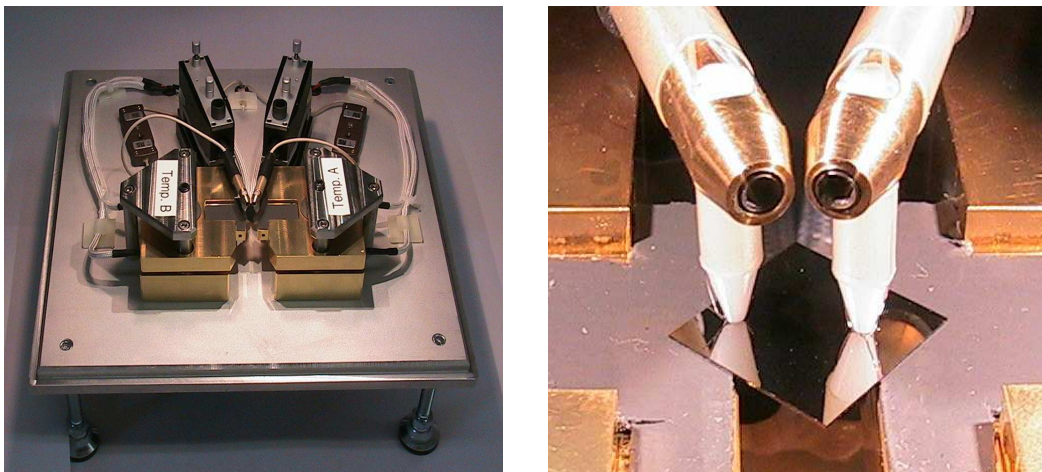


Abb. 27: Bild des Messplatzes zur Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten (links), mit Thermoblöcken kontaktierte Probe (rechts)

3.2.12.2 Hall-Effekt-Messungen

Mit der Hall-Effekt-Messung nach der *Van-der-Pauw*-Methode (siehe 3.2.9) lassen sich die elektrischen Transportparameter, wie elektrische Leitfähigkeit σ , Ladungsträgerkonzentration n und Beweglichkeit der Ladungsträger μ , bestimmen:

Hierzu wird eine Probe senkrecht zu einem homogenen Magnetfeld B angeordnet. Fließt ein Strom I , so bildet sich normal zu I und B ein elektrisches Querfeld aus, dessen Coulomb-Kraft nach kurzer Zeit die Lorentz-Kraft kompensiert (Abb. 28).

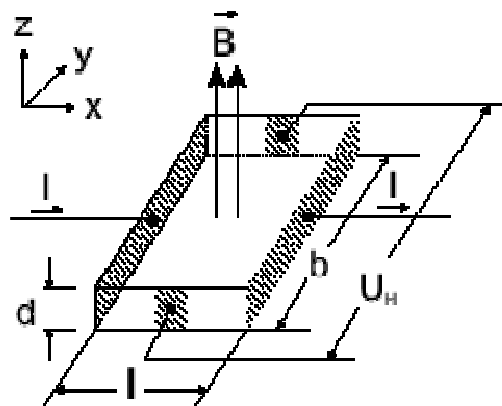


Abb. 28: Geometrie der Hall-Effekt-Messung

Die Potentialdifferenz dieses Querfeldes ist die so genannte Hallspannung V_H :

$$V_H = R_H \left(\frac{I \cdot B}{d} \right), \quad (3.23)$$

wobei die Proportionalitätskonstante R_H Hallkoeffizient genannt wird und d die Schichtdicke darstellt. Der Hallkoeffizient lautet für zwei vorhandene Ladungsträgersorten (Elektronen e und „Löcher“ p):

$$R_H = \frac{\alpha}{e} \frac{p\mu_p^2 - n_e\mu_n^2}{(p\mu_p - n_e\mu_n)^2} \quad (3.24)$$

Dabei ist α ein Streufaktor, der für eine einfache Auswertung gleich eins gesetzt wird. Bei Dominanz von einer Art von Ladungsträgern vereinfacht sich dies zu:

$$\text{n-Typ: } R_H = -\frac{1}{e n_e} \quad (3.25)$$

$$\text{p-Typ: } R_H = +\frac{1}{e p} \quad (3.26)$$

Das Vorzeichen des Hallkoeffizienten gibt die dominierende Ladungsträgerart an. Wird zusätzlich noch der spezifische Widerstand ρ_e gemessen, wird die Beweglichkeit der Ladungsträger erhalten:

$$\text{n-Typ: } \frac{1}{\rho_e} = \sigma = e n_e \mu_e \quad \Rightarrow \quad \mu_e = \frac{1}{\rho_e e n_e} = \frac{R_H}{\rho_e} \quad (3.27)$$

$$\text{p-Typ: } \frac{1}{\rho_e} = \sigma = e p \mu_p \quad \Rightarrow \quad \mu_p = \frac{1}{\rho_e e p} = \frac{R_H}{\rho_e} \quad (3.28)$$

Im Jahre 1958 zeigte *van der Pauw*, dass der spezifische Widerstand und der Hallkoeffizient von Halbleiterschichten mit konstanter Dicke durch vier beliebig am Rand angebrachte punktförmige Kontakte gemessen werden kann (siehe Abb. 29).

Zunächst wird ohne Magnetfeld die spezifische elektrische Leitfähigkeit bzw. der spezifische Widerstand bestimmt. Daraus erhält man die Widerstände:

$$R_A = \left| \frac{V_{43}}{I_{12}} \right| \text{ bzw. } R_B = \left| \frac{V_{14}}{I_{23}} \right| \quad (3.29)$$

Der spezifische Widerstand berechnet sich nach:

$$\exp\left(-\frac{\pi d R_A}{\rho_e}\right) + \exp\left(-\frac{\pi d R_B}{\rho_e}\right) = 1 \quad (3.30)$$

Falls die Kontakte auf der Probe völlig symmetrisch angeordnet sind, ist $R_A = R_B = R$ und der spezifische Widerstand ergibt sich zu:

$$\rho_e = \frac{\pi d}{\ln 2} R \quad (3.31)$$

Für den unsymmetrischen Fall folgt:

$$\rho_e = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_A + R_B}{2} f \quad (3.32)$$

Der Faktor f lässt sich aus folgender Gleichung bestimmen:

$$\cosh\left(\frac{\ln 2}{f} \frac{R_A - R_B}{R_A + R_B}\right) = \frac{1}{2} \exp\left(\frac{\ln 2}{f}\right) \quad (3.33)$$

Bei der anschließenden Hallmessung mit Magnetfeld wird diagonal über der Probe ein Strom angelegt und an den beiden anderen Kontakten wird die Hallspannung gemessen.

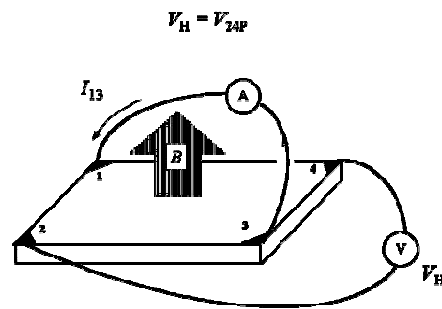


Abb. 29: Hall-Effekt-Messung nach der Van-der-Pauw-Methode

Damit wird der Widerstand $R_{13,24} = V_{24}/I_{13}$ erhalten. Mit bekannter Dicke d lässt sich die Hallkonstante R_H ermitteln:

$$R_H = \frac{d}{B} (R_{13,24}(B) - R_{13,24}(0)) \quad (3.34)$$

Damit lassen sich die Beweglichkeit und die Ladungsträgerkonzentration berechnen.

Am Fraunhofer IPM in Freiburg wird die zu charakterisierende Probe mit Golddrähten über ein Indium-Lot in den Ecken der Probe kontaktiert. Für die Hall-Effekt-Messungen an Massivproben bei 300 K werden Magnetfeldstärken von typischerweise $B = 0.2 - 0.4$ Tesla und Ströme im Bereich von 1 bis 20 mA verwendet.

3.2.13 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop (Atomic Force Microscope (AFM) (siehe Abb. 30)) gehört zur Familie der Rastersondenmikroskope (Scanning Probe Microscopes (SPM)).

Mit dem Rasterkraftmikroskop lässt sich die Topologie von Oberflächen durch eine rasterförmige Abtastung mit einer feinen mechanischen Sonde untersuchen. Dabei werden abstoßende (Contact-AFM) bzw. anziehende (Non-Contact-AFM) Kräfte zwischen Sonde und Probenoberfläche genutzt, um eine lateral aufgelöste Oberflächenstruktur zu erhalten. Grundlagen der Mikroskoptechnik sind ausführlich in [73] und [74] beschrieben. Die AFM-Messungen wurden mit dem Rastersondenmikroskop Autoprobe CP der Firma Park Scientific Instruments, welches mit einem 5 μm Scanner ausgestattet ist, durchgeführt (Abb. 30, links). Die Proben wurden zur Messung auf eine Metallscheibe geklebt, die wiederum magnetisch am Scanner haftet.

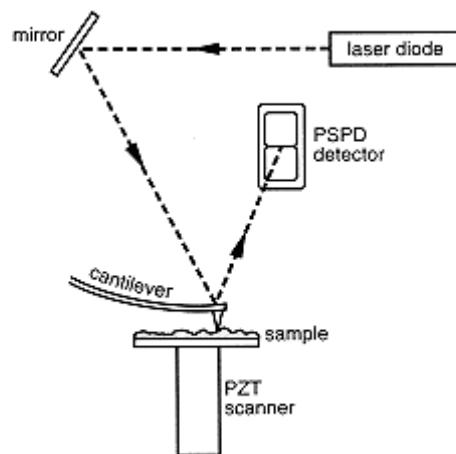
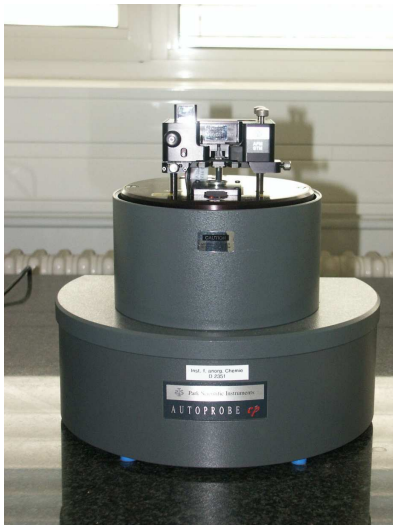


Abb. 30: links: Bild des Rastersondenmikroskops Autoprobe CP der Firma Scientific Instruments; rechts: schematischer Aufbau eines Rastersondenmikroskops

4 Strukturuntersuchungen an Phasenwechselmedien

In diesem Kapitel wird versucht, durch unterschiedliche Analysetechniken ein Strukturbild der Phasen der Verbindungen GeSb_2Te_4 , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ zu erhalten, um aus den gewonnenen Informationen Rückschlüsse auf das Umschaltverhalten dieser Phasenwechselmaterialien zu gewinnen. Weiterhin wurde die Eignung der Verbindungen als Thermo-elektrika eingehend analysiert.

4.1 Filmherstellung und chemische Analyse

Die Filme wurden durch Magnetron-Sputtern (20 W Leistung, Argon-Fluss: 20 sccm) aus Verbindungstargets im AK Wuttig (RWTH Aachen) hergestellt. Die chemische Zusammensetzung der Filme wurde mit EDX- und ICP-OES-Analyse bestimmt, um die exakte Stöchiometrie zu ermitteln. Eine EDX-Analyse verläuft zerstörungsfrei, wobei der Phasenwechselfilm für die ICP-OES-Analyse nach folgender Prozedur in Lösung gebracht werden muss: Zunächst wird ein Teil des Films in 0.5 ml konz. HNO_3 gelöst und anschließend mit 1.5 ml destilliertem Wasser verdünnt. Danach werden 0.1 ml HF (25 %) zur Lösung zugegeben und die Lösung wird für ca. eine Stunde in einem abgeschlossenen Gefäß auf 90 °C erwärmt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit destilliertem Wasser auf 10 ml aufgefüllt und analysiert.

Ein Vergleich der EDX- mit den ICP-OES-Analysen ist in Tabelle 4.1 dargestellt. Die EDX-Analysen ergaben eine mittlere Zusammensetzung von ca. 16 Atom-% (At-%) Ge, 31 At-% Sb und 53 At-% Te für GeSb_2Te_4 und ca. 27 At-% Ge, 27 At-% Sb und 46 At-% Te für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$. Die Varianz der Messpunkte liegt bei maximal 2 At-%, so dass eine signifikante, aber geringe Abweichung von der Nominalzusammensetzung für GeSb_2Te_4 (14 At-% Ge, 29 At-% Sb, 57 At-% Te) und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ (25 At-% Ge, 25 At-% Sb, 50 At-% Te) nachgewiesen werden kann. Die ICP-OES-Analysen ergaben ca. 13 At-% Ge, 31 At-% Sb und 56 At-% Te für GeSb_2Te_4 und ca. 24 At-% Ge, 26 At-% Sb und 50 At-% Te für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ bei einer sehr geringen Varianz von maximal 0.03.

Beide Messmethoden ergeben für die Filme eine geringe Abweichung von der nominellen Zusammensetzung der jeweiligen Verbindung. Die abgeschiedenen Filme sind amorph und nach EDX-Punkt-Analysen chemisch homogen.

EDX-Messung:**GeSb₂Te₄:**

	Ge [At-%]	Varianz [At-%]	Sb [At-%]	Varianz [At-%]	Te [At-%]	Varianz [At-%]
GST124_01	14.87		31.21		53.92	
GST124_02	16.31		30.66		53.03	
GST124_03	18.05		30.74		51.21	
GST124_04	15.47		32.30		52.23	
GST124_05	15.09		31.57		53.34	
GST124_06	14.01		32.01		53.98	
Mittelwert	15.63	1.97	31.42	0.45	52.95	1.14

Ge₂Sb₂Te₄:

	Ge [At-%]	Varianz [At-%]	Sb [At-%]	Varianz [At-%]	Te [At-%]	Varianz [At-%]
GST224_01	28.27		26.54		45.18	
GST224_02	25.95		27.31		46.74	
GST224_03	26.38		27.09		46.53	
GST224_04	27.12		26.91		45.97	
Mittelwert	26.93	1,03	26.96	0.11	46.11	0.49

ICP-OES-Analyse:**GeSb₂Te₄:**

	Ge [At-%]	Varianz [At-%]	Sb [At-%]	Varianz [At-%]	Te [At-%]	Varianz [At-%]
GST124_07	13.20		30.85		55.95	
GST124_08	13.26		30.91		55.83	
GST124_09	13.14		30.85		56.01	
GST124_10	13.09		30.63		56.28	
GST124_11	13.57		30.51		55.92	
GST124_12	13.43		30.82		55.75	
Mittelwert	13.28	0.03	30.76	0.02	55.96	0.03

Ge₂Sb₂Te₄:

	Ge [At-%]	Varianz [At-%]	Sb [At-%]	Varianz [At-%]	Te [At-%]	Varianz [At-%]
GST224_05	24.02		26.45		49.53	
GST224_06	23.84		26.48		49.68	
GST224_07	23.76		26.49		49.75	
Mittelwert	23.87	0.02	26.47	0.01	49.65	0.01

Tabelle 4.1: Vergleich von EDX- und ICP-OES-Analysen von GeSb₂Te₄ und Ge₂Sb₂Te₄

4.2 In-situ Röntgendiffraktometrie

4.2.1 GeSb_2Te_4

In Abb. 31 ist eine temperaturlaufgelöste in-situ Röntgenbeugung eines ca. 1 μm dicken Films der nominellen Zusammensetzung GeSb_2Te_4 auf einem Glaswafer gezeigt. Bei der Temperung wurde die Temperatur um $0.1\text{ }^\circ\text{C/s}$ im Bereich von 50 bis $350\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht und alle $5\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein Diffraktogramm im 2θ -Bereich von 20 bis 65° mit einer Schrittweite von 0.05° aufgenommen.

In Abb. 31 ist zu erkennen, dass der Film röntgenamorph auf dem Glaswafer abgeschieden wurde. Bei einer Temperaturerhöhung auf $105\text{ }^\circ\text{C}$ setzt schlagartig die Kristallisation der kubischen Phase ein. Die Kristallisation erreicht bereits bei ca. $110\text{ }^\circ\text{C}$ ihren Sättigungsbereich und ist bei dieser Temperatur abgeschlossen. Das System befindet sich nun vollständig in der kristallinen NaCl-Struktur. Bei einer Temperaturerhöhung auf $215\text{ }^\circ\text{C}$ ist eine weitere Phasenumwandlung zu beobachten. Hier kommt es zum Abbau der kubischen Phase zugunsten der thermodynamisch stabilen hexagonalen Phase. Ab ca. $290\text{ }^\circ\text{C}$ verdampft der Film allmählich vom Substrat. Dies ist an der Abnahme der Reflexintensitäten zu erkennen. Eine exakte Bestimmung der Gitterparameter wurde mit den Diffraktogrammen der in-situ Messung nicht durchgeführt. Dies erfolgte mit separaten Analysen, in denen die Verbindungen durch ex-situ Temperung in die gewünschte Phase überführt und dann eine Strukturverfeinerung mit Hilfe der Rietveld-Methode unternommen wurde (siehe Kapitel 4.3).

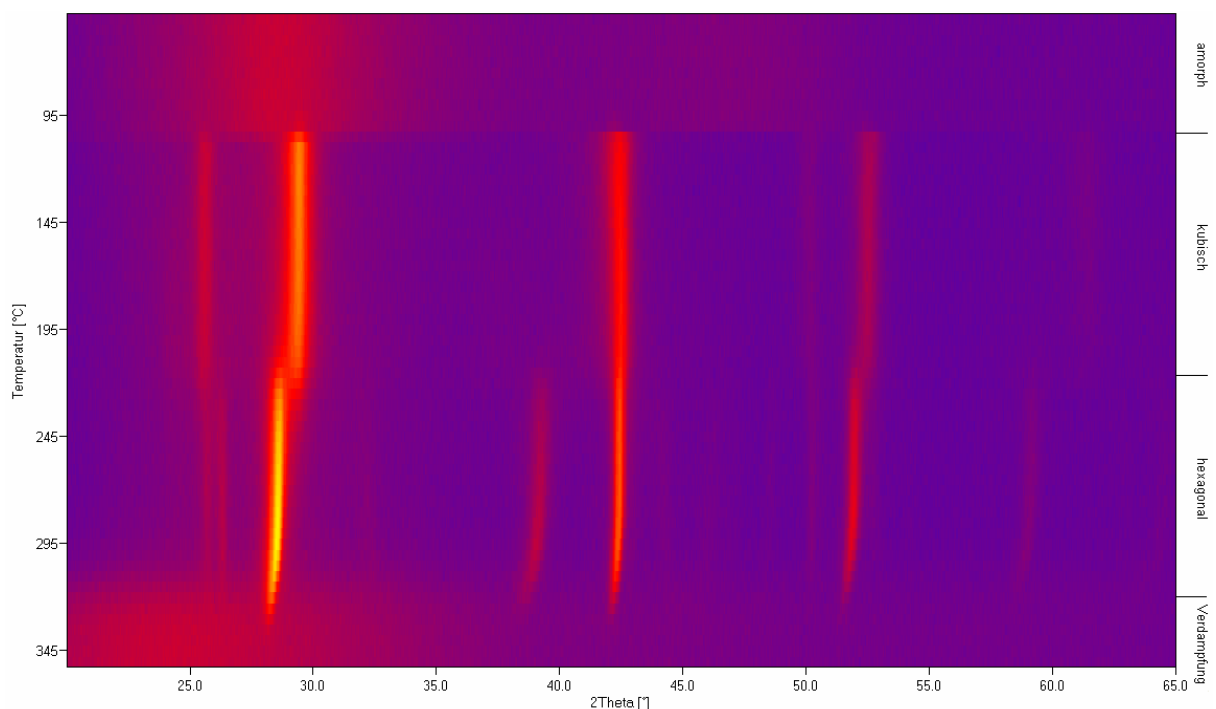


Abb. 31: *Temperaturlaufgelöste in-situ Röntgenbeugung eines ca. 1 μm dicken Films der Zusammensetzung GeSb_2Te_4*

4.2.2 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$

In Abb. 32 ist eine temperaturlöste in-situ Röntgendiffraktogramm eines ca. $1\ \mu\text{m}$ dicken Filmes der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ gezeigt. Die Analysebedingungen entsprechen denen im Kapitel 4.2.1. Es ist auch hier zu erkennen, dass der Film röntgenamorph auf dem Glaswafer abgeschieden wurde. Bei einer Temperaturerhöhung auf $155\ \text{°C}$ setzt die Kristallisation der kubischen Phase ein, die ebenfalls recht schnell den Sättigungsbereich erreicht. Bei weiterer Temperaturerhöhung auf $260\ \text{°C}$ ist eine weitere Phasenumwandlung zu beobachten; die kubische Phase wird zugunsten einer bisher unbekannt Phase abgebaut. Bei einer Temperatur von ca. $285\ \text{°C}$ setzt Verdampfung ein. Verglichen mit der Messung in Abb. 31 werden für die Verbindung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ höhere Übergangstemperaturen beobachtet. Die Verdampfungstemperatur ist jedoch bei beiden Messungen sehr ähnlich.

Die Gitterparameter wurden mit einer separaten ex-situ Temperung und anschließender Rietveld-Verfeinerung bestimmt.

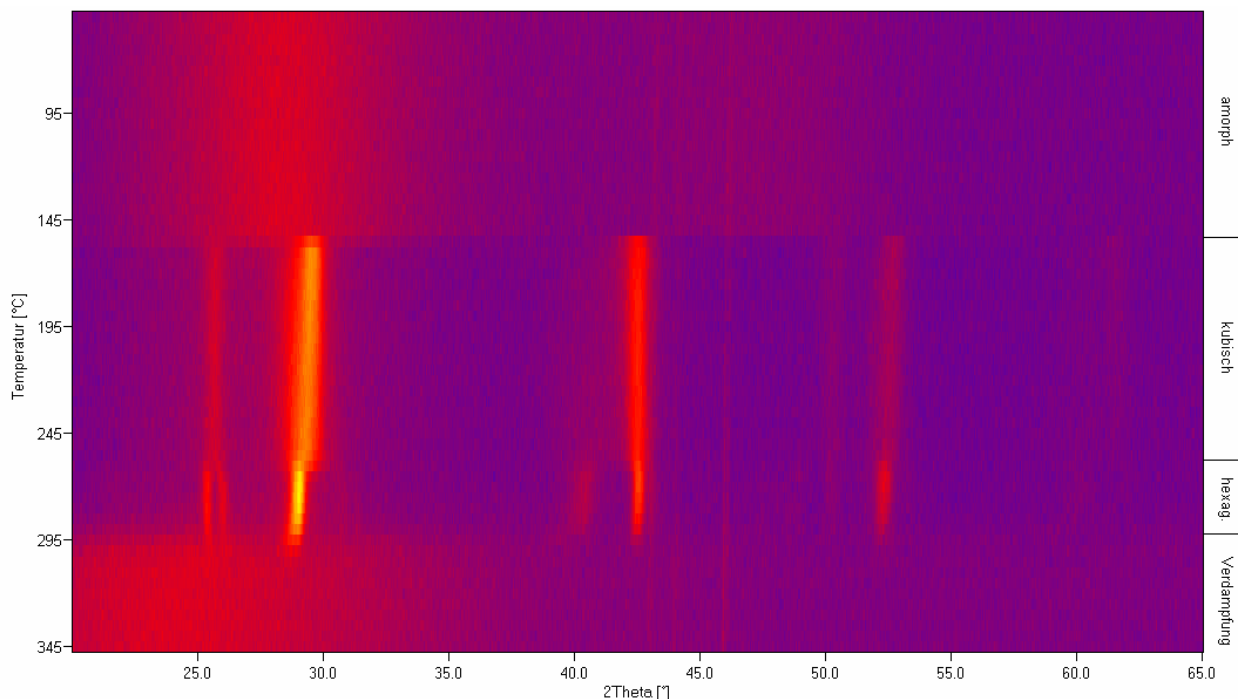


Abb. 32: *Temperaturlöste in-situ Röntgenbeugungsdiagramme eines ca. $1\ \mu\text{m}$ dicken Films der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$*

4.3 Rietveld-Verfeinerungen

4.3.1 GeSb₂Te₄

Die kubische und die hexagonale Phase von GeSb₂Te₄ wurden durch ex-situ Temperung unter Argonatmosphäre hergestellt. Dazu wurde ein ca. 1 µm dicker GeSb₂Te₄-Film auf einen mit PMMA beschichteten Si-Wafer abgeschieden. Anschließend wurde der Film durch Auflösen von PMMA in Aceton vom Substrat gelöst, mehrmals mit Aceton gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen Filmflitter wurden bei 105 °C für 14 Stunden getempert. Für die Transformation in die hexagonale Phase wurden die Filmflitter für ca. eine Stunde bei 350 °C erhitzt. Nach der Temperung wurden die Filmflitter gemörsert und es wurden Röntgenpulveraufnahmen in Transmissionsgeometrie aufgenommen. Mit diesen Diffraktogrammen wurden anschließend Strukturverfeinerungen mit dem Programms FULLPROF [38] durchgeführt.

Abb. 33 zeigt das Röntgendiffraktogramm (Winkelbereich: 20 – 90° 2θ, Schrittweite 1.00°, Messzeit pro Schritt 1000 s) von GeSb₂Te₄ in der kubischen Phase. Für die Anpassung wurde das pseudo-Voigt-Profil (Profil Nr. 5) verwendet. Die Werte für die lineare Extrapolation des Untergrundes wurden mit dem Programm „WinPLOTR“ bestimmt. Für die Ausgangswerte der Atompositionen, Besetzungsfaktoren und Gitterparameter wurden Angaben aus der Literatur [19] verwendet.

Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung sind von guter Qualität, wie Tabelle 4.2 und die gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Diffraktogramme (Abb. 33) belegen.

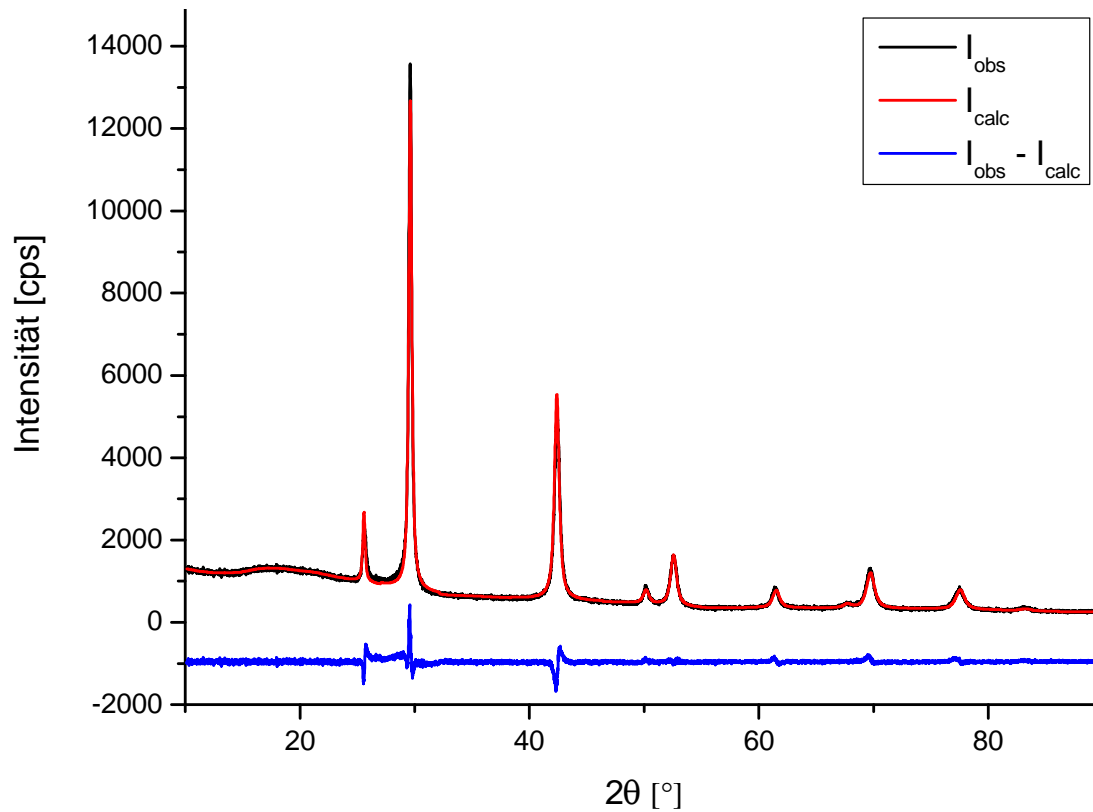


Abb. 33: Das Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von GeSb_2Te_4 in der kubischen Phase, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$, Differenz der gemessenen (schwarze Kurve) und angepassten Intensitäten (rote Kurve) im unteren Teil

In Abb. 34 ist das Röntgendiffraktogramm (Winkelbereich $10 - 80^\circ 2\theta$, Schrittweite 1.00° , Messzeit pro Schritt 1000 s) der hexagonalen Phase von GeSb_2Te_4 gezeigt. Bei der Rietveld-Verfeinerung wurde das pseudo-Voigt-Profil benutzt, der Untergrund mit „WinPLOTR“ bestimmt. Die Atompositionen, Besetzungsfaktoren und Gitterparameter wurden der Literatur [19] entnommen.

Die sehr gute Übereinstimmung der gemessenen und berechneten Diffraktogramme sind in Abb. 34 ersichtlich. Zusätzlich belegen die verschiedenen Güteparameter (Tab. 4.2), dass die Verfeinerung sehr gut gelungen ist.

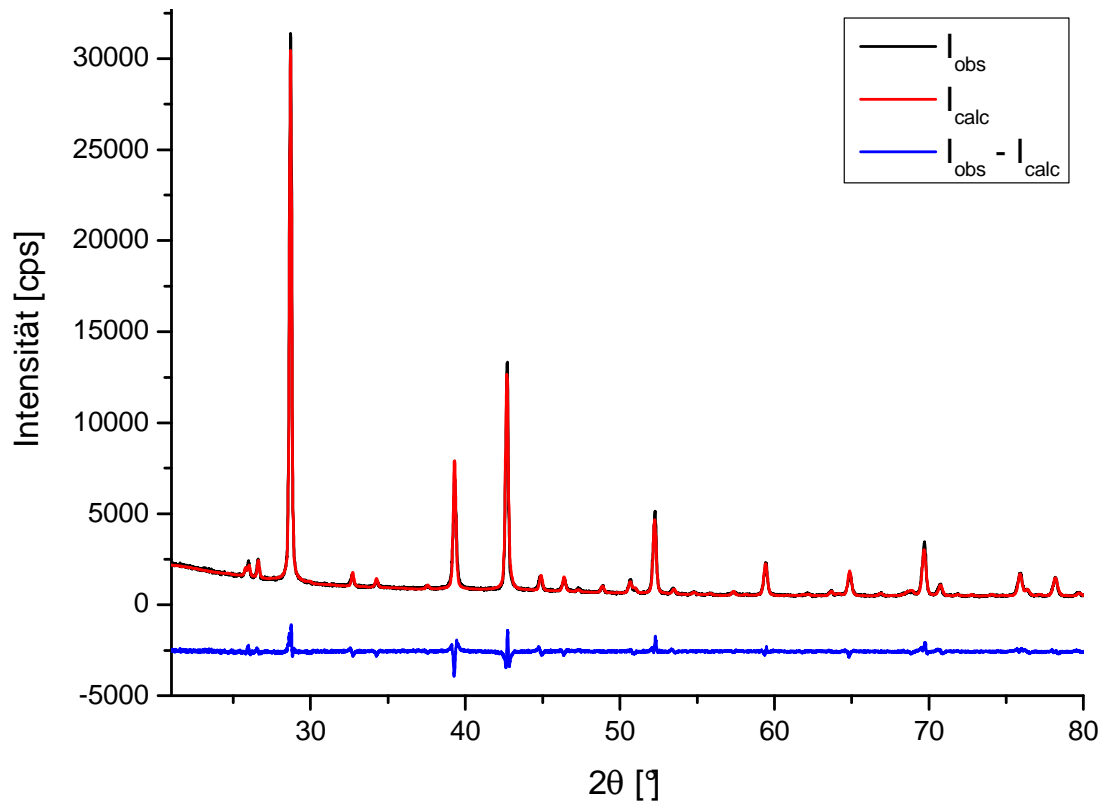


Abb. 34: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von GeSb_2Te_4 in der hexagonalen Phase mit der Raumgruppe $R\bar{3}m$. Schwarz = gemessene Intensität, rot = angepasste Intensität, Differenzkurve unten im Diagramm

	GeSb_2Te_4 kubisch	GeSb_2Te_4 hexagonal
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$	$R\bar{3}m$
Profilform	5	5
Winkelbereich	10 – 90° 2 θ	10 – 80° 2 θ
a / Å	6.0250(3)	4.23186(7)
b / Å	6.0250(3)	4.23186(7)
c / Å	6.0250(3)	41.0675(1)
α / °	90.0	90.0
β / °	90.0	90.0
γ / °	90.0	120.0
V / Å³	218.715(20)	636.930(22)
GOF / χ^2	3.404	2.000
R_{Bragg} / %	5.62	5.63
R_{wp} / %	7.03	6.12

Tabelle 4.2: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben. Die Definitionen der verschiedenen Gütefaktoren sind in [75] beschrieben.

4.3.2 Ge₂Sb₂Te₄

Abb. 35 zeigt ein Röntgendiffraktogramm der kubischen Phase von Ge₂Sb₂Te₄ im Winkelbereich von 10 bis 90 ° 2θ. Das Diffraktogramm wurde in Transmissionsgeometrie mit einer Schrittweite von 1 ° und einer Messzeit von 1000 s/Schritt aufgenommen. Die kubische Phase der Verbindung wurde durch Tempern von Filmflittern (T = 180 °C, Ar-Atmosphäre) erhalten. Als Startwerte für die Verfeinerung wurden die Werte der kubischen Phase von GeSb₂Te₄ eingesetzt.

Auf den ersten Blick scheint die Verfeinerung von guter Qualität zu sein (Tab. 4.3). Allerdings sind deutliche Abweichungen zwischen dem gemessenen und berechneten Diffraktogramm zu erkennen (Abb. 35). Die Reflexlage der Peaks mit hkl = ungerade sind systematisch verschoben (siehe Abb. 36). Eine Verbreiterung des Reflexprofils auf der linken Seite der Reflexe ist ein Hinweis, dass die Reflexe durch Überlagerung zweier Phasen unterschiedlicher Zusammensetzung erzeugt werden.

Eine bessere Anpassung der Beugungsreflexe konnte mit einem 2-Phasenfit erreicht werden (siehe Abb. 37).

	Ge₂Sb₂Te₄ kubisch
Raumgruppe	<i>Fm</i> $\bar{3}$ <i>m</i>
Profilform	5
Winkelbereich	10 – 90° 2θ
a / Å	5.9839(5)
b / Å	5.9839(5)
c / Å	5.9839(5)
α / °	90.0
β / °	90.0
γ / °	90.0
V / Å³	214.27(3)
GOF / χ²	2.900
R_{Bragg} / %	6.82
R_{wp} / %	8.05

Tabelle 4.3: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

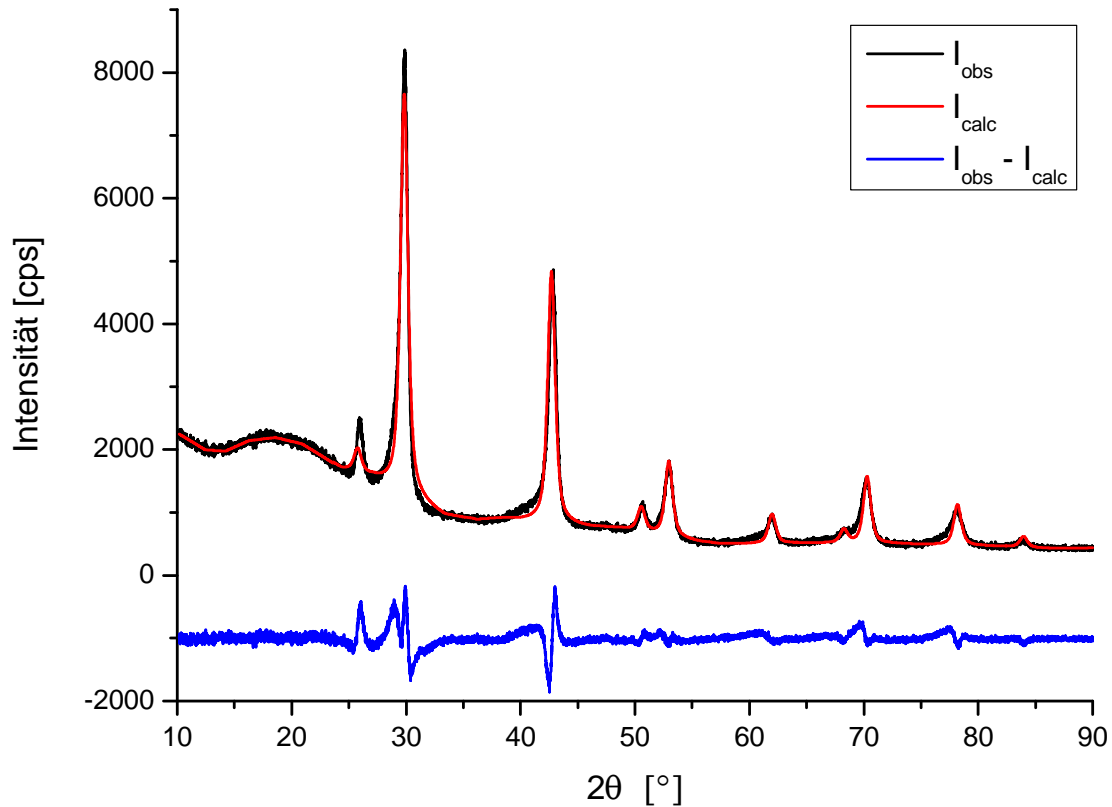


Abb. 35: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ in der kubischen Phase, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Schwarz = gemessene Intensität, rot = angepasste Intensität, Differenzkurve unten im Diagramm.

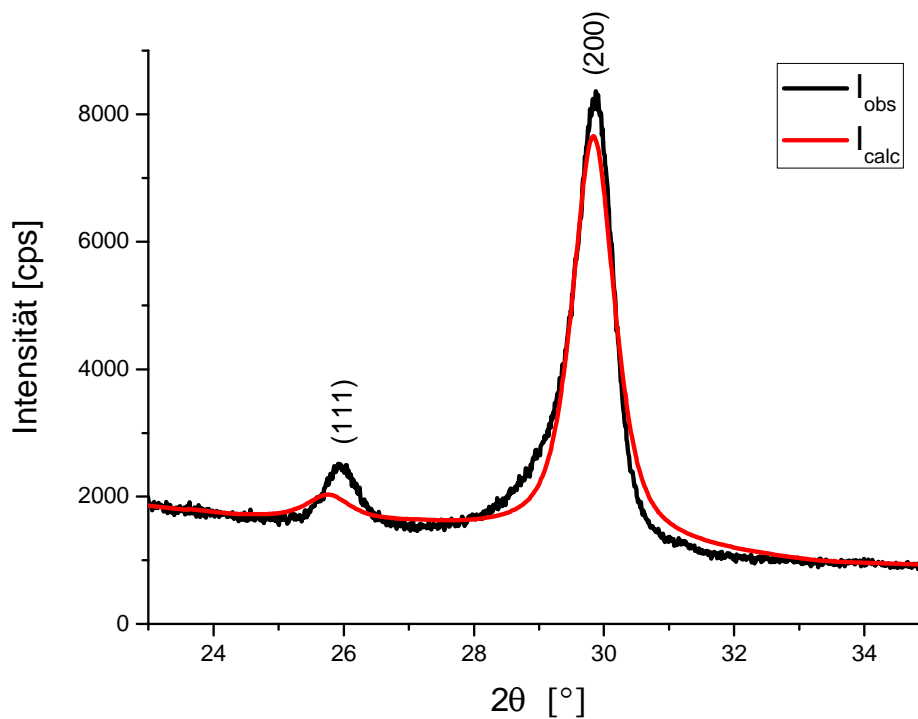


Abb. 36: Ausschnitt der Rietveld-Verfeinerung aus Abb. 35. Peaks mit $hkl = \text{ungerade}$ sind systematisch verschoben (siehe (111)-Reflex).

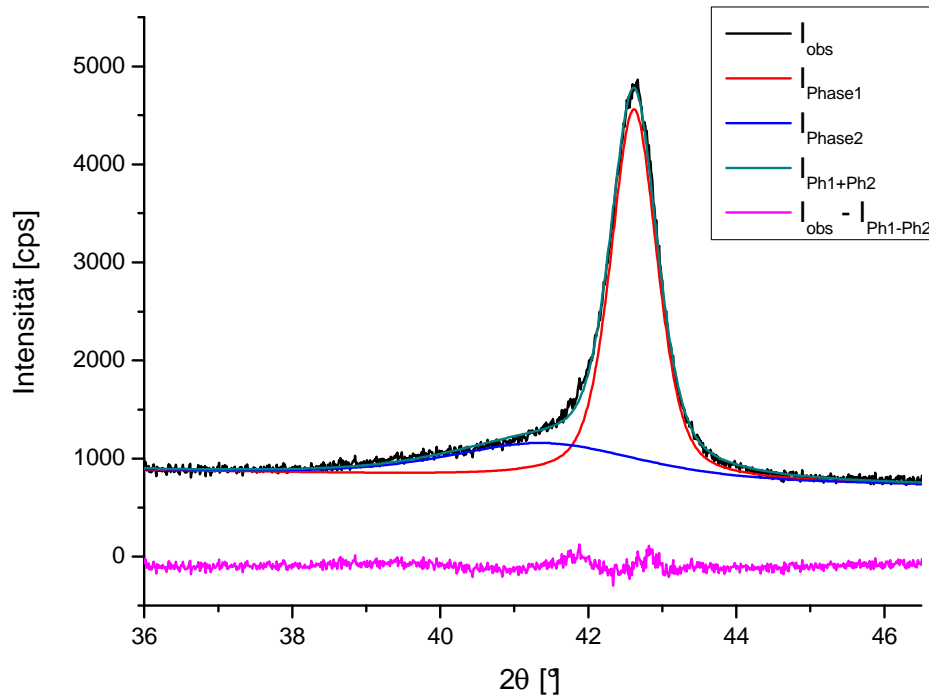


Abb. 37: 2-Phasen-Profilfit des (220)-Reflexes der kubischen Phase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$

Eine Verbreiterung von Reflexen kann durch die Teilchengröße, Stress und Strain verursacht werden. Die Abschätzung der mittleren Kristallitgröße D erfolgte mit der Scherrer-Gleichung:

$$D = \frac{K \cdot \lambda \cdot 180 / \pi}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (4.1)$$

Dabei ist K die Scherrer-Konstante ($K = 0.9394$ für das kubische Kristallsystem), λ die Wellenlänge in nm, β die Halbwertsbreite der Reflexes und θ die Reflexlage.

Der 2-Phasenfit beschreibt das erhaltene Reflexprofil sehr gut (rote und blaue Linie in Abb. 37). Die eine Phase bei größeren Streuwinkeln (rote Linie) hat eine durchschnittliche Kristallitgröße von ca. 19 nm, die zweite Phase (blaue Linie) ist nanokristallin mit einer mittleren Kristallitgröße von ca. 7 nm. Die durchschnittlichen Kristallitgrößen wurden für mehrere Reflexe bestätigt.

In Abb. 38 ist das Röntgendiffraktogramm (Winkelbereich $10 - 80^\circ$ 2θ , Schrittweite 1.00° , Messzeit pro Schritt 1000 s) einer bisher unbekanntes Hochtemperaturphase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ dargestellt. Diese Phase wurde durch Tempern bei 400°C in Argonatmosphäre erhalten. Die gebildete Verbindung ist nicht phasenrein, sondern erhält Verunreinigungen an Sb und Te (siehe Abb. 38). Bevor eine Rietveld-Verfeinerung durchgeführt werden kann, muss die

Elementarzelle bestimmt werden. Im nächsten Schritt muss ein Strukturmodell gefunden werden, wobei im hexagonalen Kristallsystem nur wenige Raumgruppen eindeutig sind, so dass Modelle in vielen dieser Raumgruppen gefittet werden müssen. Diese Untersuchungen sollen zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt werden.

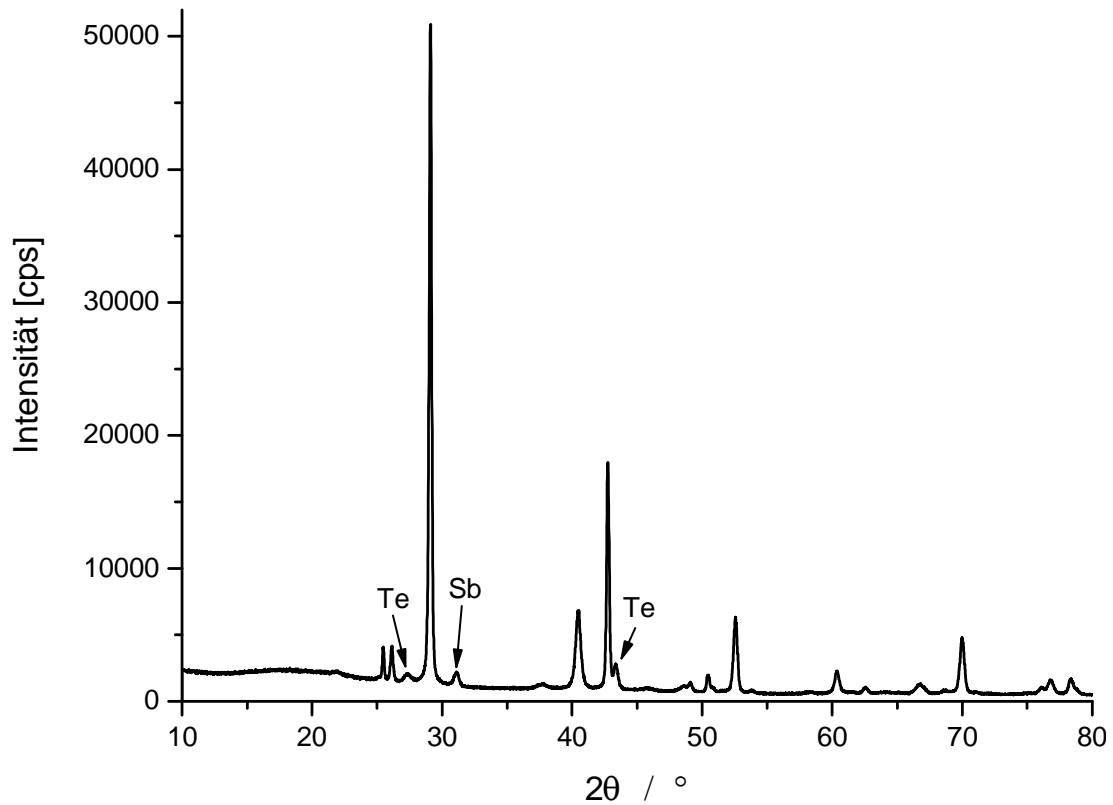


Abb. 38: Röntgendiffraktogramm einer bisher unbekanntenen Hochtemperaturphase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$. Neben der Hauptphase liegen Sb und Te vor.

4.4 Transmissionselektronenmikroskopische Untersuchungen (TEM)

Im folgenden Abschnitt werden elektronenmikroskopische Untersuchungen an GeSb_2Te_4 , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, die mit PD Dr. L. Kienle (MPI Stuttgart) durchgeführt wurden, diskutiert. Ein Vorteil von TEM ist die Möglichkeit zur Kombination unterschiedlicher Techniken, so dass die experimentelle Voraussetzung für eine umfassende Charakterisierung der Phasenwechselmaterialien erfüllt ist. Mit der experimentellen Ausstattung des Philips CM30 ST können folgende Kenngrößen bestimmt werden:

- Partikelformen und -größen, z. B. durch Hell- oder Dunkelfeldabbildungen
- Kristallinität durch Abbildungen, Fouriertransformierten Abbildungen und Elektronenbeugungsdiagrammen
- Zusammensetzung und Homogenität kleinster Bereiche durch EDX-Analysen (laterale Auflösung ca. 20 nm)
- Realstruktur und Kristalldefekte, z.B. durch Rekonstruktion von Grenzflächen anhand der Interpretation von Fokussereien
- Struktureigenschaften stark fehlgeordneter Kristalle durch Simulationen der diffusen Elektronenstreuung

Ein weiterer Vorteil der HRTEM-Analyse gegenüber anderen Analyseverfahren der Strukturaufklärung liegt in der lokalen Auflösung auf einer Nanometerskala. Daher können detaillierte Strukturinformationen an wenigen Nanometer großen Kristallen und Körnern erhalten werden.

Bei den für HRTEM-Untersuchungen üblichen Beleuchtungsbedingungen fand keine Phasenumwandlung der Materialien statt, vgl. allerdings 1. Stadium der Transformation von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$. Für die in-situ Transformationen von amorphen Proben wurde eine wesentlich höhere Strahlendosis durch Entfernen der Kondensorblende eingestellt. Die höhere Dosis zeigt sich in einer ca. 40-fachen Erhöhung des Probenstroms gegenüber dem unter den herkömmlichen HRTEM-Bedingungen gemessenen.

4.4.1 GeSb₂Te₄

Für die Untersuchung an GeSb₂Te₄ wurden ca. 30 nm dicke Filme auf kohlebeschichteten Kupfernetzchen durch Magnetron-Sputtern hergestellt. EDX-Analysen ergaben eine mittlere Zusammensetzung von ca. 14 Atom-% (At-%) Ge, 33 At-% Sb und 53 At-% Te (vgl. Übersichtstabelle der EDX-Analysen im Anhang). Die Varianz der Messpunkte liegt bei ca. 1 At-%, so dass bei guter Probenhomogenität eine signifikante aber geringe Abweichung von der Nominalzusammensetzung GeSb₂Te₄ (14 At-% Ge, 29 At-% Sb, 57 At-% Te) nachgewiesen werden konnte. Die Filme sind amorph (Abb. 39, oben) und auch nach Spectral-Imaging-Analysen chemisch homogen. Vor den Bestrahlungsexperimenten ergeben transmissionselektronenmikroskopische Techniken im Regelfall keine Hinweise auf nanoskalige Bereiche mit erkennbarer Fernordnung, z.B. definierte Kontraste im Hochauflösungsmodus die mit Atomanordnungen auf Netzebenen korrelieren. Die Fouriertransformierten der hochaufgelösten Abbildungen sowie die Feinbereichsbeugungsdiagramme weiter Bereiche zeigen dementsprechend wenig strukturierte diffuse Ringe und keine Bragg-Intensitäten.

Die Realstruktur von definierten Bereichen des Films verändert sich bei der Erhöhung der Strahlendosis charakteristisch. Die für die Kristallisation vorgesehenen Bereiche können durch Verschieben der Probe im Hellfeldmodus ausgewählt werden. Bei der Kristallisation entstehen zunächst zahlreiche nanoskopische Kristallisationskeime („Körner“) mit einem typischen Durchmesser von ca. 10 nm. Die Beugungsbilder zeigen nach der in-situ Transformation Braggreflexe auf konzentrischen Kreisen um 000 (Abb. 39, unten). Die d-Werte und die Indizes der Kreise korrelieren mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur und sind in guter Übereinstimmung mit den Literaturdaten [19] ($Fm\bar{3}m$, $a = 6.0430(9) \text{ \AA}$).

Die kubischen Körner sind nach primärer Bestrahlung in einer amorphen Matrix eingebettet und rotationsfehlgeordnet, jedoch ohne erkennbare Systematik z.B. im Sinne einer polysynthetischen Verzwilligung. Im Hochauflösungsmodus sind geringfügige Verzerrungen in der kubischen Struktur erkennbar. Häufig bildet die Zonenachse $[110]_{\text{kub}}$ eine Vorzugsorientierung der Körner, der Effekt ist aber nicht dominant, da Beugungsdiagramme keine Hinweise auf Textur liefern, wie etwa Pseudoauslöschungen, vgl. Kapitel 4.4.3.

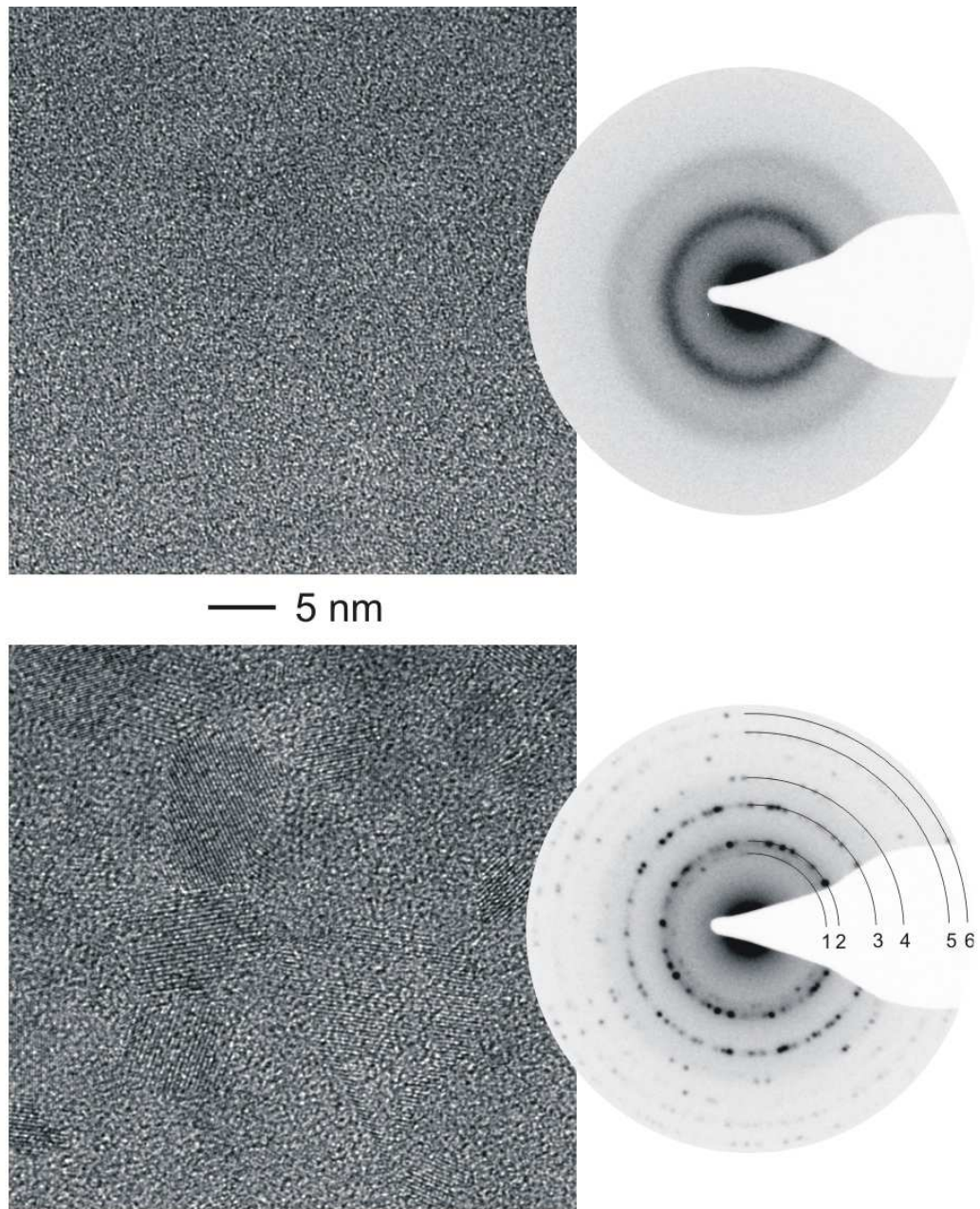


Abb. 39 HRTEM-Untersuchung an GeSb_2Te_4 :
HRTEM-Abbildung und Elektronenbeugungsbild der amorphen (oben) und der kubischen Phase (unten)

Reflex Nr.	(hkl)	d-Werte / Å	d-Werte nach [19] / Å
1	(111)	3.49	3.49
2	(200)	3.05	3.02
3	(220)	2.14	2.14
4	(222)	1.74	1.74
5	(400)	1.52	1.51
6	(420)	1.36	1.35

Tabelle 4.4: Vergleich der gemessenen d-Werte der kubischen Phase von GeSb_2Te_4 mit dem Modell von Matsunaga et al. [19]

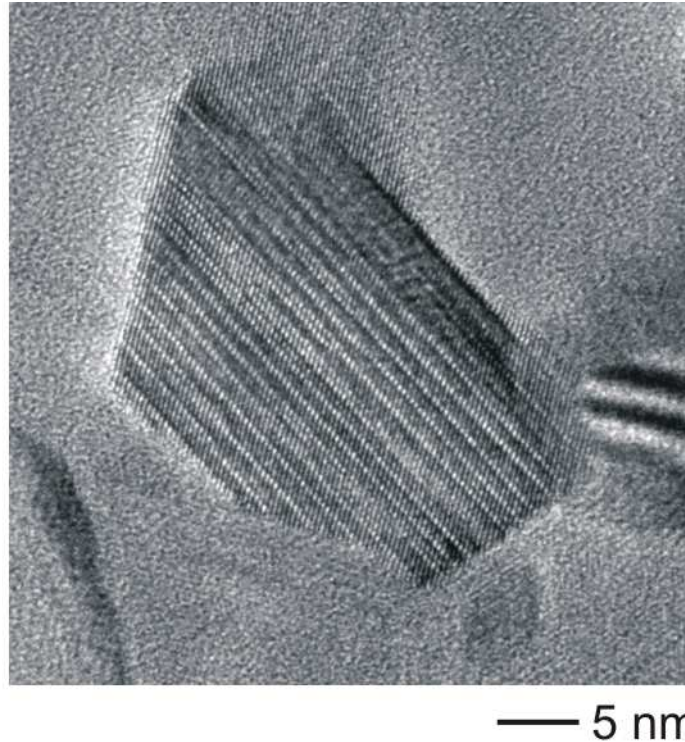


Abb. 40: Kristallines Korn mit deutlicher Differenzierung von $\{111\}_{kub}$

Nach längerer Bestrahlung bei hoher Dosis bilden sich aus dem kubischen Primärprodukt stark fehlgeordnete Realkristalle, die als trigonale Schichtvarianten interpretiert werden können. Die vormals kubischen Körner vergrößern nur in geringem Maße während der andauernden Bestrahlung. In Abb. 40 ist der schichtartige Charakter durch die parallelen Linien im Hochauflösungskontrast abgebildet worden. Das abgebildete Korn ist bezüglich der kubischen Basisstruktur längs $[110]_{kub}$ orientiert. Linien mit weißen Punktkontrasten korrespondieren mit einer der Ebenen $\{111\}_{kub}$, welche senkrecht zur Projektionsebene (dasselbe gilt für eine der Ebenen $\{110\}_{kub}$) orientiert sind. Diese Ebenen werden im Folgenden als Ebenen des Typs $(001)_{trig}$ betrachtet. Die unterschiedlichen Abstände zwischen benachbarten Linien deuten auf ein kohärentes Verwachsen unterschiedlicher Schichtvarianten auf der Nanometerskala hin. Hier und bei allen anderen untersuchten Körnern bildet sich als Hauptkomponente eine Struktur aus, die bereits für GeSb_2Te_4 beschrieben wurde ($d(003)_{trig} \sim 14.0 \text{ \AA}$) [24] und die auch in Form größerer homogener Domänen auftritt (vgl. Abb. 41). Hier wurde ein kristalliner Bereich durch Verkippung längs $[110]_{kub}$ orientiert. Die Differenzierung der $\{111\}_{kub}$ -Ebenen in parallele Linien ist deutlich erkennbar. Die Linien bilden eine periodische Überstruktur, wie auch das beigefügte Feinbereichsbeugungsdiagramm unterstreicht, welches die Hauptstruktureflektre und die Intensitäten einer vierfachen Überstruktur längs $[111]^*_{kub}$ zeigt.

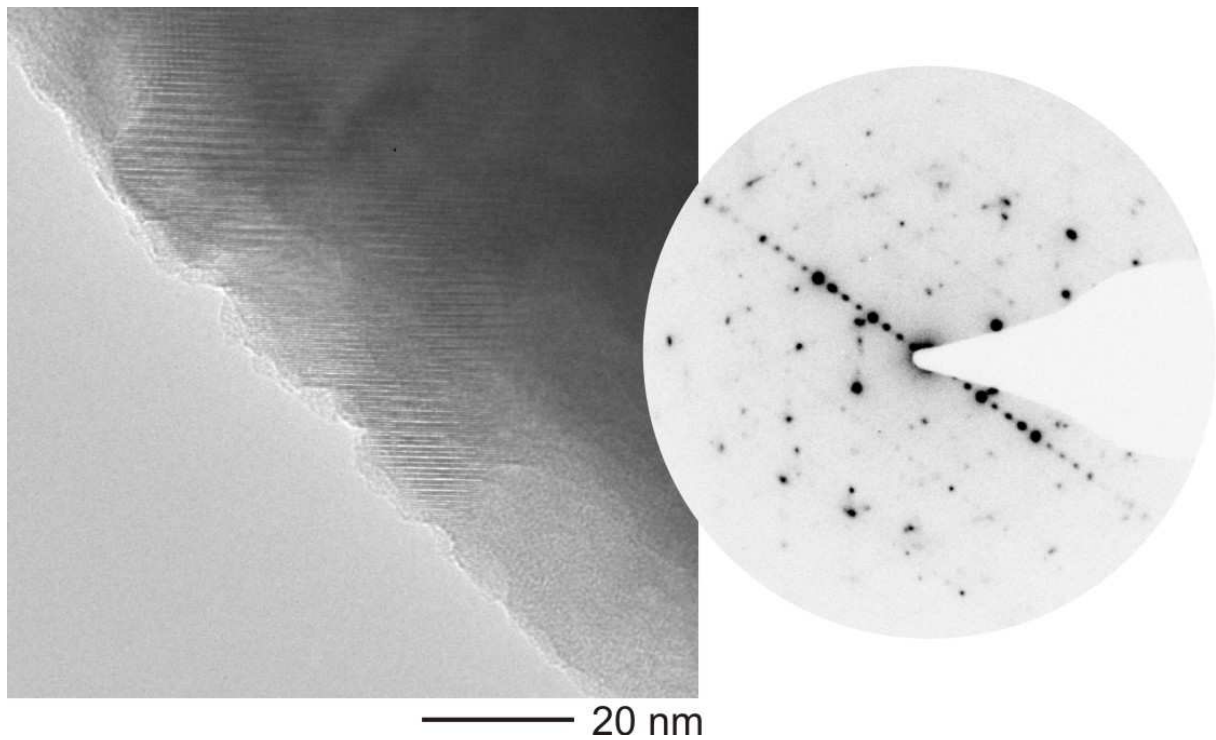


Abb. 41: Hochaufgelöste Abbildung eines GeSb_2Te_4 -Films mit Beugungsbild

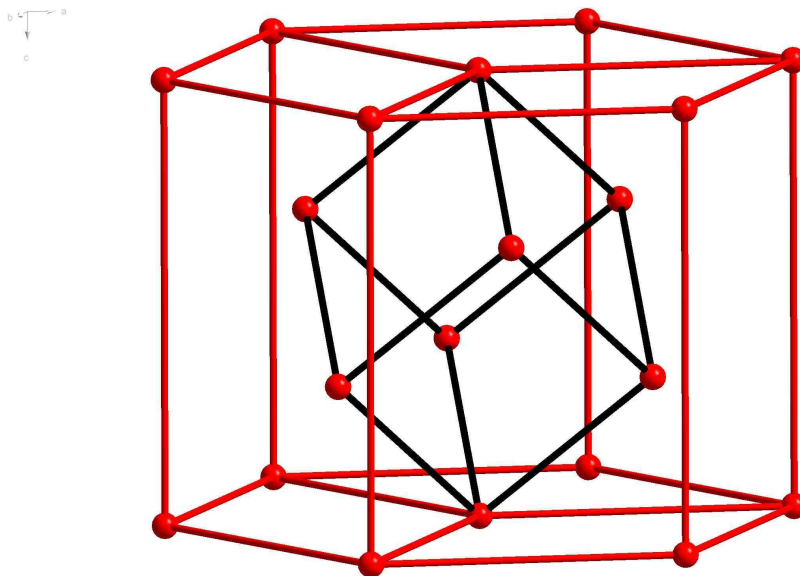


Abb. 42: Kubische Zelle in einer tripelhexagonalen R-Zelle: Eine der $\langle 111 \rangle_{\text{kub}}$ -Richtungen entspricht der $(001)_{\text{trig}}$ -Richtung der hexagonalen Elementarzelle.

Die relative Orientierung der kubischen und trigonalen Phasen folgt strengen geometrischen Gesetzen. Die Überstrukturbildung wird stets längs einer der $\langle 111 \rangle_{\text{kub}}^*$ -Richtungen beobachtet, d. h. die partielle Ordnung der Atome in den $(001)_{\text{trig}}$ -Ebenen bildet sich in genau

einer der $\{111\}_{\text{kub}}$ -Ebenen. Der Zusammenhang zwischen kubischer und trigonalen Metrik ist in Abb. 42 veranschaulicht. Eine kubische Elementarzelle, Würfel mit schwarzen Kanten, kann als tripelhexagonale R-Zelle mit speziellem c/a -Verhältnis betrachtet werden (vgl. rote Kanten). Die kubische Zelle ist so orientiert, dass eine der $\langle 111 \rangle_{\text{kub}}$ -Richtungen $[001]_{\text{trig}}$ entspricht, und somit auch eine der $\{111\}_{\text{kub}}$ der Ebene $(001)_{\text{trig}}$.

Eine Minoritätskomponente mit einem Schichtabstand von ca. 10.0 Å wurde ebenfalls beobachtet. Dieser Schichtabstand ist bei den ternären Ge-Sb-Te-Phasen bisher noch nicht beschrieben worden. Die hexagonale Strukturvariante von Sb_2Te_3 [76] zeichnet sich zwar durch diesen Schichtabstand aus, der Nachweis von Sb_2Te_3 -Domänen gestaltet sich aber schwierig. Die Minoritätskomponente bildet keine ausgedehnten und von der Matrix isolierten Bereiche, so dass die zur Verfügung stehenden analytischen Methoden eine zu geringe laterale Auflösung besitzen, um derartige Inhomogenitäten durch Elektronenspektroskopie nachzuweisen. Weiterhin muss bedacht werden, dass sich die Kristallisation und eine mögliche Phasenseparation primär an der Oberfläche der Filme abspielen könnte, so dass die chemische Information durch Mittelung längs der Filmnormalen verrauscht sein könnte.

Eine vergleichende Analyse von in-situ und durch Heizen im Ofen ("ex-situ") transformierten Filmen zeigt, dass analoge kristalline Produkte entstehen. Dieser Befund wurde auch bei den nachfolgend beschriebenen Verbindungen erhärtet, so dass eine Probenerwärmung als die maßgebliche Ursache der in-situ Transformation von Phasenwechselmaterialien herausgearbeitet werden konnte.

4.4.2 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$

Dünne Filme mit einer Zusammensetzung nahe $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ wurden durch Magnetron-Sputtern auf TEM-Netzchen hergestellt. Die untersuchte Probe hat eine Zusammensetzung von 24 At-% Ge, 28 At-% Sb und 48 At-% Te (siehe Anhang). Um die Homogenität der hergestellten Filme zu überprüfen, wurde von einer 30 nm dicken Filmprobe eine Spectral-Imaging-Analyse durchgeführt. Diese Technik erlaubt eine enge Verknüpfung zwischen Abbildung und Spektrum, da von jedem Pixel einer Abbildung ein vollständiges EDX-Spektrum abgerufen werden kann und Elementverteilungen auf Linien und in definierten Flächen berechnet werden können. Die laterale Auflösung kann in günstigen Fällen und bei Einsatz einer Drift-Kompensation bis zu 10 nm betragen. Im vorliegenden Fall konnte sichergestellt werden, dass keine lateral ausgedehnten Nebenphasen durch Zonenbildung in

der Filmebene entstanden. Die Anwesenheit kleinster Ausscheidungen kann allerdings nicht völlig ausgeschlossen werden, vgl. Diskussion in Kapitel 4.4.1.

Abb. 43 zeigt eine Spectral-Imaging-Analyse eines kristallisierten Bereiches. Die Probe weist eine homogene Energieverteilung der charakteristischen Röntgenlinien auf, auch für die akzentuierten Bereiche der Dunkelfeldabbildung, die das Vorliegen von kristallinen Körnern anzeigen. Tellur liegt in der Filmkante in einer doppelt so hohen Konzentration wie Germanium und Antimon vor. Dies ist an der deutlich intensiveren Rotfärbung des Tellursegments (Abb. 43, unten links) gegenüber den Ge- und Sb-Ausschnitten (Abb. 43, oben) zu erkennen und wird auch durch die Quantifizierung der Daten bestätigt.

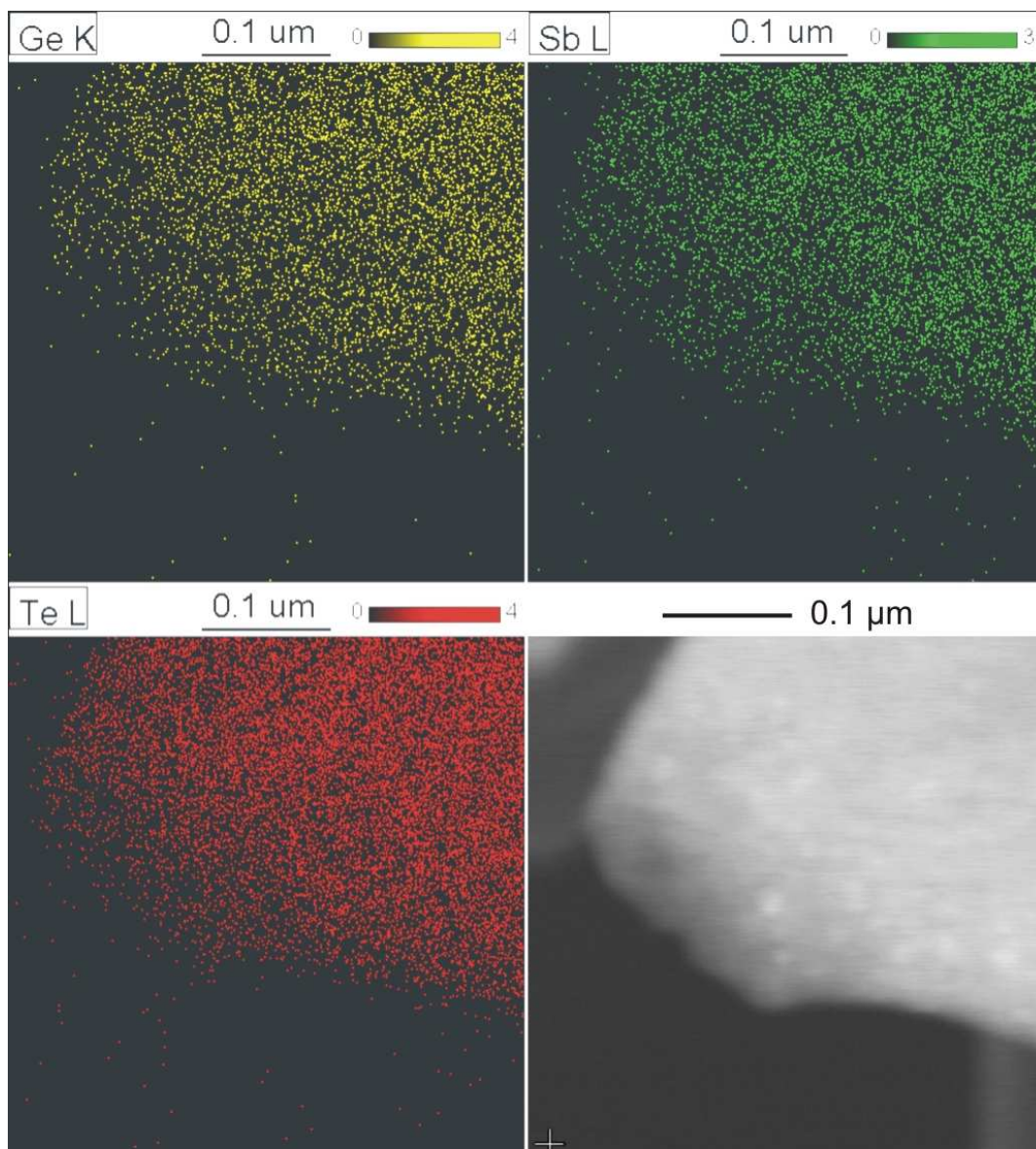


Abb. 43: *Spectral imaging an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$:
Flächenanalyse für die angegebenen Röntgenlinien (Ge K, Sb L und Te L)
Unten rechts: Dunkelfeldabbildung: Der Elektronenstrahl wurde vor dem Mapping auf den Kristall fokussiert.*

Die Zusammensetzung der bei den in-situ Untersuchungen bestrahlten Probenbereiche ändert sich im Regelfall nicht, so dass man davon ausgehen kann, dass die amorphe und die kristalline Phase tatsächlich eine Stöchiometrie nahe der Nominalzusammensetzung aufweisen. Es existiert möglicherweise eine strukturelle Verwandtschaft zwischen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ und GeSb_2Te_4 , jedoch sind bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ die Oktaederlücken vollständig besetzt.

In Bezug auf die Phasentransformation zeigt $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ein besonders interessantes Verhalten. Bei den in-situ Untersuchungen kann man je nach eingesetzter Strahlendosis zwei Stadien der Transformation unterscheiden:

1. Stadium:

Vor den Bestrahlungsexperimenten ist der $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Film amorph (siehe Abb. 44, oben); mit einsetzender Kristallisation bilden sich kleine kubische Körner in der amorphen Matrix. Trotz dieser Analogie unterscheidet sich der Transformationsmechanismus von dem bei GeSb_2Te_4 beschriebenen Mechanismus. Im Gegensatz zu GeSb_2Te_4 führen bereits geringfügige Strahlendosen zur einsetzenden Kristallisation. In einigen Fällen konnte eine Transformation selbst durch low-dose-Techniken nicht verhindert werden.

Die kubischen Körner von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ zeigen keinerlei Vorzugorientierung (siehe Abb. 44, unten), da die integrierte Intensität auf den konzentrischen Kreisen der Fouriertransformierten keinerlei Anomalien aufweist, z.B. in Form einer Auslöschung einer kinematisch erlaubten Reflexklasse. Typische Abmessungen der kubischen Kristalle sind hier zwischen 5 und 20 nm. Abb. 45 zeigt eine Hellfeld-Abbildung mit einem Elektronenbeugungsbild vor und nach der ersten Transformation. Der marginale Beugungscontrast im Hellfeld korreliert mit dem amorphen Zustand der Probe vor der Transformation. Nach der Transformation werden die kristallinen Körner mit starkem Kontrast im Hellfeld abgebildet. In Tabelle 4.5 sind die jeweiligen d-Werte der konzentrischen Kreise (Abb. 45, unten) aufgeführt:

Reflex Nr.	(hkl)	d-Wert / Å
1	(111)	3.43
2	(200)	2.99
3	(220)	2.11
4	(222)	1.72

Tabelle 4.5: d-Werte der Reflexserie der ersten Transformation für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$

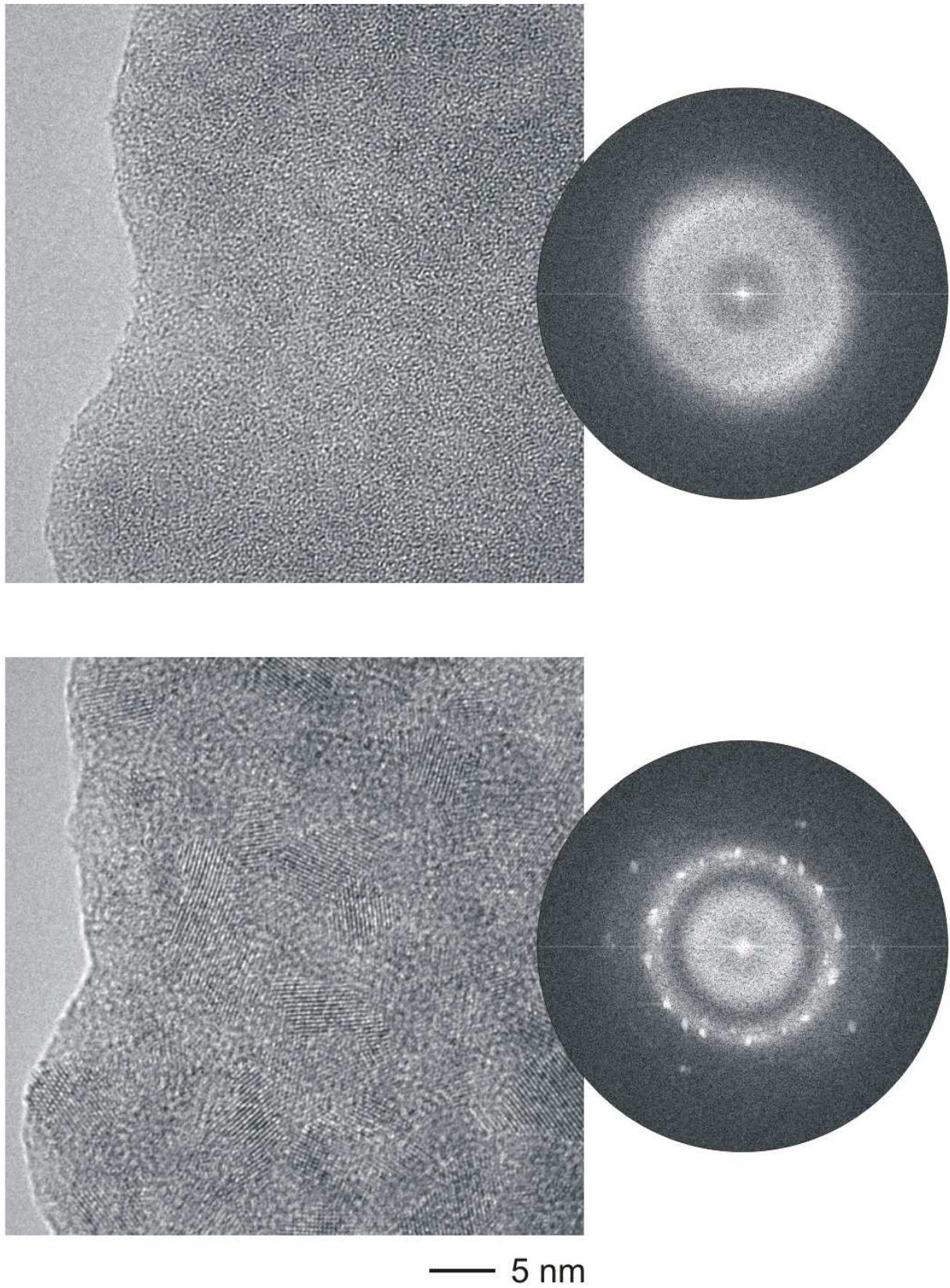


Abb. 44: HRTEM-Untersuchung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$: HRTEM-Abbildung und Fouriertransformierte der amorphen (oben) und der kubischen Phase (unten)

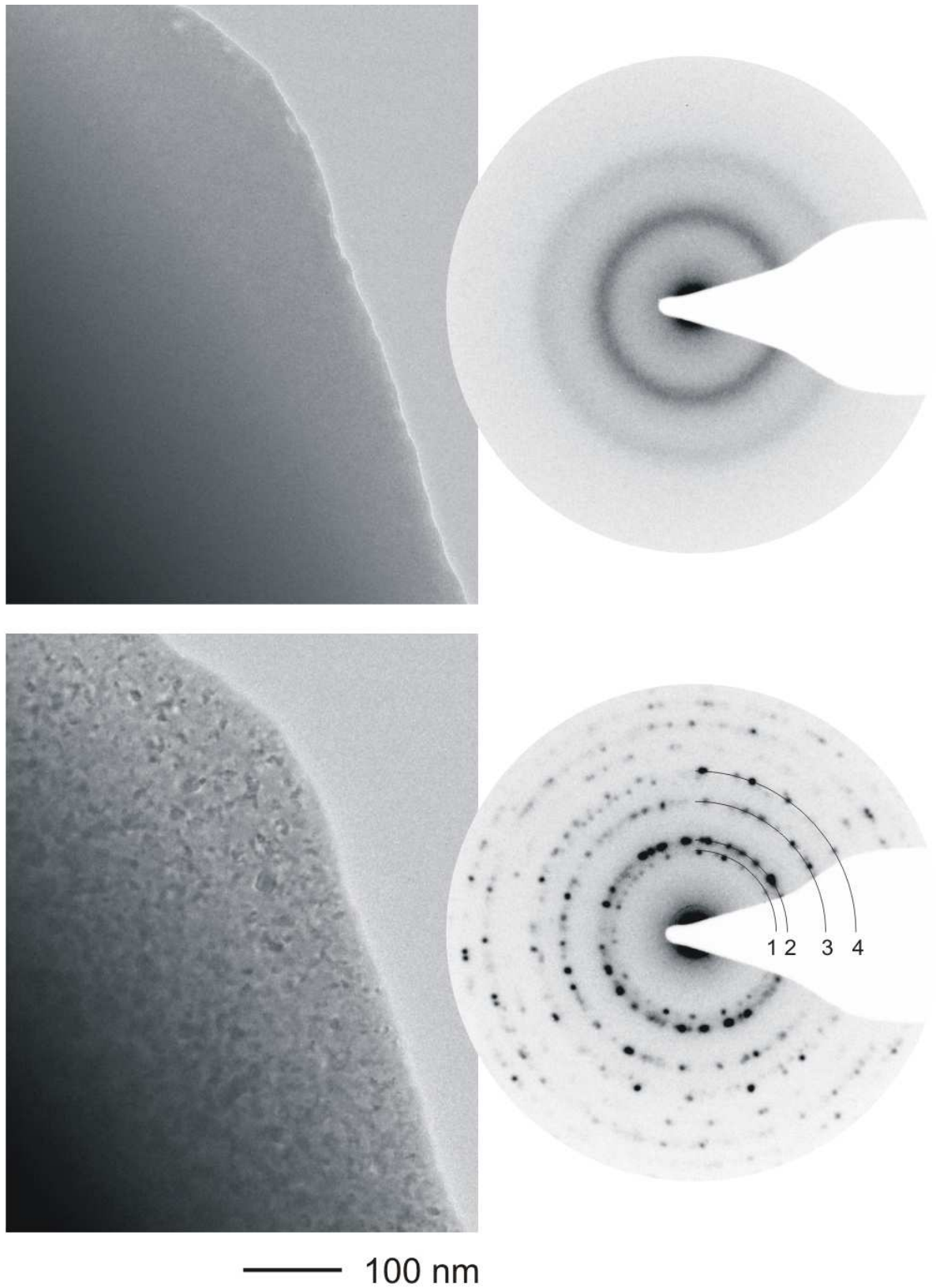


Abb. 45: TEM-Untersuchung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$: Hellfeld-Abbildung und Elektronenbeugungsbild der amorphen (oben) und der kubischen Phase (unten)

2. Stadium

Die hohe Strahlendosis, die zur Kristallisation von GeSb_2Te_4 angewendet wurde, initiiert bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ eine zweite Transformation. Ausgehend von den kristallinen Körnern (vgl. 1. Stadium) bilden sich homogene, großflächig ausgedehnte Einkristalle. Die Gestalt der Probe in Form eines Films bleibt erhalten, so dass ein Schmelzen als Ursache dieser Transformation ausgeschlossen werden kann. Ein bemerkenswerter Gegensatz zu allen bislang beschriebenen Transformationen schreitet hier die Umwandlung auch in den nicht primär bestrahlten Bereichen rasch fort. Die Struktur der einkristallinen Filme wird im Folgenden dem kubischen System zugeordnet. Dies ist allerdings nur eine Näherung, da eine anomal hohe Dichte planarer Defekte vorliegt und außerdem in den meisten Beugungsdiagrammen signifikante Verzerrungen der kubischen Metrik auftreten, insbesondere Abweichungen von der Achsenorthogonalität. Die nachfolgenden Beugungsdiagramme (siehe Abb. 46) zeigen zwei unterschiedliche, zuvor transformierte Bereiche in der Zonenachsenorientierung $[110]_{\text{kub}}$. Die Beugungsdiagramme deuten durch Satellitenreflexe und diffuse Streuung auf – im Detail – unterschiedliche Realstrukturen hin, trotzdem kann in allen Fällen ein gemeinsames Realstrukturprinzip herausgearbeitet werden.

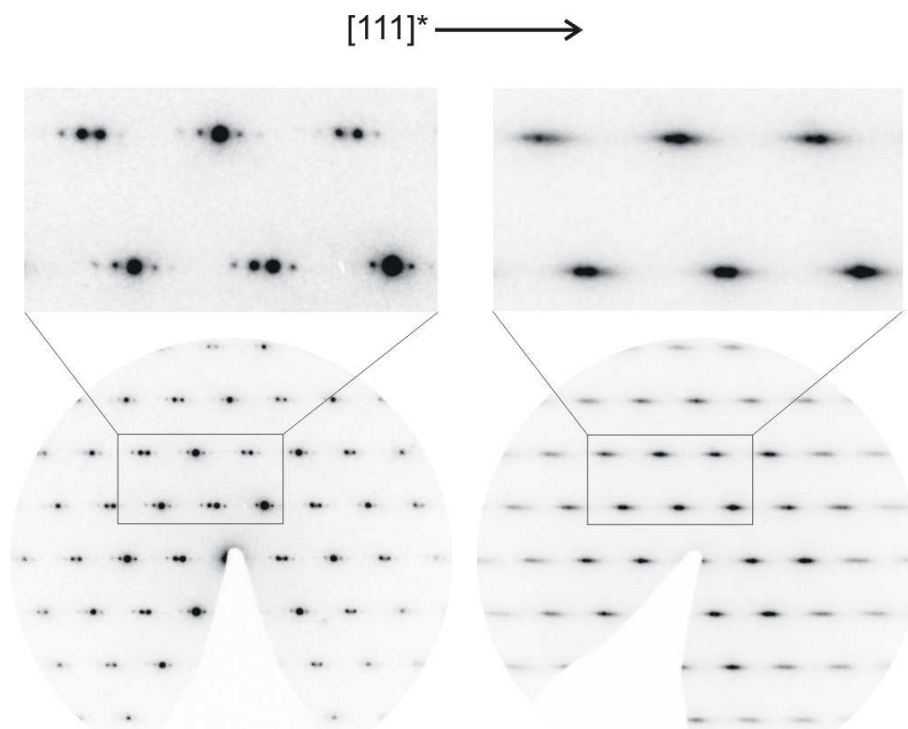


Abb. 46: *Feinbereichsbeugung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$: Feinbereichsbeugungsdiagramme nach zweiter Transformation (Zonenachse $[110]_{\text{kub}}$). Links: Satellitenreflexe längs $[111]^*$, rechts: diffuse Streuung längs $[111]^*$*

Die Satelliten bzw. diffusen Streaks sind in allen Beugungsdiagrammen mit signifikanten Bragg-Intensitäten auf hhh_{kub} nachweisbar. Die stabartige Geometrie der diffusen Streuung wurde durch Verkipfungsexperimente verifiziert. Somit liegt im Falle diffuser Streaks eine eindimensionale Fehlordnung von in sich geordneten schichtartigen Strukturbausteinen vor. HRTEM-Untersuchungen bestätigen dieses Modell der Defektstruktur. Die Realkristalle bestehen aus einer lamellenartigen Anordnung von Antiphasendomänen (APD). Die Pfeile in Abb. 47 (rechts) verdeutlichen die definierte Verschiebung relativ zu $[111]_{\text{kub}}^*$ zwischen den benachbarten APD-Lamellen. Bereiche zwischen den Lamellen zeigen in der Hochauflösung den gemittelten Kontrast der verschobenen Lamellen (siehe Aufsplitten der Punktkontraste in Abb. 47, rechts). Die Domänengrenzen verlaufen meist ungefähr parallel zu einer der $\{111\}_{\text{kub}}$ -Ebenen und damit in gerader Linie, Abweichungen treten nur in vereinzelten Fällen auf (vgl. Abb. 47, links). Bei ungeradem Verlauf zeigen sich in den Fouriertransformierten der hochaufgelösten Abbildungen charakteristische Variationen der Ausrichtung der diffusen Streaks. Je nach Dicke und Periodizität aufeinanderfolgender $(111)_{\text{kub}}$ -Lamellen ergeben sich z.B. die oben beschriebenen Streaks und Satelliten. Starke Variationen in den Dicken benachbarter Lamellen produzieren diffuse Streaks, eine quasi-periodische Abfolge von definierten Lamellendicken eine modulierte Struktur mit Satellitenreflexen. Im Gegensatz zu den Transformationen von GeSb_2Te_4 entstehen bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ keine trigonalen (oder hexagonalen) Strukturen mit systematischer Vervielfachung von c_{trig} , auch nicht in nanoskaligen Bereichen der transformierten Filme. Das Auftreten einer hohen Dichte von Antiphasengrenzen und eine lamellenartige Realstruktur ist ungewöhnlich, wurde aber bei Intermetallphasen und in Metall-Nanopartikeln bereits beobachtet [77].

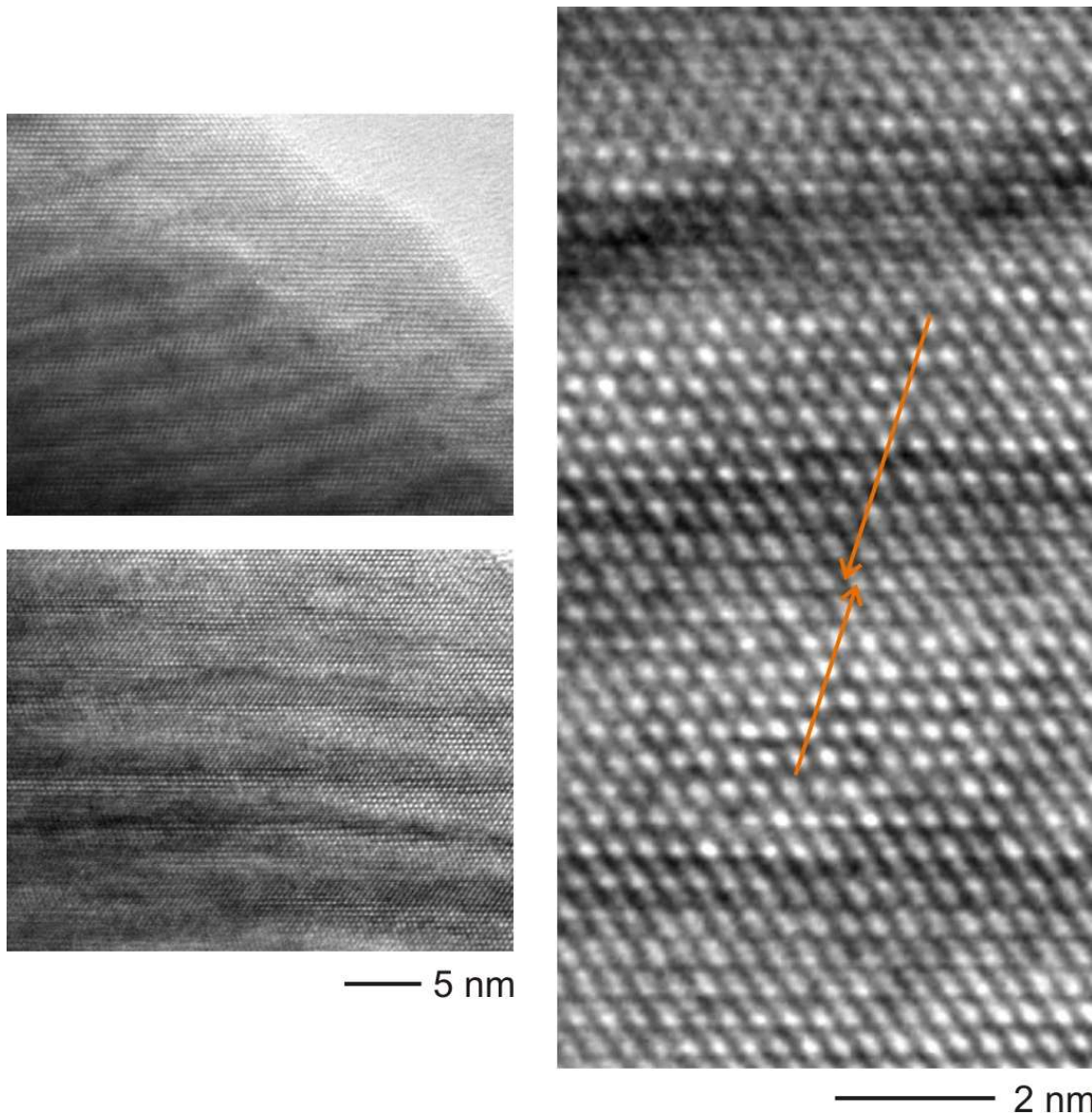


Abb. 47: Links: Hellfeldabbildungen mit unterschiedlicher Ausrichtung der Antiphasengrenzen, die Horizontale entspricht $[111]_{\text{kub}}^*$, rechts: HRTEM mit Antiphasendomänen und superpositionierten Bereichen. Die Pfeile zeigen die relative Verschiebung der Antiphasendomänen.

Ex-situ geheizte $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Filme bestehen ebenfalls aus großflächigen kristallinen Bereichen. Es besteht eine enge Analogie zu den Realstruktureigenschaften der in-situ geheizten Filme. Auch hier dominieren kubisch verzerrte Schichtvarianten, vgl. Beschreibung oben. Dieser Befund belegt erneut, dass die durch Elektronenbestrahlung ausgelösten in-situ Transformationen analog zu den ex-situ Transformationen ablaufen und zu ähnlichen Produkten führen. Die Realstruktur der ex-situ geheizten Filme ist Gegenstand weiterer Realstrukturanalysen. Außerdem ist hochauflösende Elektronenspektroskopie (EELS) und Energy Filtered TEM (EFTEM) geplant, um die lokale Zusammensetzung innerhalb der $\{111\}_{\text{kub}}$ -Schichten zu erhalten.

4.4.3 $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Bei der Verbindung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ ist der durch Magnetron-Sputtern abgeschiedene Film amorph (vgl. Abb. 48, oben) und chemisch homogen. Die mittlere Zusammensetzung der analysierten Filme beträgt 20 At-% Ge, 27 At-% Sb und 53 At-% Te (siehe Anhang). Ähnlich wie bei GeSb_2Te_4 ergibt sich nur nach massiver Bestrahlung eine in-situ Transformation. Hierbei bilden sich im intakten Film zahlreiche kubisch-kristalline Körner, deren d-Werte mit den literaturbekannten Werten von Yamada *et al.* [16] im Rahmen der Fehlergrenzen übereinstimmen (siehe Tabelle 4.6). Die durch Bestrahlung entstandenen kristallinen Körner haben typischerweise einen Durchmesser kleiner als 50 nm. Die Kristallisation tritt nur innerhalb eines kreisförmigen Bereichs auf, der mit den Abmessungen des Elektronenstrahls übereinstimmt (siehe Abb. 48, links unten). In benachbarten, d.h. nicht direkt bestrahlten Bereichen finden keine Kristallisationen statt, vgl. 2. Stadium von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$.

Eine trigonale Ordnung innerhalb der kubischen Körner konnte nur nach längerer Bestrahlung erzwungen werden.

Reflex Nr.	(hkl)	d-Werte / Å	d-Werte nach [16] / Å
1	(111)	3.48	3.48
2	(200)	3.04	3.01
3	(220)	2.14	2.13
4	(311)	1.82	1.82
5	(222)	1.74	1.74
6	(400)	1.51	1.51
7	(420)	1.35	1.35

Tabelle 4.6: Vergleich der gemessenen d-Werte mit dem Modell von Yamada *et al.* [16] der kubischen Phase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

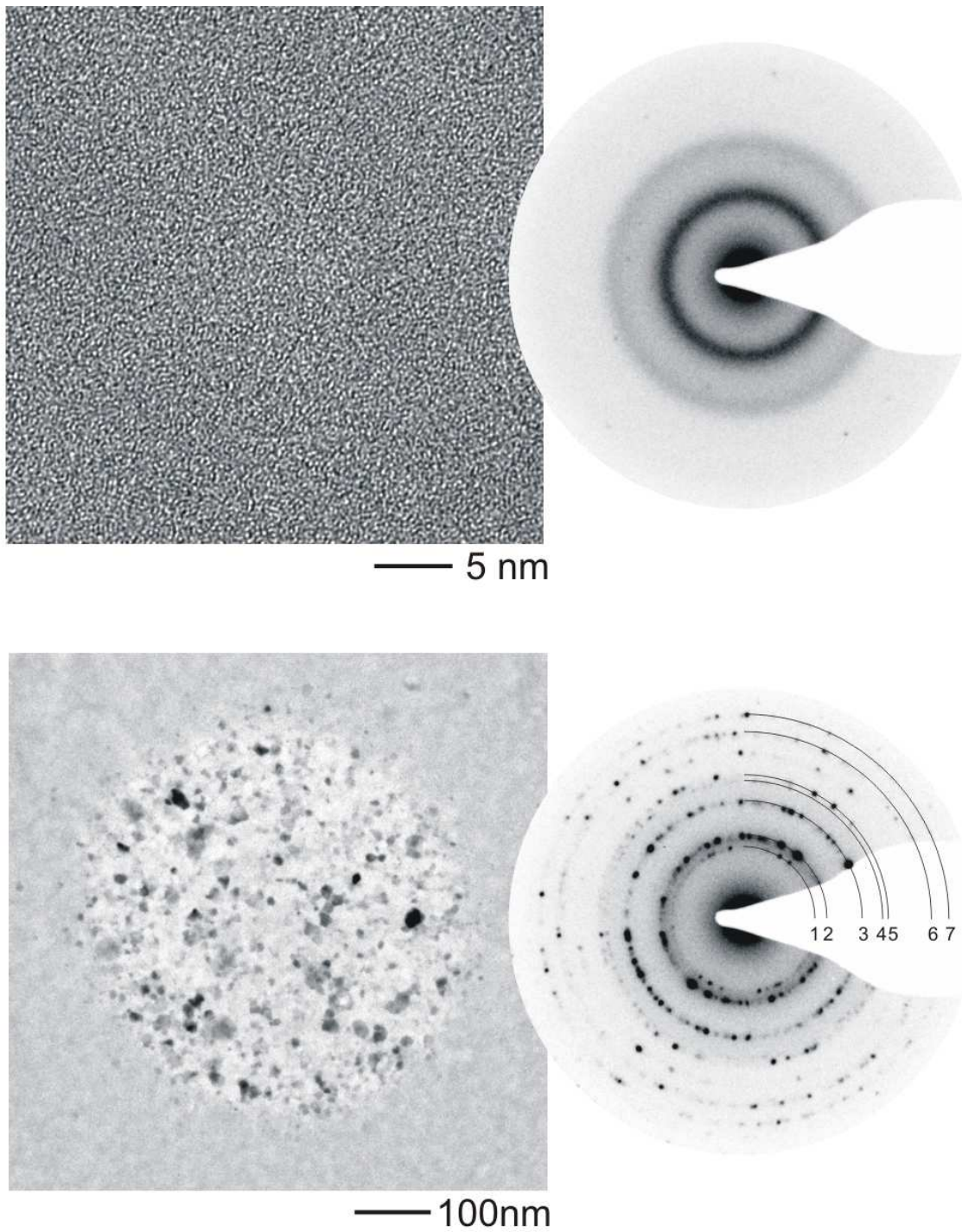


Abb. 48: *HRTEM-Untersuchung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$:
HRTEM-Abbildung und Elektronenbeugungsbild der amorphen (oben) und der
kubischen Phase (unten)*

4.4.3.1 Untersuchungen an ex-situ erwärmten Filmen

Für Untersuchungen an ex-situ getemperten Filmen wurden diese für eine Stunde in Argonatmosphäre in einem Ofen bei 180 °C erwärmt. Nach dieser Temperung erhält man nur wenige kubische Körner in einer amorphen Matrix (Abb. 49, links). Die Fouriertransformierte wurde im markierten Bereich berechnet und ist konsistent mit einer Orientierung $[110]_{\text{kub}}$ des eingebetteten Korns. Außerdem werden Bereiche mit trigonaler Ordnung nachgewiesen, die recht gut mit dem bekannten Strukturmodell von Matsunaga *et al.* koinzidieren (siehe Abb. 49, rechts). Dies unterstreicht auch der aus der Fouriertransformierten bestimmte Schichtabstand von $(001)_{\text{trig}}$.

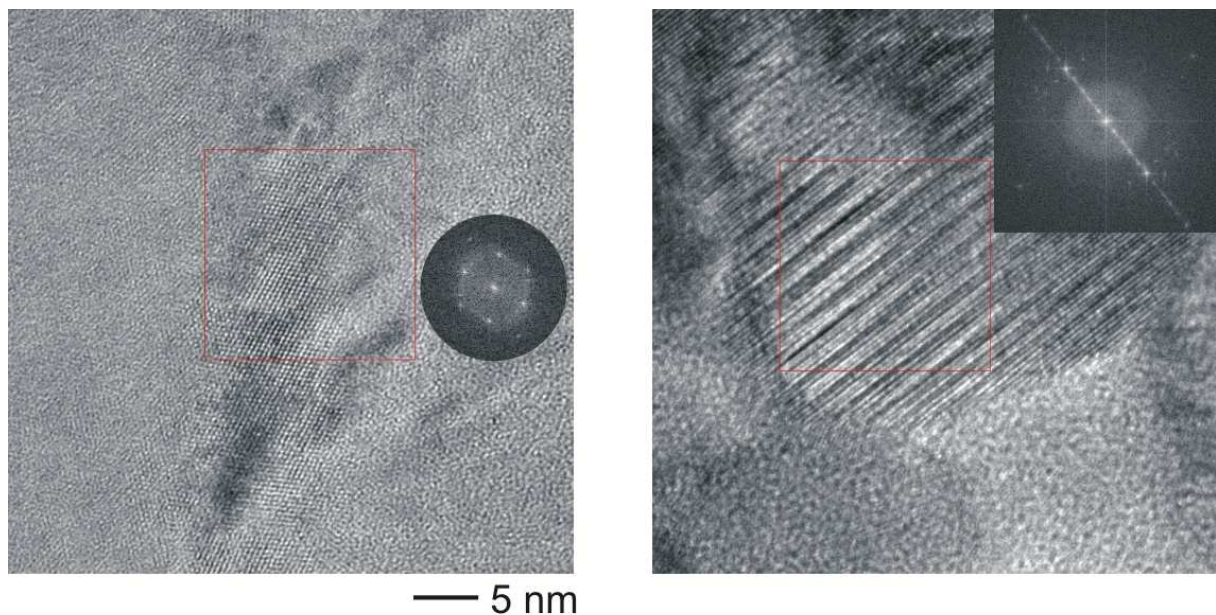


Abb. 49: HRTEM-Abbildung mit Elektronenbeugungsbild eines kubischen Korns in einer amorphen Matrix (links) und eines hexagonalen Bereichs (rechts) von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$

Die kubischen Körner können jetzt im Gegensatz zu den as-deposited Filmen durch Einwirken einer relativ geringen Strahlendosis in ausgedehnte Bereiche mit trigonaler Ordnung umgewandelt werden. Dieser Befund könnte auf einer Präorganisation der trigonalen Struktur basieren, z. B. in Form kleinster Keime mit trigonaler Ordnung. Diese sind wegen der Kontrastmittelung mit kubischen und amorphen Bereichen bei Unterschreiten einer kritischen Größe kaum nachweisbar.

Bei den ex-situ geheizten $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Filmen ist der Anteil kristalliner Körner wesentlich größer als bei den in-situ transformierten Proben. Abb. 50 zeigt die Hellfeldabbildung eines ex-situ getemperten Films. Die deutliche Akzentuierung im Beugungscontrast beruht auf

unterschiedlichen Orientierungen der einzelnen Körner. Bereits bei der gewählten moderaten Vergrößerung sind einige Bereiche mit trigonaler Ordnung anhand der streifenartigen Kontraste identifizierbar. Allerdings treten auch gröbere Muster aus parallelen Streifen auf, die nicht auf einer trigonalen Ordnung der Struktur, sondern auf einem Moire-Kontrast infolge der Überlagerung benachbarter kubischer Körner beruhen.

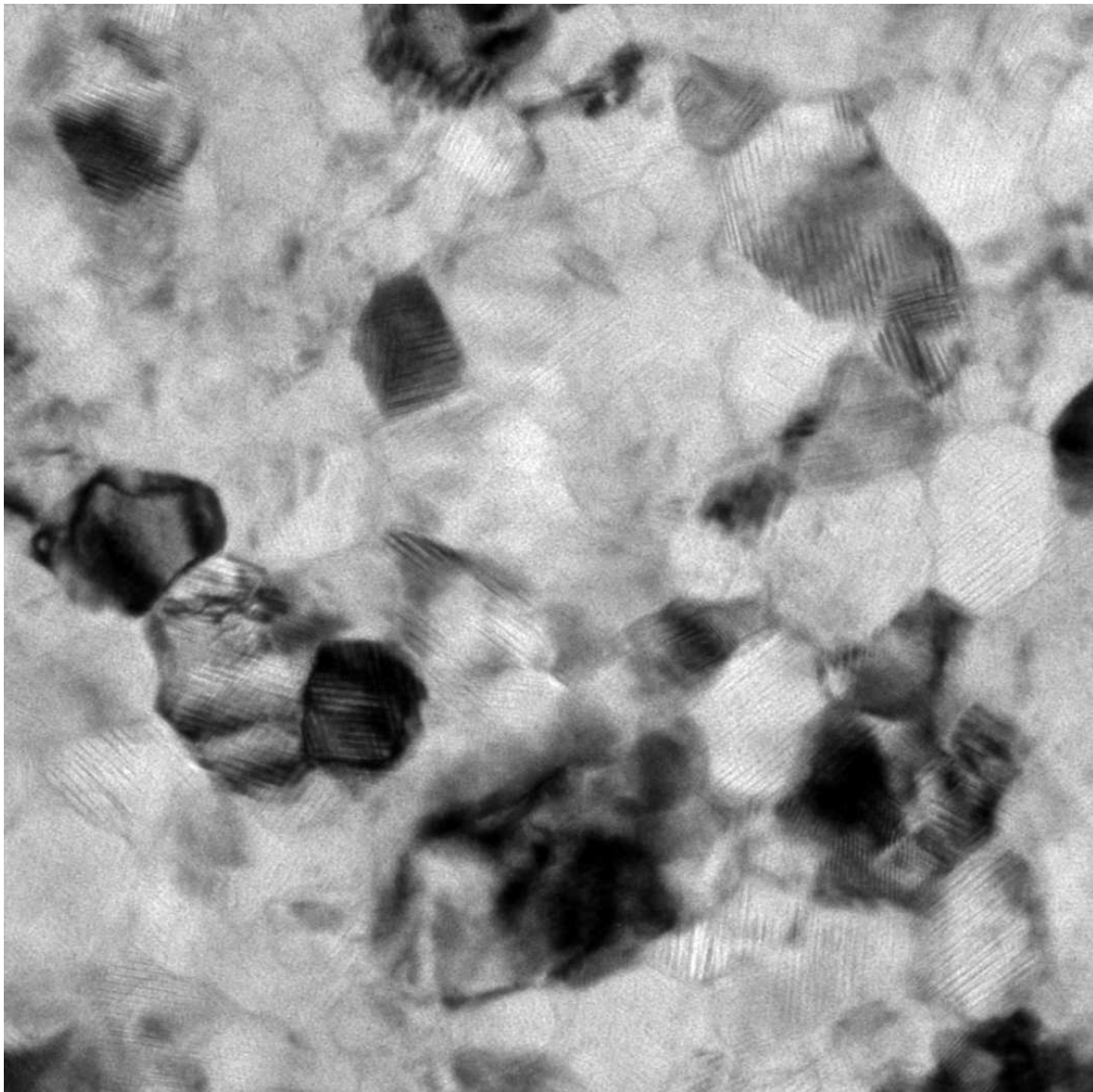


Abb. 50: Hellfeldabbildung eines ex-situ getemperten $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Films

Die kubischen Körner sind in der amorphen Matrix fast immer längs Zonenachse [110] orientiert. Diese Textur bedingt, dass in den Elektronenbeugungsdiagrammen Reflexe (200) aufgrund ihrer geringen Flächenhäufigkeit nur schwach angeregt sind. Aus diesem Grund fehlt im Elektronenbeugungsbild in Abb. 51 (links) die Intensität auf dem Kreis mit $d \sim 3.0 \text{ \AA}$.

Mit einsetzender Ordnung der Atome in den $\{111\}_{\text{kub}}$ -Ebenen bildet sich ein starker diffuser Streak längs $[111]^*_{\text{kub}}$, (Abb. 51, rechts). Aufgrund der oben beschriebenen Gesetzmäßigkeiten zwischen dem kubischen und trigonalen System schneidet der Streak stets Reflexe der Klasse $\{111\}_{\text{kub}}$, welche sich im Beugungsdiagramm auf dem kleinsten Kreis mit $d \sim 3.5 \text{ \AA}$ befinden. Somit ist die trigonale Ordnung der Struktur auch aus den Beugungsdiagrammen der rotationsfehlgeordneten Körner evident.

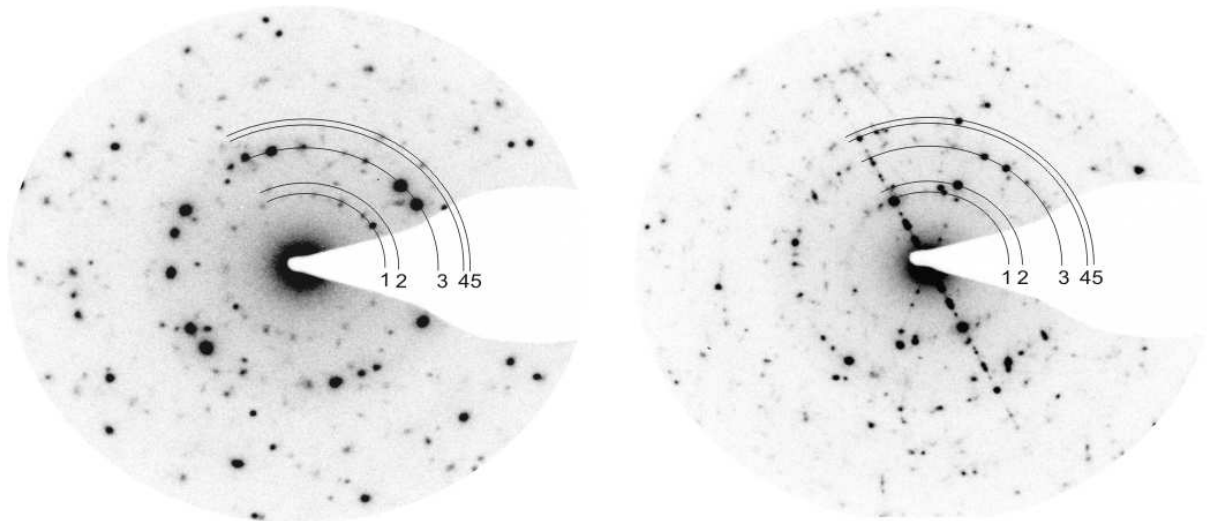


Abb. 51: Elektronenbeugungsdiagramme mit Textur (links) und Streak (rechts) eines $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Films

Reflex-Nr.	d-Werte bei Textur mit (hkl)	d-Werte bei Rotationsfehlordnung mit (hkl)
1	3.48 (111)	3.53 (111)
2	-	3.04 (200)
3	2.10 (220)	2.11 (220)
4	1.79 (311)	1.80 (311)
5	1.72 (222)	1.73 (222)

Tabelle 4.7: Ermittelte d-Werte für texturierten und rotationsfehlgeordneten Film mit zugehörigen hkl-Indizes

Die Intensitätsverteilung längs des Streaks ist wenig definiert, da unterschiedliche Schichtvariationen superpositionieren. Aus diesem Grund sind die höheren Beugungsordnungen des Streaks im Regelfalle nicht signifikant. Einen Eindruck über die koexistierenden nicht-kubischen Phasen soll die nachfolgende Hochauflösungsabbildung vermitteln. Hierbei unterstreichen die Fouriertransformierten die Koexistenz eines kubischen Korns (Abb. 52, rechts unten) und eines Korns mit einsetzender trigonaler Ordnung (Abb. 52,

Mitte und oben), aber deutlich erkennbaren Schichtvariationen (vgl. die unterschiedlichen Abstände der weißen Linien, welche mit $\{111\}_{\text{kub}} = (001)_{\text{trig}}$ -Schichten korrelieren (Abb. 52, links unten)). Bemerkenswert ist, dass häufig ein Schichtabstand von ca. 14 Å bestimmt wird, der mit dem R-Model nach Matsunaga für GeSb_2Te_4 korreliert.

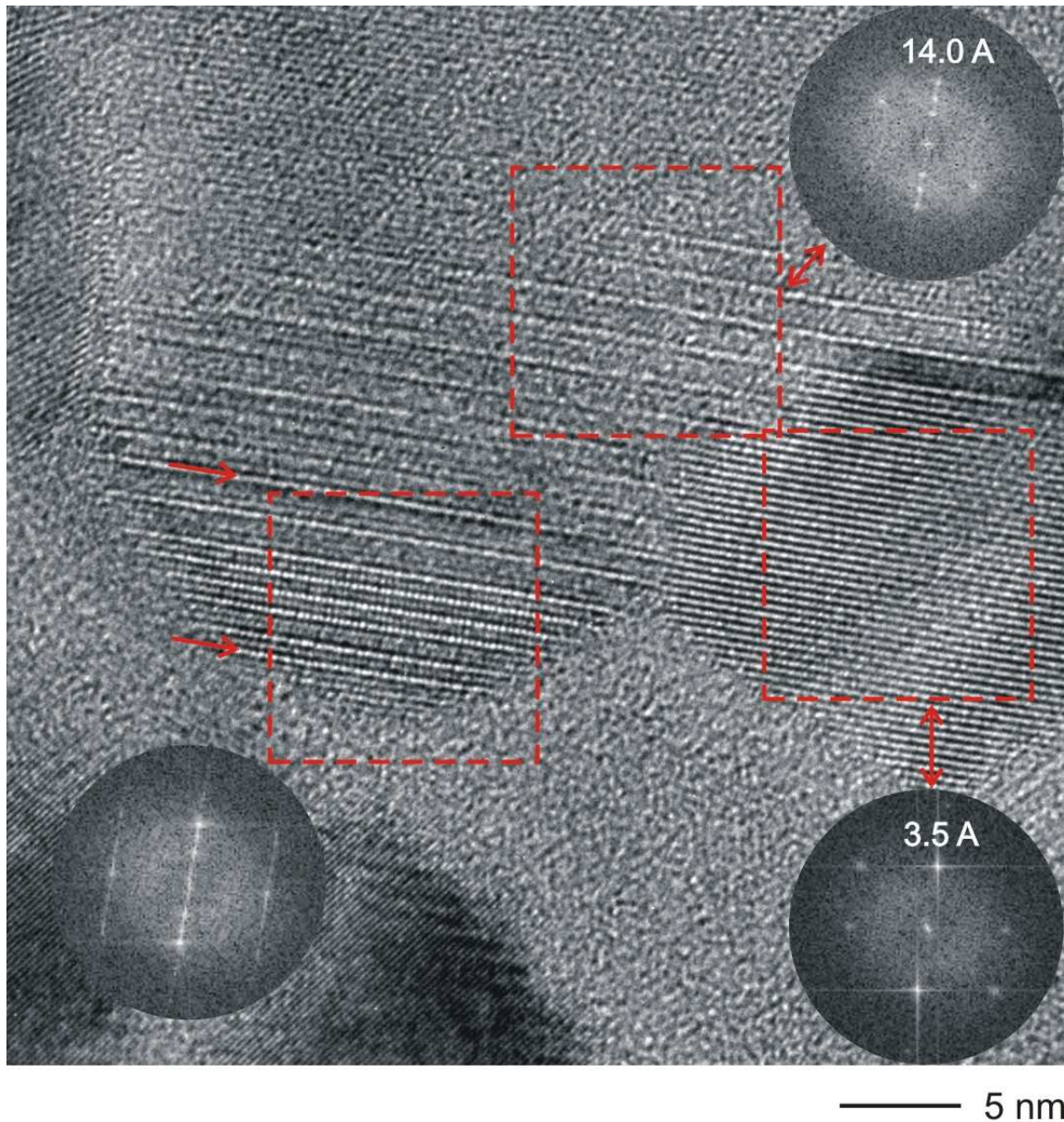


Abb. 52: Koexistierende Phasen in ex-situ getemperten $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Film

Sehr eindrucksvoll lässt sich die Existenz von Schichtvarianten auch durch HRTEM beweisen (vgl. Abb. 53). Die beigefügten Fouriertransformierten zeigen, dass im rechten Bereich eine Strukturvariante mit einem Schichtabstand von ca. 11.1 Å vorliegt, während links eine größere Translationsperiode von ca. 18.2 Å ausgebildet ist. Die Pfeile zeigen die unterschiedlichen Translationsperioden bzw. markieren einen Kristalldefekt.

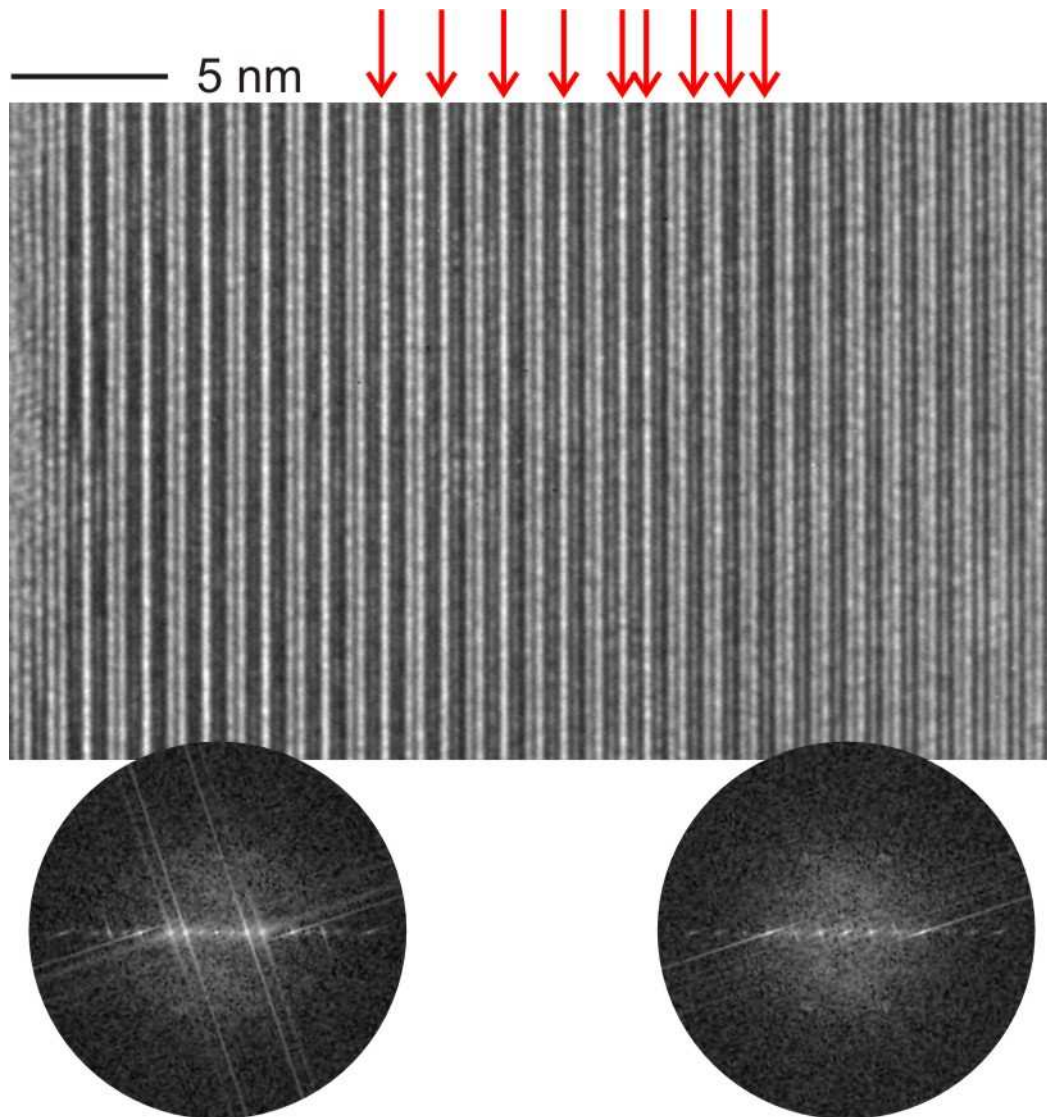


Abb. 53: *Hochauflöste Abbildung und Fouriertransformierte eines trigonalen Bereichs. Die Pfeile deuten unterschiedliche Schichtabstände an.*

Auch wenn die Orientierung der kristallinen Körner aufgrund ihrer geringen Abmessungen nicht exakt eingestellt werden kann, so können doch erste Simulationsrechnungen die Hochauflösungskontraste rationalisieren. Für die Orientierungen $[uv0]_{\text{trig}}$ korrelieren die einzelnen weißen Linien über weite Fokusbereiche (insbesondere im moderaten Unterfokus) mit einem geringen projizierten Kristallpotential, also mit den nicht besetzten Schichten (sog. Zwischenschichten) zwischen den Telluratomen. Dies zeigen Simulationsrechnungen an den bekannten trigonalen Phasenwechselmaterialien. Die Zwischenschichten werden in $[uv0]_{\text{trig}}$ längs der Kante projiziert, so dass der Abstand der weißen Linien c_{trig} entspricht. Diese Interpretation ist in Abb. 54 für das Strukturmodell von Matsunaga [78] illustriert. Die vertikale Linie aus weißen Punktkontrasten korreliert mit den Zwischenschichten (vgl.

simulierte hochaufgelöste Kontraste mit überlagertem Potential und Strukturprojektion). Die unterschiedlichen Abstände der weißen Linien in (rote Pfeile), implizieren unterschiedliche Abstände der Zwischenschichten in den fehlgeordneten Realkristallen.

Für diese Schichtvarianten bieten sich zwei Aufbauprinzipien an: der hier nicht beobachtete Fall eines Verwachsens völlig unterschiedlicher Strukturen in Form von Lamellen oder die Ausbildung von unterschiedlichen Schichtpaketen aus identischen, dünneren Schichten, z.B. im Sinne eines Realstrukturbaustens. Dabei variiert die Sequenz der identischen Schichten in den unterschiedlichen Schichtpaketen. Für eine eindeutige Zuordnung müsste die Struktur der einzelnen Schichten bestimmt werden, was allerdings bei den vorliegenden Proben unmöglich erscheint. Die unterschiedliche Sequenz der Zwischenebenen (Pfeile in Abb. 53) spricht allerdings bereits für eine Realstruktur nach dem Leitmotiv eines Realstrukturbaustens.

$$\Delta f = -50 \text{ nm}$$

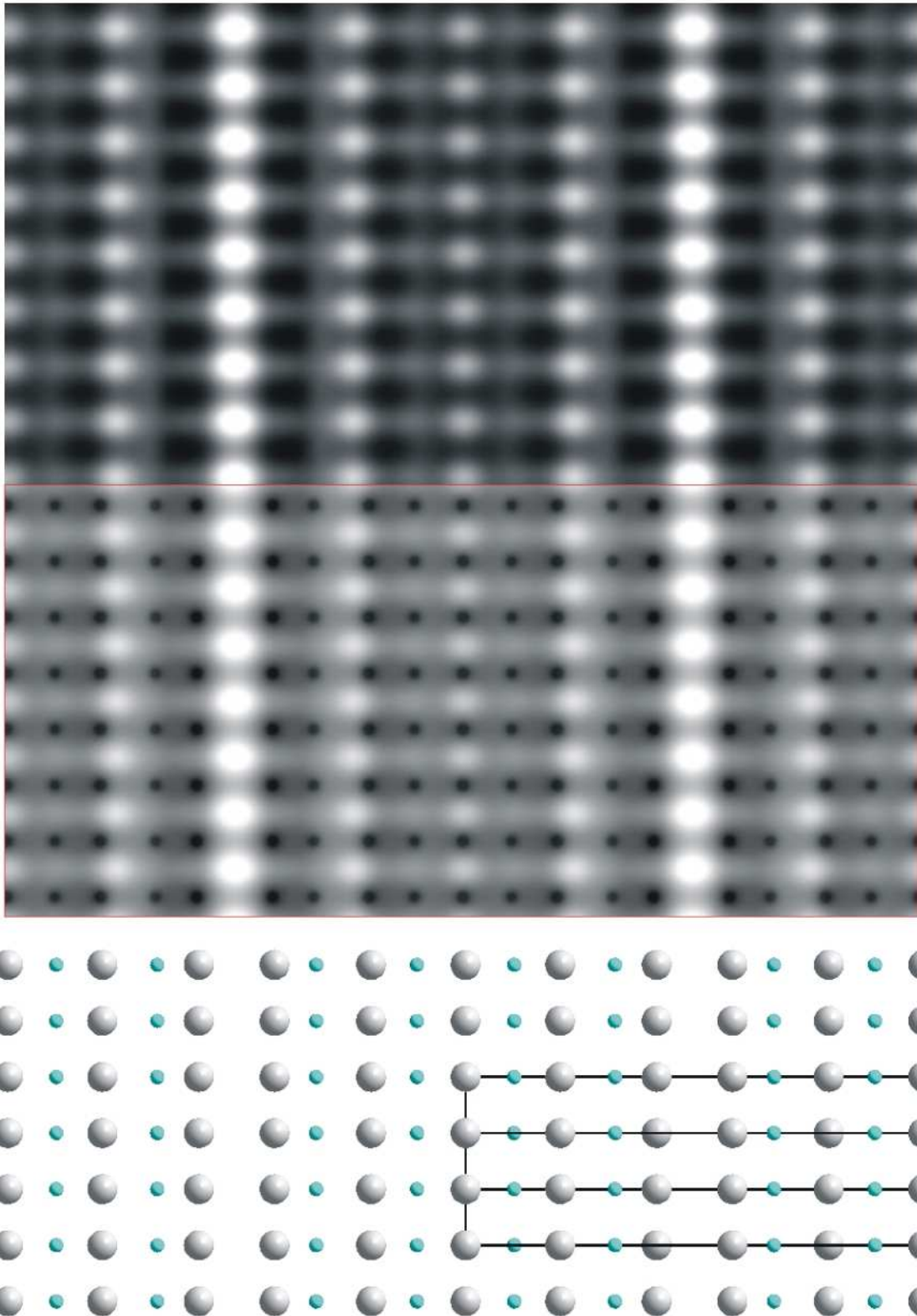


Abb. 54: Gegenüberstellung von simulierter hochaufgelöster Abbildung (oben, [210], $\Delta f = -50 \text{ nm}$, $t = 7.4 \text{ nm}$) und projiziertem Kristallpotential (Mitte, überlagert) und Strukturprojektion (unten). Die Basis für die Simulation bildet das Strukturmodell nach Matsunaga [78].

4.5 EXAFS-Analysen

4.5.1 Ergebnisse bisheriger EXAFS-Untersuchungen an Phasenwechselmedien

In den letzten Jahren wurde der Umschaltvorgang von dem amorphen in den kristallinen Zustand von mehreren Forschungsgruppen eingehend untersucht. Dabei wurden mit unterschiedlichen Analysetechniken verschiedene Strukturvorschläge publiziert. Im Folgenden werden die Kernaussagen dieser Arbeiten kurz vorgestellt:

Kolobov *et al.* haben als Erste im Oktober 2004 ein Strukturmodell für die amorphe und die kubische Phase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ auf der Basis von EXAFS- und XANES-Daten publiziert. Sie postulieren einen „umbrella-flip“ des Ge-Atoms beim Umschaltvorgang. Im kristallinen Zustand befindet sich das Ge-Atom in einer verzerrten oktaedrischen Umgebung von Te-Atomen, wobei es leicht in Richtung einer Tetraederlücke verschoben ist. Diese leichte Verschiebung bewirkt die Ausbildung von drei kürzeren, stärkeren Bindungen und drei schwächeren, längeren Bindungen (Abb. 55). Die aus den EXAFS-Messungen ermittelten Abstände für Ge-Te (2.83(1) Å), Sb-Te (2.91(1) Å) und für Te-Te (4.26(1) Å) stimmen recht gut mit den Werten aus Röntgenbeugungsdaten überein. Weiterhin konnten Kolobov *et al.* keine Ge-Sb-Bindungen in der kristallinen Phase nachweisen. Bei der Simulation der EXAFS-Daten fiel jedoch auf, dass die gefitteten Spektren eine geringere Intensität aufweisen als die gemessenen Spektren was auf eine Koordinationszahl von Ge kleiner sechs im kristallinen Zustand hindeutet.

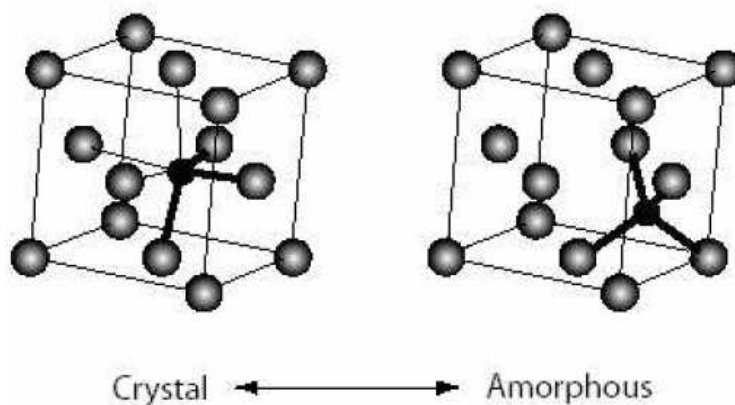


Abb. 55: Strukturelle Transformation von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ beim Phasenübergang amorph-kristallin (entnommen aus [79])

Bei der Amorphisierung kommt es zu einer Verkürzung der Ge-Te- und Sb-Te-Bindungen (2.61 Å und 2.85 Å). In der radialen Abstandsverteilung um das Te-Atom nimmt die Intensität der Rückstreuatome bei 4.26 Å deutlich ab, jedoch verschwindet sie nicht vollständig. Die schwächeren Ge-Te-Bindungen in der kristallinen Struktur werden gebrochen und das Ge-Atom wandert in eine Tetraederlücke. Bei der Amorphisierung wird das Material nicht im konventionellen Sinne aufgeschmolzen, denn obwohl die langreichweitige Ordnung zerstört wird, bleibt eine lokale Ordnung erhalten. Die tetraedrische Umgebung der Ge-Atome wurde auch anhand von Simulationen an XANES-Messungen bestätigt.

Die Ergebnisse von Kolobov *et al.* liefern eine Erklärung, warum $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sehr schnell schaltbar und stabil ist. Beim Kristallisations- und Amorphisierungsprozeß ist kein Bruch starker kovalenter Bindungen notwendig, sondern nur kleine strukturelle Änderungen reichen aus, um von dem einen in den anderen Zustand zu gelangen. Somit wird ein zeitintensiver kompletter Neuaufbau der Struktur vermieden.

Taylor *et al.* publizierten 2006 ein neues Modell für die Anordnung der atomaren Bausteine in der amorphen Phase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [20]. Auf der Basis von EXAFS-Messungen wurden ähnliche Bindungsabstände für die Ge-Te- und Sb-Te-Bindungen (2.63(1) Å und 2.83(1) Å) berichtet. Allerdings wird in dieser Veröffentlichung erstmals über Ge-Ge-Bindungen mit einem Abstand von 2.47(3) Å diskutiert, die ca. 14 % aller Ge-Bindungen ausmachen sollen. Auf der Basis der Ergebnisse der EXAFS-Daten wird postuliert, dass $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ aus Sb_2Te_3 - und Ge_2Te_3 -Einheiten mit zwei- und dreifach koordinierten Te-Atomen aufgebaut ist. Hervorzuheben ist, dass die in dieser Studie ermittelten Koordinationszahlen (Ge: 3.9(6), Sb: 2.8(5), Te: 2.4(6)) erheblich von denen von Kolobov *et al.* abweichen.

Ein weiteres Strukturmodell für amorphes $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ wurde 2007 von Jovari *et al.* vorgeschlagen [22]. Das präsentierte Modell basiert auf EXAFS-, Röntgenbeugungs- und Neutronenbeugungsexperimenten. Die drei Datensätze wurden gleichzeitig mit einer „reverse Monte-Carlo“-Simulation angepasst. Mit diesem Vorgehen wurden Koordinationszahlen für Te, Sb und Ge von 2, 3 und 4 erhalten. Zusätzlich wurden neben Ge-Te-, Sb-Te- und Ge-Ge-Bindungen auch Ge-Sb-Bindungen eine signifikante Rolle zugeordnet. Der Ge-Sb-Abstand von 2.69(2) Å ist sehr nahe der Summe der kovalenten Radien der beiden Elemente (2.68 Å). Im Gegensatz zu den beiden vorherigen Modellen folgt dieses Modell der '8-N'-Regel.

Diese kurze Zusammenfassung macht deutlich, dass die vorgeschlagenen Strukturmodelle inkonsistent sind. Über den Grund, warum bei 3 EXAFS-Experimenten an einem definierten Material ($\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$) solch unterschiedliche Ergebnisse erhalten wurden, kann nur spekuliert

werden. Es bleibt festzuhalten, dass das „universelle Modell“ für die lokalen Umgebungen der Ge-, Sb- und Te-Atome im amorphen und kristallinen Zustand noch nicht gefunden wurde.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der EXAFS-Untersuchungen an einer anderen Phasenwechsellegierung (GeSb_2Te_4) präsentiert. Bei diesen Analysen wird, genau wie in den vorgestellten Publikationen, das Ziel verfolgt, ein möglichst umfassendes Strukturmodell für die amorphe und die kubisch-kristalline Phase zu etablieren.

4.5.2 EXAFS-Analysen an GeSb_2Te_4

Die EXAFS-Messungen an der amorphen und an der kubisch-kristallinen Phase wurden am Messplatz C am DESY (siehe Kapitel 3.2.4) in Hamburg durchgeführt. Für die Messungen an der Ge-Kante wurde ein Si(111)-Doppelkristallmonochromator und an der Sb- und Te-Kante ein Si(311)-Doppelkristallmonochromator verwendet. Um die Gitterschwingen von GeSb_2Te_4 zu reduzieren wurden alle Messungen mit He-Kühlung bei ca. 5 K durchgeführt, was zu einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt. Als He-Kryostat diente eine Sonderanfertigung der Firma Oxford Instruments.

4.5.2.1 Vergleich des amorphen und des kubischen Zustands von GeSb_2Te_4

In der Abstandsverteilung um das Ge-Atom (Abb. 56) fällt auf, dass im amorphen Zustand die erste Koordinationsschale viel intensiver ist als die des kristallinen Materials und dass das Maximum zu kürzeren Bindungsabständen verschoben ist. Die Peakhöhe wird z.B. durch die Anzahl der nächsten Nachbarn beeinflusst. Unter der Annahme, dass GeSb_2Te_4 in der NaCl-Struktur mit 25 % Leerstellen im Ge-Untergitter kristallisiert, könnte diese Beobachtung darauf hindeuten, dass Ge im amorphen Zustand mehr Nachbarn mit kürzeren Bindungen hat. Weiterhin ist bemerkenswert, dass in der kubischen Phase der Peak der ersten Koordinationsschale um das Ge-Atom in mindestens zwei Peaks aufspaltet. Dies könnte ein Indiz für eine leichte Verschiebung der Ge-Atome aus der idealen Position im Kochsalz-Untergitter sein. Die mit einem Pfeil gekennzeichneten Peaks sind Messartefakte, die aus den Rückstreuamplituden der Schweratome in der ersten Koordinationsschale resultieren. Dieser Effekt tritt auch in allen anderen radialen Abstandsverteilungen auf.

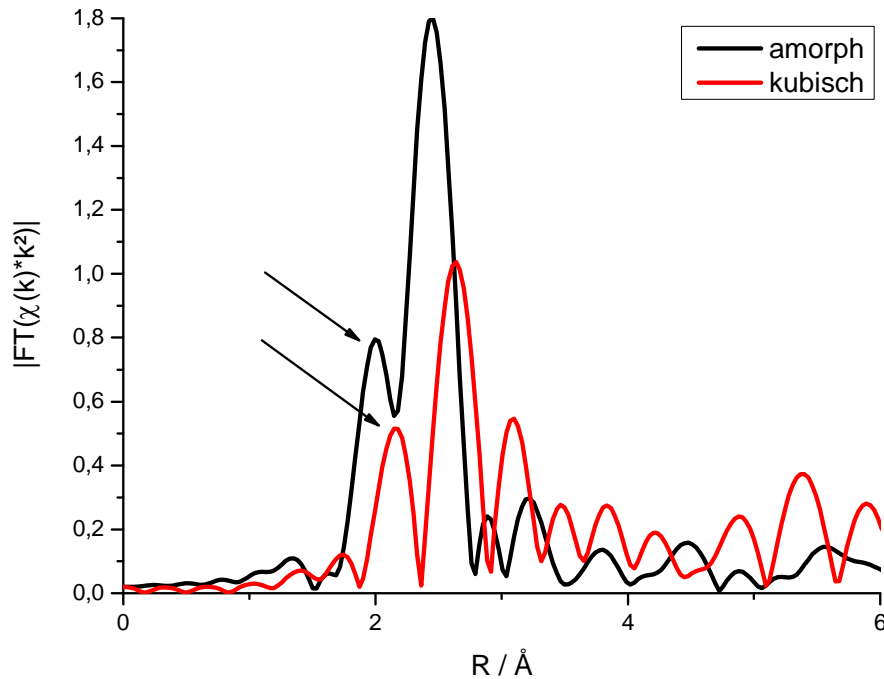


Abb. 56: *Fouriertransformiertes EXAFS-Spektrum der Ge-Kante der amorphen und der kubischen Phase von GeSb_2Te_4 , Wichtung mit $k=2$*

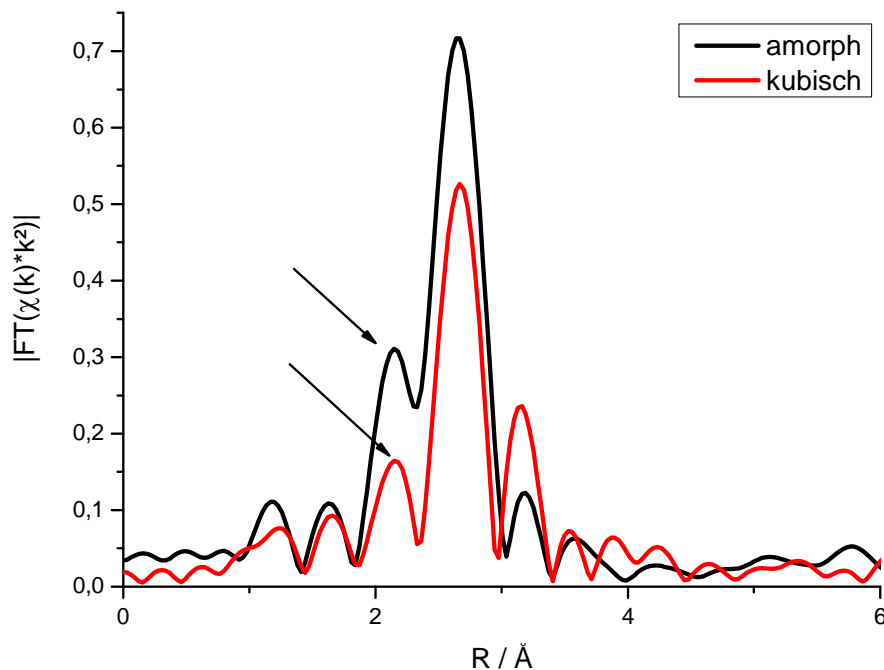


Abb. 57: *Fouriertransformiertes EXAFS-Spektrum der Sb-Kante von GeSb_2Te_4 , Wichtung mit $k=2$*

Die Nahordnung um Sb in GeSb_2Te_4 weist nur einen geringen Unterschied zwischen der amorphen und der kristallinen Phase (Abb. 57) auf. Die Lagen der Peakmaxima weichen nur geringfügig voneinander ab. Analog zur Ge-Kante wird auch für die Sb-Kante im amorphen

Zustand eine höhere Intensität beobachtet. Eventuell haben im amorphen Zustand nicht alle Sb-Atome eine identische Umgebung. Jedoch ist die strukturelle Veränderung an dieser Kante beim Übergang amorph \rightarrow kristallin relativ gering.

Deutlichere Unterschiede der Nahordnung sind an der Tellurkante zu erkennen (Abb. 58). Im amorphen Zustand ist der Peak in der radialen Abstandsverteilung breit, aber intensiver als für die kristalline Phase. Beim Übergang amorph \rightarrow kristallin erfolgt eine Aufspaltung in zwei relativ gut separierte Peaks und es kann eine zusätzliche Koordinationsschale identifiziert werden. Da für die Ge-Kante ein ähnliches Verhalten beim Phasenübergang beobachtet wurde, kann angenommen werden, dass bei der Amorphisierung besonders Ge-Te-Bindungen betroffen sind, während die Sb-Te-Bindungen nur leicht verzerrt werden.

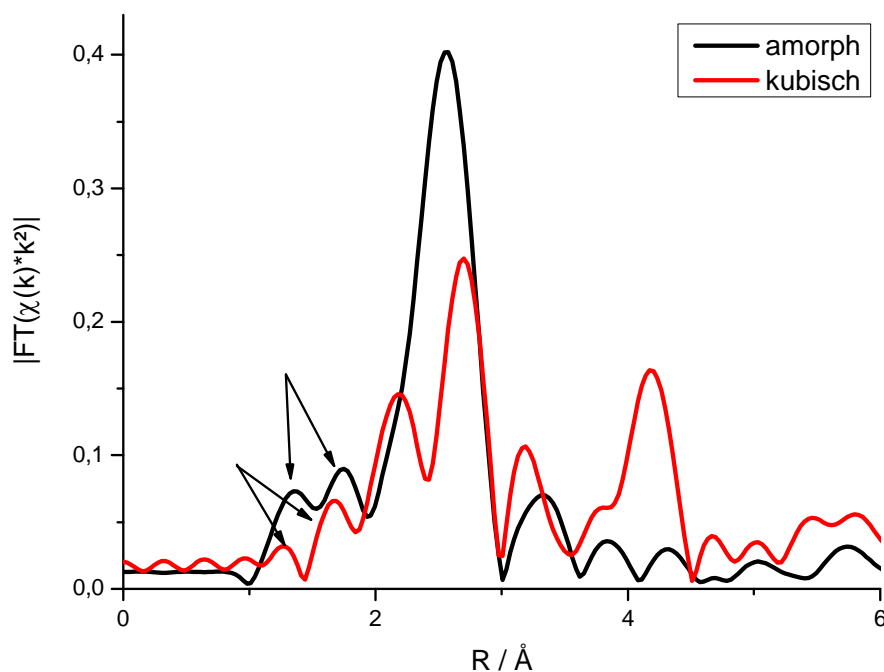


Abb. 58: Fouriertransformiertes EXAFS-Spektrum der Te-Kante von GeSb_2Te_4 im amorphen und im kubischen Zustand

4.5.2.2 Struktursimulationen an GeSb_2Te_4

Als Ausgangsmodell für die Datenanalyse wurde die NaCl-Struktur mit $a = 6.025 \text{ \AA}$ angenommen. Die mit FEFF erzeugten theoretischen Streuamplituden und Streuphasen wurden als Ausgangspunkt für IFEFFIT [62] verwendet, die Anpassung im R-Raum ($k = 2$) erfolgte mit dem Programm ARTEMIS [58]. Die Simulation der radialen Abstandsverteilungen wurde lediglich am Hauptpeak für die erste Koordinationsschale ($R < 3.2 \text{ \AA}$) durchgeführt. Für jeden Streupfad wurde eine unabhängige Abstandsänderung ΔR

angenommen, wobei der Abstand von Ge zu Te dem von Te zu Ge entspricht. Analog wurde mit dem Sb-Te-Abstand verfahren. Der Dämpfungsfaktor S_0^2 wurde zunächst auf 0,9 festgesetzt und dann in weiteren Fits freigegeben. Die Koordinationszahlen N aller Schalen wurden dem Modell entsprechend festgehalten und während der Anpassung nicht variiert. Da die Berücksichtigung von Mehrfachstreupfaden die Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Daten verschlechterte, wurden nur Einfachstreupfade berücksichtigt. Zunächst wurde jedes EXAFS-Spektrum an jeder Elementkante einzeln gefittet. Die so erhaltenen Werte für die einzelnen Variablen wurden als Ausgangswerte für die simultane Anpassung aller drei EXAFS-Spektren verwendet. Die Ergebnisse der Fits sind in Abb. 59 und Abb. 60 dargestellt; die Parameter sind in Tab. 4.8 aufgeführt.

An der Ge- und Sb-Kante wird eine sehr gute Übereinstimmung des gemessenen Spektrums mit der Simulation erreicht (Abb. 59), während an der Te-Kante Unterschiede sowohl bei dem radialen Abstand als auch in der Intensität der Peaks auftreten. Mit dem Vorgehen wurden für den Ge-Te- und Sb-Te-Abstand unterschiedliche Werte erhalten:

Ge-Te:	2.4612(62) Å
Sb-Te:	2.9433(114) Å

Die unterschiedlichen Abstände sind ein Hinweis darauf, dass die lokalen Umgebungen von Ge und Sb in der amorphen Phase nicht identisch sind. Dies ist jedoch nicht überraschend, da der Radius von Ge(II) deutlich kleiner als der von Sb(III) ist und daher Ge-Te-Abstände kürzer als Sb-Te-Abstände sind. Ein Problem bei der Anpassung der Spektren wird durch den zu kleinen Wert für S_0^2 deutlich. Wie in Formel (3.10) dargelegt, korreliert die Koordinationszahl N stark mit S_0^2 , jedoch sollte bei großen Abweichungen um den Wert 0.9 die Anpassung in Bezug auf unterschiedliche Kriterien wie die Koordinationszahl, interatomare Abstände und Debye-Waller-Faktor kritisch durchleuchtet werden. Wie Tabelle 4.8 zu entnehmen ist, sind die Debye-Waller-Faktoren klein und die Standardabweichungen sehr groß. Alle Faktoren deuten darauf hin, dass die hier präsentierte Anpassung als vorläufig angesehen werden muss.

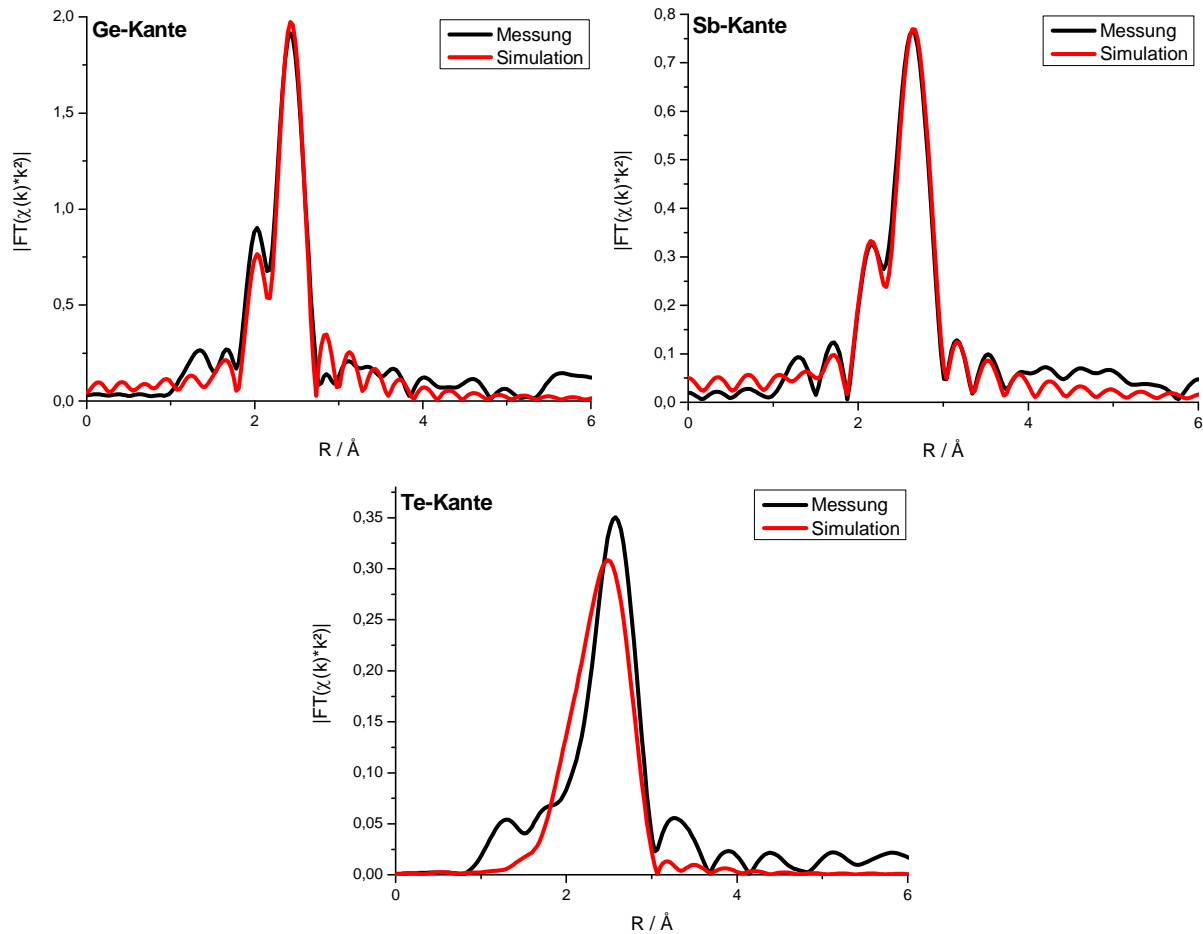


Abb. 59: Ergebnis der simultanen Anpassung aller drei Absorptionskanten, amorphe Phase von GeSb_2Te_4

In Abb. 60 sind die Ergebnisse der Simulationen der kristallinen Phase von GeSb_2Te_4 dargestellt. Bei der Simulation wird eine befriedigende Übereinstimmung zwischen gemessenen Spektren und Simulation der Ge- und Sb-EXAFS-Spektren erreicht. Wie bei der Simulation der Spektren des amorphen Materials werden für die Ge-Te- und Sb-Te-Abstände unterschiedliche Werte erhalten:

$$\begin{array}{ll} \text{Ge-Te:} & 2.6525(222) \text{ \AA} \\ \text{Sb-Te:} & 2.7768(112) \text{ \AA} \end{array}$$

Diese unterschiedlichen Abstände sind mit der idealen NaCl-Struktur nicht kompatibel, so dass von einer Symmetriereduktion ausgegangen werden muss. Diese Verzerrung konnte auch in TEM-Bildern (siehe Kapitel 4.4.1) ausgemacht werden. Die Simulation unter Annahme der Kochsalzstruktur muss daher als eine grobe Näherung betrachtet werden. Dass dies der Fall

ist, wird durch die kleinen Werte für S_0^2 , die großen ΔR -Werte und kleine Werte für die Debye-Waller-Faktoren mit großen Standardabweichungen belegt (siehe Tab. 4.8)

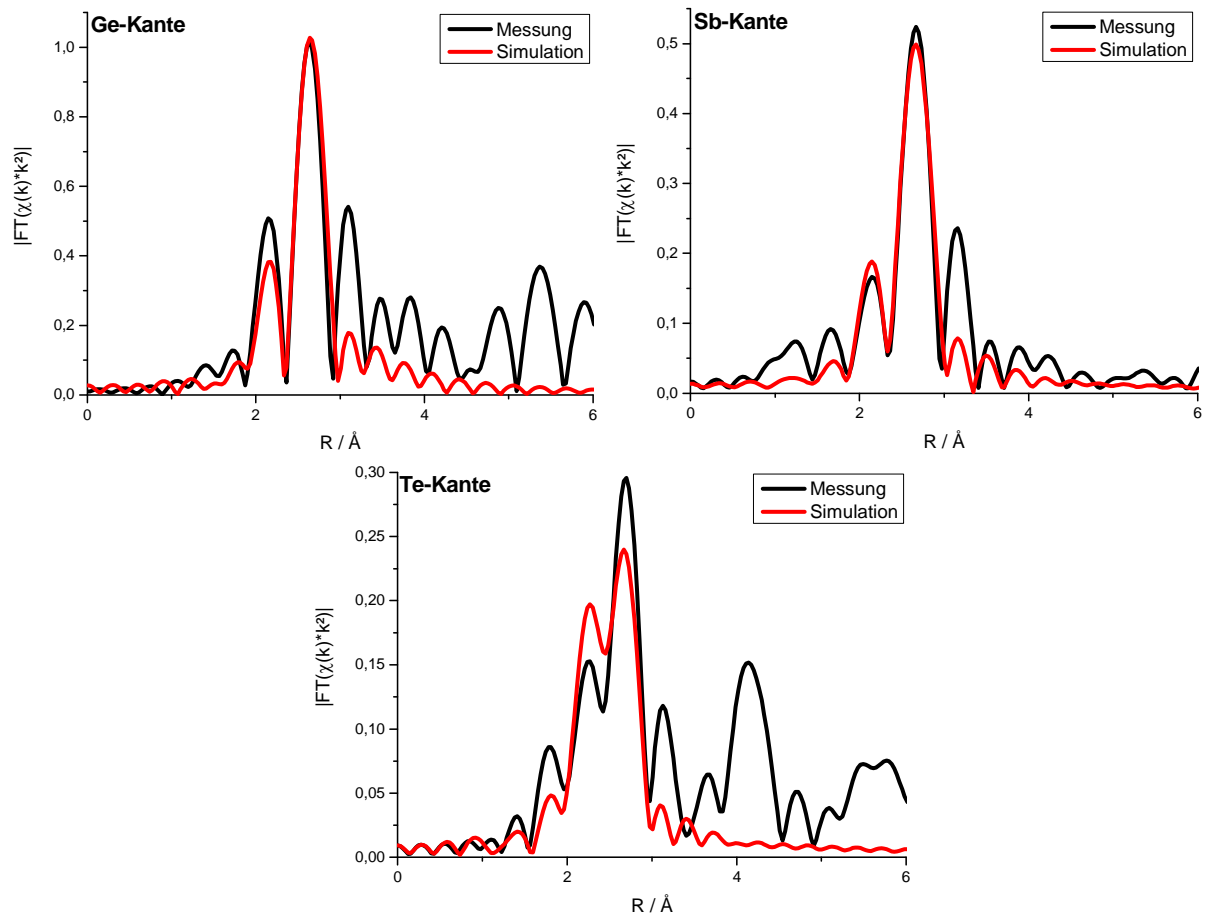


Abb. 60: *Ergebnis der simultanen Anpassung aller drei Absorptionskanten, kubische Phase von GeSb_2Te_4*

	GeSb₂Te₄ amorph	GeSb₂Te₄ kubisch
R-Wert	0.04273	0.0976
S₀²(Ge)	0.2687(1059)	0.3483(2045)
E₀(Ge)	5.6518(1.6725)	0.8065(3.1052)
σ²(Ge)	0.0022(33)	0.0049(43)
ΔR(Ge-Te)	-0.4013 ± 0.0062	-0.1800(222)
S₀²(Sb)	0.3749(1136)	0.3029(784)
E₀(Sb)	8.3398(2.1870)	2.7952(1.5978)
σ²(Sb)	0.0025(18)	0.0051(18)
ΔR(Sb-Te)	-0.1634(114)	-0.1179(112)
S₀²(Te)	0.3824(358)	0.2643(1527)
E₀(Te)	2.5992(5312)	0.7190(2.9992)
σ²(Te)	0.0019 ± 0.0008	0.0036(29)

Tabelle 4.8: Parameter der durchgeführten Simulationen unter Annahme einer NaCl-Struktur

Der Vergleich der Abstandsverteilungen von GeSb₂Te₄ mit den von Kolobov *et al.* publizierten Daten für Ge₂Sb₂Te₅ deutet auf strukturelle Gemeinsamkeiten hin (vgl. Abb. 61 und [4]), da für beide Verbindungen ein sehr ähnliches Peakmuster gefunden wird. In beiden Verbindungen wird für den amorphen Zustand eine definiertere Nahordnung als im kristallinen Zustand beobachtet, was an den schmalen intensiven Peaks für den amorphen Zustand zu erkennen ist. Auch für Ge₂Sb₂Te₅ wurde eine Aufspaltung des Hauptpeaks an der Ge-Kante im kristallinen Zustand beobachtet [4]. Die Sb-EXAFS-Spektren der beiden Verbindungen weisen nur geringe Unterschiede auf. In den Te-EXAFS-Spektren der beiden Verbindungen ist in der kristallinen Phase eine zweite Koordinationsschale zu beobachten. Die unterschiedliche Intensität der Peaks in den Spektren wird durch die $k = 3$ -Wichtung der Daten von Kolobov *et al.* hervorgerufen. Die bei der Simulation an Ge₂Sb₂Te₅ erhaltenen Bindungsabstände sind deutlich kürzer als die mit Röntgenbeugung ermittelten Abstände. Im Prinzip ist das nicht verwunderlich, da bei der Strukturverfeinerung der Röntgendaten die ideale NaCl-Struktur angenommen wird, d.h. Ge und Sb besetzen die gleiche kristallographische Position. Für ein realistisches Modell müssen Ge und Sb entkoppelt werden, um der Tatsache, dass Ge-Te- und Sb-Te-Abstände unterschiedlich sind, Rechnung zu tragen.

Trotzdem muss festgehalten werden, dass auch Kolobov *et al.* bei der Anpassung der EXAFS-Daten die lokale Verzerrung nicht berücksichtigt haben.

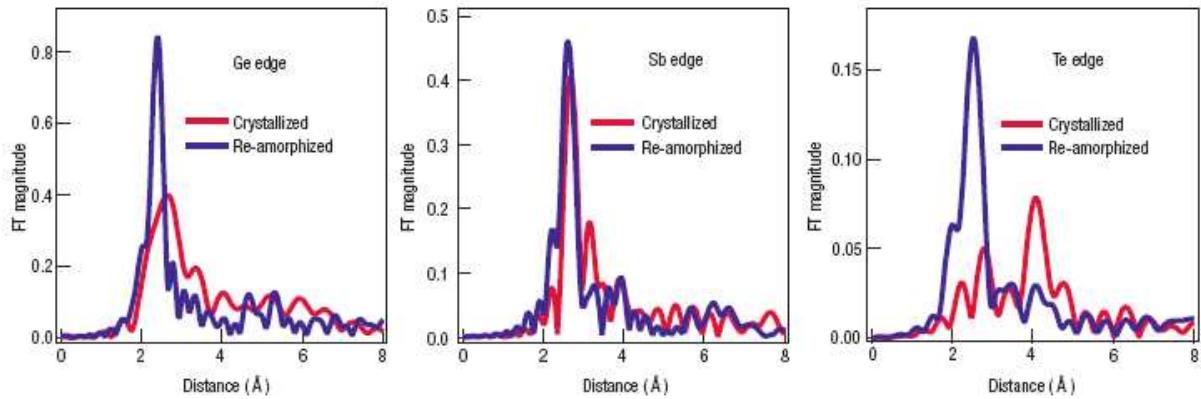


Abb. 61: *Fouriertransformierte EXAFS-Spektren der drei Atomsorten von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ nach Kolobov et al. [4]*

4.6 Bestimmung der Paarverteilungsfunktion von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$

Die Paarverteilungsfunktion von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ im amorphen Zustand wurde im asymmetrischen Modus (siehe Kap. 3.2.5) gemessen (Messplatz BW5, $\lambda = 0.10436 \text{ \AA}$).

Die Paarverteilungsfunktion $G(r)$ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit, ein beliebiges Atom in einem Abstand r von einem Atom aufzufinden. In Abb. 62 ist die radiale Verteilungsfunktion $G(r)$ für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ im amorphen Zustand dargestellt. Für $G(r)$ werden ausgeprägte Oszillationen bis zu 16 \AA gefunden. Die Maxima dieser Funktion entsprechen bevorzugten interatomaren Abständen, wobei Maxima durch Überlagerung verschiedener Atompaarabstände verursacht werden können. Eine elementspezifische Unterscheidung wie bei einer EXAFS-Analyse ist daher nicht möglich. In Abb. 62 (a) sind die Bindungsabstände der möglichen Atompaare aufgeführt, welche durch Addition der Atomradien der einzelnen Elemente erhalten werden. Es ist offensichtlich, dass der ersten Koordinationsschalen keinem definierten Atompaar zugeordnet werden kann. Daher muss mit einem geeigneten Strukturmodell die radiale Verteilungsfunktion simuliert werden, um weitere Strukturinformationen über die Nahordnung im amorphen Zustand zu erhalten. Dies wird Gegenstand weiterer Analysen sein.

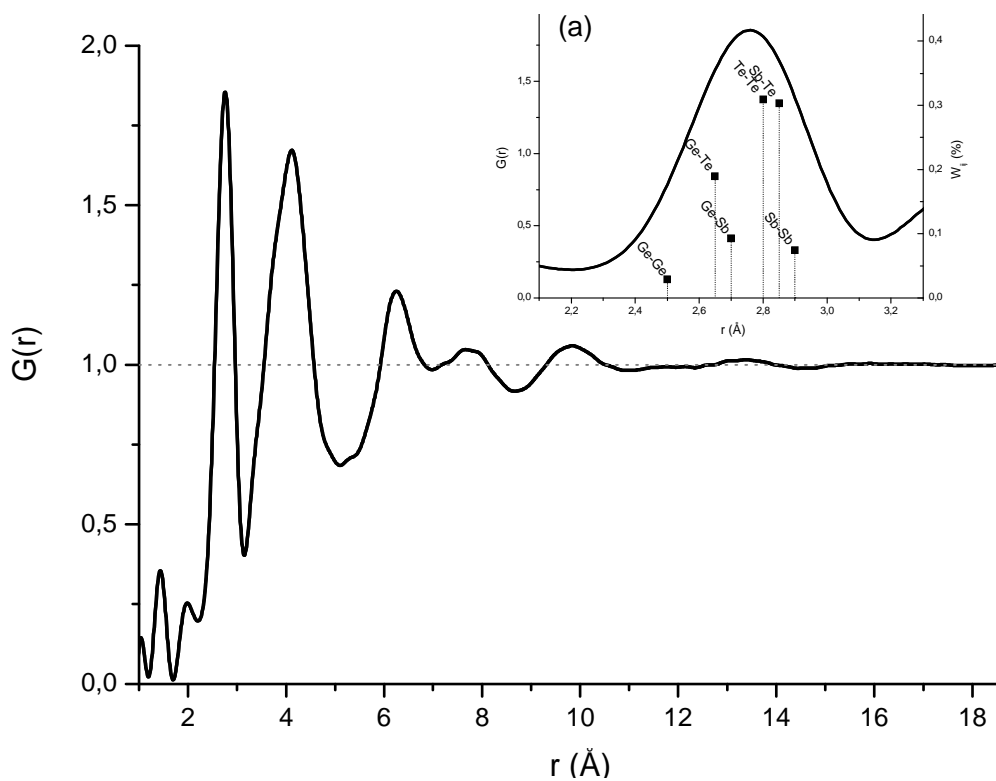


Abb. 62: Radiale Verteilungsfunktion $G(r)$ der amorphen Phase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$. In Abb. (a) sind die interatomaren Abstände in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ für das erste Maximum von $G(r)$ dargestellt.

4.7 Thermoelektrische Materialien

Unter Thermoelektrizität wird die Umsetzung und gegenseitige Beeinflussung von Temperaturdifferenzen und Elektrizität verstanden. Bekannte thermoelektrische Effekte sind der Seebeck-, der Peltier- und der Thomson-Effekt, die jeweils eine reversible Wechselwirkung zwischen den beiden physikalischen Größen beschreiben.

Anwendungen für thermoelektrische Materialien liegen im Bereich der Kühlung (Peltier-Effekt), der Energiegewinnung und der Temperaturmessung. Wichtige Anforderungen an Thermoelektrika sind ein hoher Seebeck-Koeffizient und eine möglichst geringe Wärmeleitfähigkeit verbunden mit einer guten elektrischen Leitfähigkeit, sowie aus praktischen Erwägungen heraus eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegenüber der Einsatzumgebung. In der Regel sind Thermoelektrika Halbleiter mit einer recht kleinen Bandlücke. Bekannte thermoelektrische Festkörperverbindungen stellen neben den binären Bismut-Chalkogeniden u. a. die in Abb. 63 aufgeführten Materialien dar.

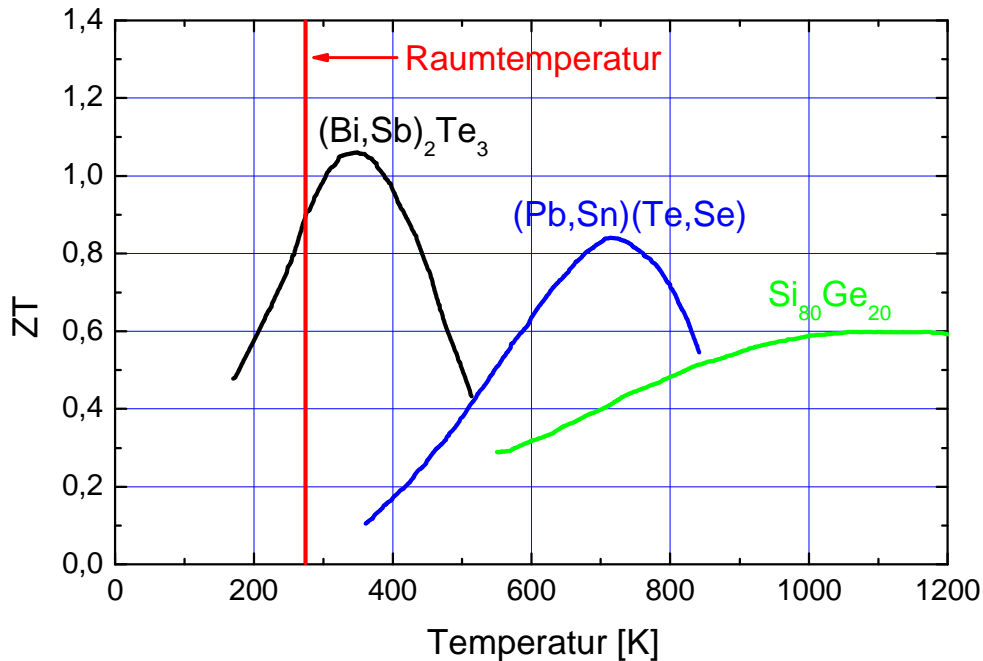


Abb. 63: Effizientwerte ZT der wichtigsten thermoelektrischen Materialien als Funktion der Temperatur

Derzeit gelten nanotechnologisch hergestellte Materialien im Wettlauf um möglichst hohe ZT -Werte (siehe Kapitel 3.2.12) als besonders viel versprechend, wobei das Entwicklungspotential thermoelektrischer Werkstoffe bei weitem noch nicht ausgeschöpft ist. In der Vergangenheit lagen die ZT -Werte der traditionellen thermoelektrischen Materialien bei ungefähr 1. Es ist jedoch eine nahezu Verdoppelung dieses Wertes für technisch relevante Materialien anzustreben, um eine breite Verwendung thermoelektrischer Bauteile in kommerziellen Bereichen zu etablieren. Neuartige Thermoelektrika könnten eine wichtige Rolle bei der Erzeugung elektrischer Energie durch direkte Nutzung von Wärmeenergie spielen. Mit kostengünstigen thermoelektrischen Modulen könnte z.B. in Abgassträngen von PKWs die vorhandene Restwärme ($\sim 1/3$ der Primärenergie) in elektrische Energie umgewandelt werden. Um die Effizienz thermoelektrischer Materialien zu verbessern, fanden in den letzten Jahrzehnten enorme Entwicklungsarbeiten statt. Auf der Suche nach besseren Thermoelektrika konzentrierte man sich auf Verbindungen auf Basis von Heusler-Legierungen [80], Einschlussverbindungen [81, 82], AgPbSbTe -Legierungen [83] und GeTe-AgSbTe_2 -Legierungen (TAGS) [84, 85] für die Kühlung (Peltier-Effekt) und die Energiegewinnung

4.7.1 Thermoelektrische Untersuchungen an Phasenwechselmedien

Zurzeit finden ternäre Chalkogenidverbindungen mit langperiodischen Kristallstrukturen viel Beachtung, da solche Materialien wahrscheinlich nur eine geringe Wärmeleitfähigkeit aufweisen [86]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Phasenwechselmaterialien GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ hinsichtlich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften im amorphen, kubischen und hexagonalen Zustand eingehend untersucht. Die Verbindungen zeichnen sich durch eine unterschiedliche Leerstellenkonzentration im Kationengitter aus. Weiterhin sind GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ strukturell eng verwandt.

Für die Untersuchung der thermoelektrischen Eigenschaften wurden ca. 1 μm dicke Filme durch Magnetron-Sputtern auf Glaswafern hergestellt. Die Filme sind im abgeschiedenen Zustand röntgenamorph und chemisch homogen (siehe Kapitel 4.1). Eine Umwandlung in die kristallinen Phasen erfolgte durch Erhitzen im Ofen in einer Stickstoffatmosphäre. Die elektrische Leitfähigkeit σ , die Ladungsträgerkonzentration n , Ladungsträgerbeweglichkeit μ und der Seebeck-Koeffizient S der Filme wurde bei Raumtemperatur bestimmt.

Für die Analyse des Seebeck-Koeffizienten wurde ein Temperaturgradient von 10 K angelegt, um die Seebeck-Spannung S messen zu können. Die anderen Kenngrößen σ , n und μ wurden durch Hall-Messungen nach der *Van-der-Pauw*-Methode bestimmt. Für diese Untersuchung wurden die Proben mit gefederten Ohm'schen Gold-Kontakten versehen. Bei der Messung wurden Ströme von ca. 5 mA bei einem Magnetfeld von 0.2 Tesla verwendet.

Bei den amorphen abgeschiedenen Filmen konnten σ , n und μ nicht bestimmt werden, da die amorphen Phasen einen sehr großen Widerstand ($>M\Omega$) haben, welcher bei dem Messplatz nicht zugänglich ist. Die Werte für den Seebeck-Koeffizienten sind in Tabelle 4.9 zusammengestellt.

	σ [$\Omega \cdot \text{cm}$] ⁻¹	μ [cm^2/Vs]	n [* 10^{18}cm^{-3}]	S [$\mu\text{V}/\text{K}$]
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$	nicht messbar	nicht messbar	nicht messbar	444
GeSb_2Te_4	nicht messbar	nicht messbar	nicht messbar	923

Tabelle 4.9: Seebeck-Koeffizienten der amorphen Phasenwechselfilme von GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$

Nach der Temperung wurden die thermoelektrischen Eigenschaften der kubischen Phasen bestimmt (Tab. 4.10). Die Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit von kristallinem GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ sind sehr klein. Bemerkenswert ist, dass die Werte für den Seebeck-Koeffizienten von GeSb_2Te_4 und von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ mit $215 \mu\text{V/K}$ und $217 \mu\text{V/K}$ nahezu identisch sind. Dies deutet auf sehr geringe strukturelle Unterschiede im kubischen Zustand hin. Da der Seebeck-Koeffizient direkt an die Ladungsträgerkonzentration gekoppelt ist, muss die Bandstruktur beider Verbindungen sehr ähnlich sein. Die Analyse der Leitfähigkeit von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ zeigt ein nicht eindeutiges Verhalten hinsichtlich des Leitertyps. Der Seebeck-Koeffizient deutet auf einen n-Leiter hin, die Hall-Messung zeigt jedoch einen p-Typ an. Dies könnte durch zwei unterschiedliche intrinsische Ladungsträger mit einem ähnlichen Beitrag zur elektrischen Leitfähigkeit begründet sein. Wenn die Anzahl der Elektronen und Löcher nahezu gleich ist, könnte der Ladungstyp von der Beweglichkeit dieser Ladungsträger abhängig sein. Eine n-Leitung liegt vor, wenn die Elektronen eine höhere Ladungsträgerbeweglichkeit haben. Bei der stromlosen Seebeck-Messung käme es zu keiner thermischen Anregung und die p-Leitung würde dominieren. Merkwürdigerweise tritt dieses Verhalten nur bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ auf, was eventuell durch die nicht geklärte strukturelle Zusammensetzung – ein- oder mehrphasig – verursacht sein könnte (siehe Kap. 4.3.2).

	σ [$\Omega \cdot \text{cm}$] ⁻¹	μ [cm^2/Vs]	n [$\cdot 10^{18} \text{cm}^{-3}$]	S [$\mu\text{V/K}$]
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$	26.1	-34	-4.8	215
GeSb_2Te_4	17.3	9.6	11.2	217

Tabelle 4.10: Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen von GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ im kubischen Zustand

Die Messergebnisse für die thermodynamisch stabilen, hexagonalen Phasen sind in Tabelle 4.11 zusammengefasst. In der hexagonalen Phase nimmt die Ladungsträgerkonzentration für GeSb_2Te_4 auf $4.5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ zu. Dieser Wert ist konsistent mit der deutlichen Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit. Die Hall-Beweglichkeit ist für beide Materialien sehr gering. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ zeigt auch im hexagonalen Zustand ein uneinheitliches Bild bezüglich des Ladungstyps (siehe Tab. 4.11).

	σ [$\Omega \cdot \text{cm}$] ⁻¹	μ [cm ² /Vs]	n [*10 ¹⁸ cm ⁻³]	S [$\mu\text{V}/\text{K}$]
Ge₂Sb₂Te₄	84.3	-79.0	-6.6	49
GeSb₂Te₄	669.0	9.2	454.0	82

Tabelle 4.11: Thermoelektrische Größen von GeSb₂Te₄ und Ge₂Sb₂Te₄ im hexagonalen Zustand

Die thermoelektrischen Eigenschaften der Verbindungen unterscheiden sich deutlich in den unterschiedlichen Zuständen. Besonders bemerkenswert ist die Änderung des Seebeck-Koeffizienten von einigen 100 $\mu\text{V}/\text{K}$ für den amorphen Zustand zu ca. 200 $\mu\text{V}/\text{K}$ in der kubischen Phase bis zu Werten deutlich kleiner als 100 $\mu\text{V}/\text{K}$ in der hexagonalen Phase (siehe Tab. 4.09 – 4.11). GeSb₂Te₄ ist ein p-Typ Leiter, während Ge₂Sb₂Te₄ sowohl im kubischen als auch im hexagonalen Zustand ein uneinheitliches Bild bezüglich des Leitertyps aufweist (siehe Tab. 4.10 und 4.11). Dieses Phänomen könnte durch die besonderen strukturellen Verhältnisse bedingt sein (siehe z.B. Kap. 4.3.2). Eventuell liegen mehrere unterschiedliche Defekttypen vor, die jeweils unterschiedliche Beiträge zum Hall- und zum Seebeck-Koeffizienten liefern. Möglicherweise spielt auch die Leerstellenkonzentration eine signifikante Rolle. In Abb. 64 sind die Ergebnisse der thermoelektrischen Messungen graphisch zusammengestellt.

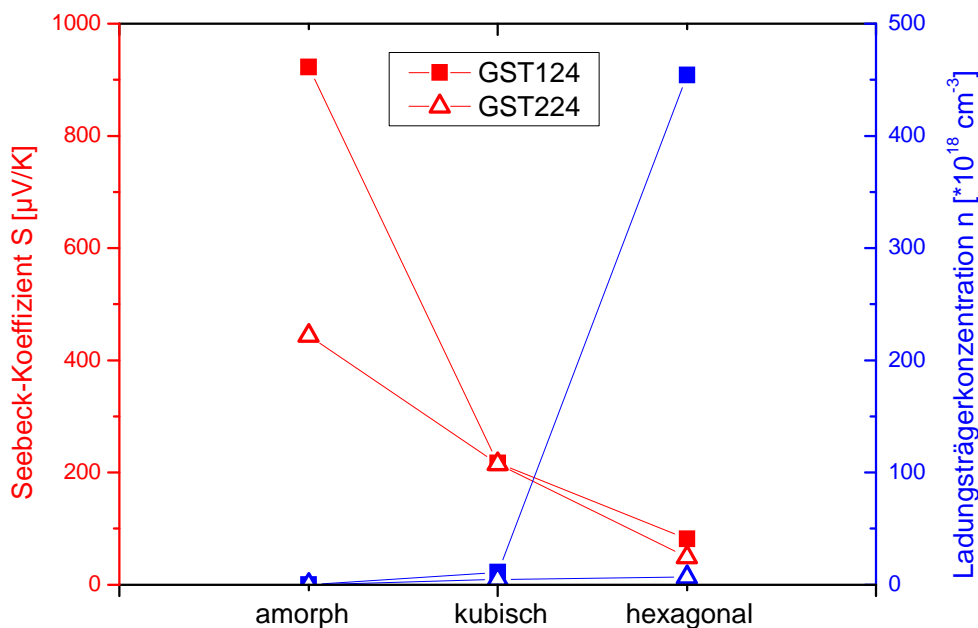


Abb. 64: Seebeck-Koeffizient und Ladungsträgerkonzentration von GeSb₂Te₄ und Ge₂Sb₂Te₄ in den unterschiedlichen Zuständen

Auf der Basis von Wärmeleitfähigkeitsmessungen an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ kann ZT für die unterschiedlichen Zustände abgeschätzt werden. Giraud *et al.* haben die Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ in den unterschiedlichen Zuständen ermittelt [87]. Auf der Basis der spezifischen Wärmeleitfähigkeit von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ erfolgte dann eine Abschätzung von ZT nach Formel (3.21), um ZT mit den bekannten thermoelektrischen Materialien vergleichen zu können. In Tabelle 4.12 sind die ZT -Werte von GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ in der kubischen und in der hexagonalen Phase aufgeführt. Für die Abschätzung von ZT wurden hierzu die spezifischen Wärmeleitfähigkeiten von $0.28 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ für den kubischen und $0.46 \text{ W/m}\cdot\text{K}$ für den hexagonalen Zustand angenommen.

	$ZT(298 \text{ K})$	$ZT(600 \text{ K})$
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ kubisch	0.128	0.259
GeSb_2Te_4 kubisch	0.086	0.175
$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ hexagonal	0.013	0.026
GeSb_2Te_4 hexagonal	0.290	0.587

Tabelle 4.12: Effizienzwerte ZT von GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ im kubischen und hexagonalen Zustand bei unterschiedlichen Temperaturen. Die spezifische Wärmeleitfähigkeit wurde aus [87] für Untersuchungen an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ übernommen.

Die ZT -Werten bewegen sich im ähnlichen Rahmen, wie die in Abb. 63 vorgestellten thermoelektrischen Verbindungen. Allerdings weist $(\text{Bi/Sb})_2\text{Te}_3$ in diesem Temperaturbereich einen deutlich höheren Wert für ZT auf. Bemerkenswert ist der starke Anstieg des ZT -Wertes von GeSb_2Te_4 beim Übergang von der kubischen in die hexagonale Phase mit einer Verdreifachung der thermoelektrischen Effizienz. Die hexagonale Phase dieser Verbindung könnte interessant sein für die Anwendung als Thermogenerator. Weiterhin könnte man die deutlichen Unterschiede der verschiedenen Phasen dazu nutzen, um gezielt Materialien mit bestimmten thermoelektrischen Eigenschaften maßzuschneidern.

5 Chemische Substitutionen an Phasenwechselmedien

Im folgenden Kapitel wird der Einfluss einer chemischen Substitution einzelner Elemente von Phasenwechselmedien durch Elemente aus der gleichen Hauptgruppe untersucht. Zum einen wurden in den Phasenwechselverbindungen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und GeSb_2Te_4 Tellur partiell durch Selen substituiert. Eine Selensubstitution hat eine Stärkung der chemischen Bindungen im Material zur Folge. Zum anderen wurde der Einfluss der vollständigen Substitution von Antimon durch Bismut in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ analysiert. Hierbei kommt es zu einer Lockerung der Bindungen und zu einem verstärkten metallischen Charakter der Verbindung. Bei der chemischen Substitution einzelner Elemente wurde das Ziel verfolgt, Designregeln für neue Datenspeicher mit definierten Zusammensetzungen aufstellen zu können. Somit wurden die sich verändernden Materialeigenschaften und der Einfluss der Substitution auf die Struktur der kristallinen Phase eingehend untersucht. Bei der Optimierung von Phasenwechselmedien spielen kinetische und optische Materialeigenschaften sowie die Langzeitstabilität eine große Rolle. Aus diesem Grund wurde ein großes Augenmerk auf die Veränderung dieser Eigenschaften durch die Substitution einzelner Elemente im Vergleich zu den unsubstituierten Verbindungen gelegt.

5.1 Untersuchung der Phasenwechseleigenschaften von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{5-x}\text{Se}_x$

5.1.1 Filmherstellung

Alle Phasenwechselfilme der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{1,5}$ wurden mit der KOMA-Anlage (AK Wuttig, RWTH Aachen) hergestellt. Die KOMA-Anlage ist nahezu baugleich zu der in Kapitel 3.1.1 vorgestellten UHV-Bedampfungsanlage des Instituts für Anorganische Chemie, jedoch zeichnet sich die KOMA-Anlage durch größere Verdampferquellen aus, was zu einer deutlichen Verkürzung der Bedampfungszeiten im Vergleich zur Filmherstellung in der institutseigenen Bedampfungsanlage führt.

Bei der Bedampfung wurden in Abhängigkeit von der sich anschließenden Analyse unterschiedliche Substrate gewählt. Hauptsächlich wurden Silicium- oder Glaswafer (20 x 20 mm) verwendet, die vor dem Bedampfen gründlich gereinigt wurden. Zunächst wurden sie mit einem Präzisionswischtuch, das in Reinigungsmittel getränkt wurde, vorsichtig

abgewischt, anschließend mit viel dest. Wasser abgespült und danach mit Druckluft getrocknet. Nach der Oberflächenreinigung wurden die Substrate in Substrathalter eingespannt und in die Schleusenkammer transferiert. Diese wurde evakuiert bis der Druck einen Wert kleiner 10^{-7} mbar erreicht hatte. Im Anschluss daran wurde der Substrathalter in die Bedampfungskammer überführt, die danach weiter evakuiert wurde bis der Druck unter 10^{-8} mbar gesunken war. Erst dann wurde mit dem Einregeln der Verdampfer begonnen. Jedes Element wurde aus einer separaten Knudsenzelle verdampft; die Bedampfungsraten der einzelnen Verdampfer wurden mit einem Quarzmonitor gemessen. Für Filme der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ wurden Abscheideraten von 1.1 Å/s für Germanium, 2.1 Å/s für Antimon, 5.2 Å/s für Tellur und 0.5 Å/s für Selen ermittelt. Für die Synthese von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ -Filmen wurden Verdampfungsraten von 1.0 Å/s, 1.9 Å/s, 3.8 Å/s und 1.3 Å/s für Ge, Sb, Te und Se angelegt. Die Bedampfungsparameter sind in gekürzter Form in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Probenbezeichnung	Ge [°C]	Sb [°C]	Te [°C]	Se [°C]	Bedampfungszeit [s]
GST225Se0.5_1	397	505	345	493	165
GST225Se0.5_2	397	505	345	493	165
GST225Se0.5_3	397	505	345	493	110
GST225Se0.5_4	397	505	345	493	110
GST225Se0.5_5	397	505	345	493	110
GST225Se0.5_6	397	505	345	493	110
GST225Se0.5_7	397	505	345	493	330
GST225Se0.5_8	397	505	345	493	330
GST225Se1.5_1	436	480	303	505	100
GST225Se1.5_2	436	480	303	505	100
GST225Se1.5_3	436	480	303	505	125
GST225Se1.5_4	436	480	303	505	125
GST225Se1.5_5	436	480	303	505	188
GST225Se1.5_6	436	480	303	505	188
GST225Se1.5_7	436	480	303	505	375
GST225Se1.5_8	436	480	303	505	375
GST225Se1.5_9	436	480	303	505	100
GST225Se1.5_10	436	480	303	505	100

Tabelle 5.1: Bedampfungsparameter der einzelnen Knudsenzellen zur Herstellung von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{5-x}\text{Se}_x$ -Filmen

Eine genaue Bestimmung der Zusammensetzung der Filme wurde mit EDX-Analysen durchgeführt. Eine Übersicht der EDX-Analysen befindet sich in Tabelle 5.2. Bei exakter Stöchiometrie ist für einen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ -Film eine Zusammensetzung von 22 At-% Ge,

22 At-% Sb, 50 At-% Te und 6 At-% Se zu erwarten und für einen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ -Film eine Zusammensetzung von 22 At-% Ge, 22 At-% Sb, 39 At-% Te und 17 At-% Se.

Die in Tabelle 5.2 grau hervorgehobenen Filmproben entsprechen der Zielzusammensetzung am ehesten; daher wurden lediglich diese Filme für alle weiteren Analysen verwendet.

	Ge / At-%	Sb / At-%	Te / At-%	Se / At-%
GST225Se0.5_1	31	24	35	10
GST225Se0.5_2	25	24	33	18
GST225Se0.5_3	13	18	17	52
GST225Se0.5_4	24	24	43	9
GST225Se0.5_5	23	22	49	6
GST225Se0.5_6	14	23	44	19
GST225Se0.5_7	25	24	43	8
GST225Se0.5_8	20	22	51	7
GST225Se1.5_1	34	23	21	22
GST225Se1.5_2	13	10	60	17
GST225Se1.5_3	17	22	27	34
GST225Se1.5_4	23	25	28	24
GST225Se1.5_5	27	24	35	14
GST225Se1.5_6	22	21	28	29
GST225Se1.5_7	24	25	39	12
GST225Se1.5_8	17	23	33	27
GST225Se1.5_9	22	22	39	17
GST225Se1.5_10	18	21	49	12

Tabelle 5.2: EDX-Analysen der $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{5-x}\text{Se}_x$ -Filme

Die Schichtdicke der hergestellten Filme wurde durch röntgenreflektometrische Untersuchungen bestimmt. Es wurden lediglich die Schichtdicken der in Tabelle 5.2 grau unterlegten Filme gemessen. Mit Hilfe des Programms REFSIM (Version 1.2) wurden die gemessenen Kurven simuliert und so die Schichtdicke der Filme bestimmt. In Abb. 65 ist exemplarisch eine Reflektometriekurve mit den dazugehörigen simulierten Kurven dargestellt. Die Anpassung ist von guter Qualität, die Maxima der simulierten Kurve stimmen gut mit den Maxima der gemessenen Kurve überein.

Die Filme der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{5-x}\text{Se}_x$ haben Schichtdicken zwischen 61 und 112 nm. Um an den Filmen GST225Se0.5_8 und GST225Se1.5_7 temperaturlöste in-situ Röntgenbeugungsexperimente mit einem guten Signal-zu-Rausch-Verhältnis durchführen zu können, wurden diese Filme mit einer Schichtdicke von ca. 300 nm hergestellt. Die Schichtdicke beider Filme wurde aus den Bedampfungsparametern rechnerisch bestimmt. Die

Dicke dieser Filme konnte nicht durch Röntgenreflektometriemessungen bestimmt werden, da bei dicken Schichten (> 150 nm) die Oszillationen nicht mehr aufgelöst werden.

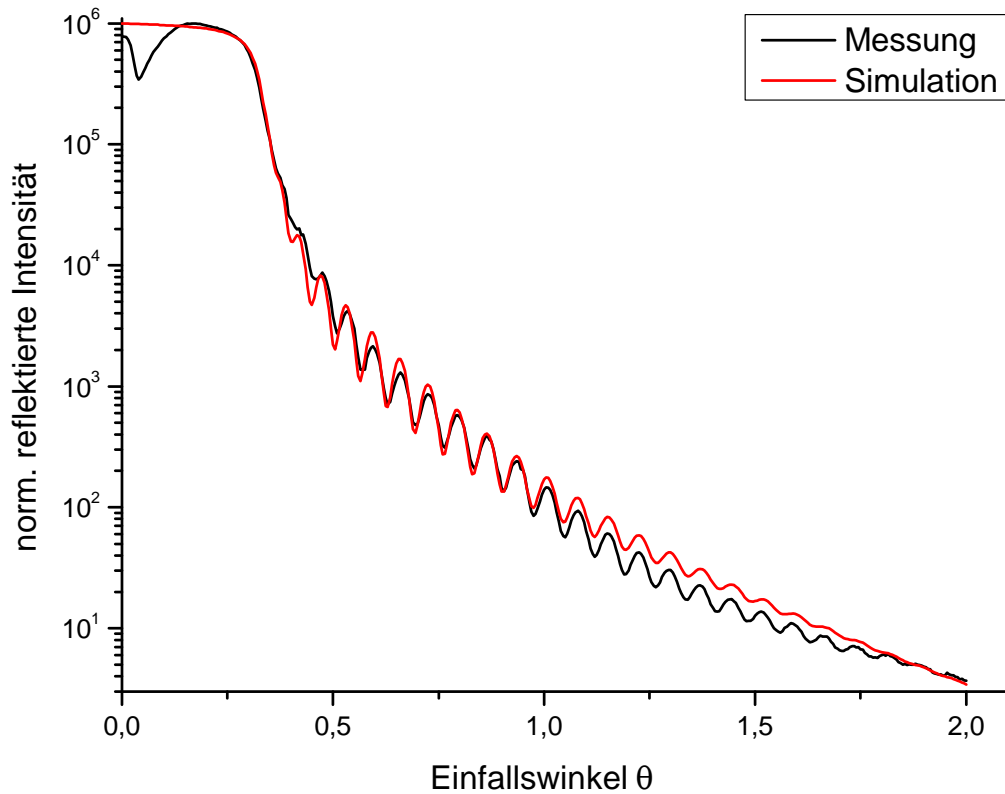


Abb. 65: Gemessene und simulierte Reflektometrieurve des Films GST225Se1.5_9. Die Schichtdicke des Films beträgt 63.1 nm.

5.1.2 In-situ Röntgendiffraktometrie

Zur Identifizierung der kristallinen Phasen und der Kristallisationstemperaturen der hergestellten Phasenwechselverbindungen wurden temperaturlaufgelöste in-situ Röntgendiffraktogramme von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ - und von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ -Filmen auf Siliciumwafern aufgenommen.

In Abb. 66 ist eine temperaturlaufgelöste in-situ Röntgenbeugung eines 300 nm dicken Films der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ dargestellt. Bei der Temperung wurde die Temperatur um $0.1\text{ }^\circ\text{C/s}$ im Bereich von 50 bis $300\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Jeweils nach einer Erhöhung um $2\text{ }^\circ\text{C}$ wurde ein Diffraktogramm im 2θ -Bereich von 20 bis 65 ° mit einer Schrittweite von 0.05 ° aufgenommen. Es ist in Abb. 66 zu erkennen, dass der Film röntgenamorph auf dem Siliciumwafer abgeschieden wurde. Bei einer Temperaturerhöhung auf $118\text{ }^\circ\text{C}$ setzt schlagartig die Kristallisation einer kubischen Phase ein. Der Gitterparameter dieser Phase beträgt 6.023 \AA . Schon bei ca. $120\text{ }^\circ\text{C}$ befindet man sich im so genannten Sättigungsbereich der Reflexe, d.h. die Intensität der Reflexe nimmt nicht mehr zu. Somit ist die Kristallisation bei dieser Temperatur bereits abgeschlossen und das System befindet sich vollständig in der kubisch kristallinen NaCl-Struktur. Bei weiterer Temperung ist bei $188\text{ }^\circ\text{C}$ eine weitere Phasenumwandlung zu beobachten. Hier kommt es zum Abbau der kubischen Phasen zugunsten der thermodynamisch stabilen hexagonalen Phase. Die Gitterparameter der hexagonalen Einheitszelle betragen $a=4.260$ und $c=17.177\text{ \AA}$.

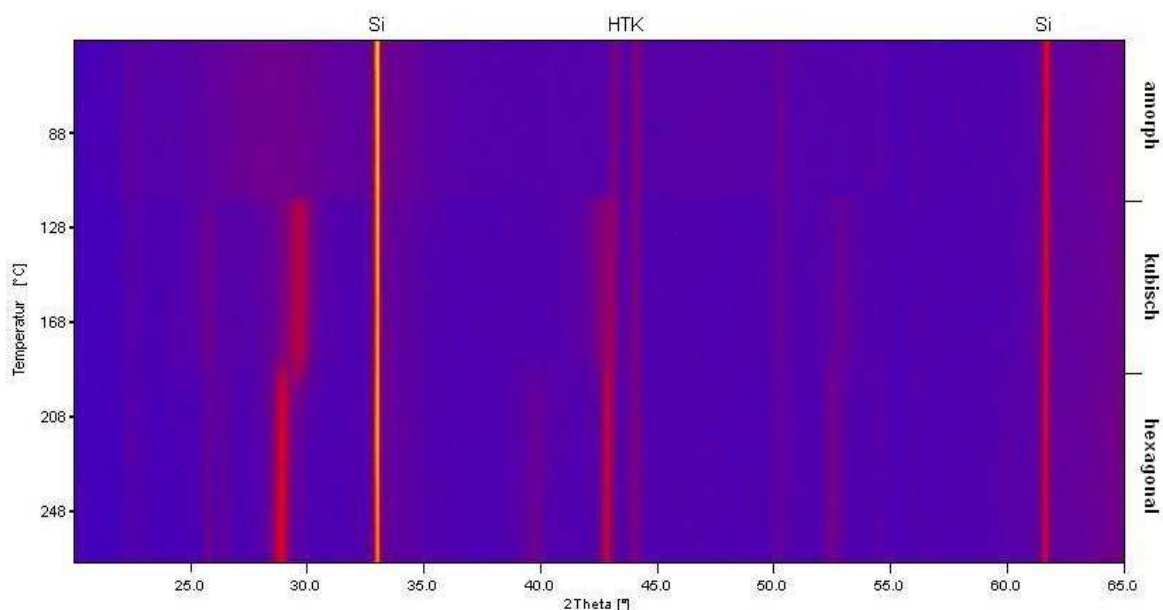


Abb. 66: *Temperaturlaufgelöste in-situ Röntgenbeugung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$*

Abb. 67 zeigt das in-situ Röntgendiffraktogramm eines 300 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ -Films im Temperaturbereich von 50 bis 300 °C. Die Heizrate betrug auch bei dieser Messung 0.1 °C/s und es wurden in 2 °C-Schritten Röntgendiffraktogramme von 20 bis 65 ° 2 θ aufgenommen. Das in-situ Diffraktogramm in Abb. 67 deutet auf einen amorph abgeschiedenen Film im Temperaturbereich von 50 bis 158 °C hin. Bei einer Temperatur von 158 °C erfolgt ein Übergang in eine kubische NaCl-Struktur mit einem Gitterparameter von 6.002 Å. Bei weiterem Erhitzen auf 254 °C erfolgt der Übergang in eine hexagonale Struktur mit den Gitterparametern $a = 4.262$ Å und $c = 17.068$ Å.

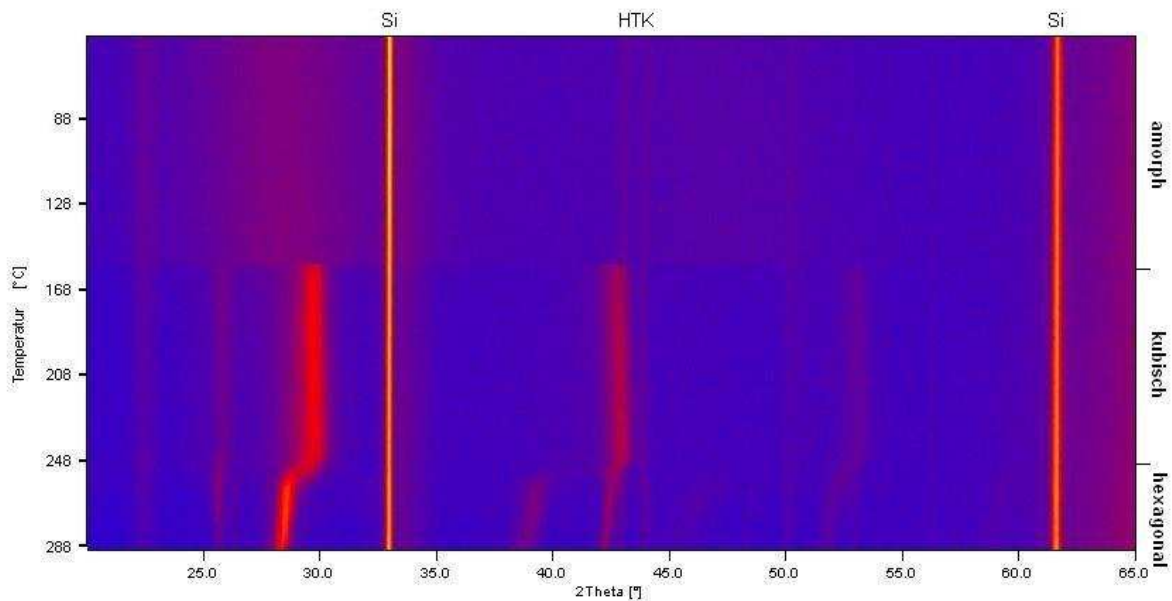


Abb. 67: Temperatur aufgelöste in-situ Röntgenbeugung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$

Man erkennt an den dargestellten Röntgendiffraktogrammen, dass der zunehmende Se-Anteil sowohl auf die Gitterparameter der Einheitszellen als auch auf die Übergangstemperaturen (siehe auch Kapitel 5.1.3) einen signifikanten Einfluss hat. Die Erhöhung des Se-Anteils bewirkt in den substituierten Verbindungen mit zunehmender Se-Konzentration eine Verkleinerung der Einheitszellen gegenüber den unsubstituierten Verbindungen. Dieses kann durch die unterschiedlichen kovalenten Radien von Se und Te erklärt werden. In Tabelle 5.3 sind die Gitterparameter der unsubstituierten Verbindung nach Yamada *et al.* [16] für die kubische Elementarzelle und nach Petrov *et al.* [26] für die hexagonale Struktur mit denen der partiellen Se-Substitution zusammengestellt.

		$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$	$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$
kubisch	a=	6.025	6.023	6.002
hexagonal	a=	4.224	4.260	4.262
	c=	17.239	17.177	17.068

Tabelle 5.3: Vergleich der Gitterparameter der kubischen und hexagonalen Einheitszellen bei unterschiedlichen Selenanteilen

5.1.3 Schichtwiderstandsmessungen

Um die Temperaturabhängigkeit des Schichtwiderstands zu untersuchen, wurde an 100 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ - und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ -Filmen eine Vier-Punkt-Messung durchgeführt. Diese Messungen ermöglichen einen schnellen und effektiven Weg, um Phasenübergänge und Übergangstemperaturen zu detektieren. Das Ergebnis der Messungen ist in den Abb. 68 und Abb. 69 zu sehen. In beiden Untersuchungen wurde eine Aufheizkurve im Temperaturbereich von 120 °C bis 375 °C mit einer Heizrate von 3 K/min. unter einer Argonatmosphäre aufgenommen. Eine Abkühlkurve wurde nicht aufgenommen, da die Filme nach der Temperung schon leichte Defekte durch das Verdampfen des Films aufzeigten und dieses das Resultat der Abkühlkurve verfälscht hätte.

Bei dem $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ -Film nimmt der Schichtwiderstand im niedrigen Temperaturbereich kontinuierlich ab, bis bei einer Temperatur von 166 °C ein abrupter Abfall des Widerstandes zu beobachten ist (Abb. 68). Die Widerstandsabnahme beträgt bei diesem Übergang ca. drei Größenordnungen. Bei einer weiteren Erwärmung auf 256 °C ist ein erneuter Abfall des Schichtwiderstands zu beobachten, jedoch ist bei diesem Übergang der Widerstandskontrast deutlich geringer ausgeprägt (< 1 Größenordnung). Die Widerstandsänderung ist auf eine Strukturänderung zurückzuführen, das heißt, dass sich die Probe nach dem Heizen in einer anderen Phase befindet als zu Beginn der Messung. Diese Beobachtung ist konsistent mit den temperaturlösten in-situ Röntgenmessungen. Somit ist der erste Widerstandsabfall dem Übergang des amorphen Films in die kubische Phase zuzuordnen. Der zweite, deutlich geringere Abfall ist einer Phasenumwandlung von kubisch nach hexagonal zuzuweisen. Die unterschiedlichen Übergangstemperaturen zwischen der in-situ Röntgenbeugung und der Schichtwiderstandsmessung lassen sich durch einen deutlich unterschiedlichen Druck während der Analysen erklären. Die in-situ Röntgenmessungen wurden bei einem Druck von ca. 10^{-5} mbar durchgeführt, wobei die Schichtwiderstandsmessungen bei Atmosphärendruck

(~ 1013 mbar) gemacht wurden. Somit entsprechen die Übergangstemperaturen der Schichtwiderstandsmessungen den „wahren“ Übergangstemperaturen.

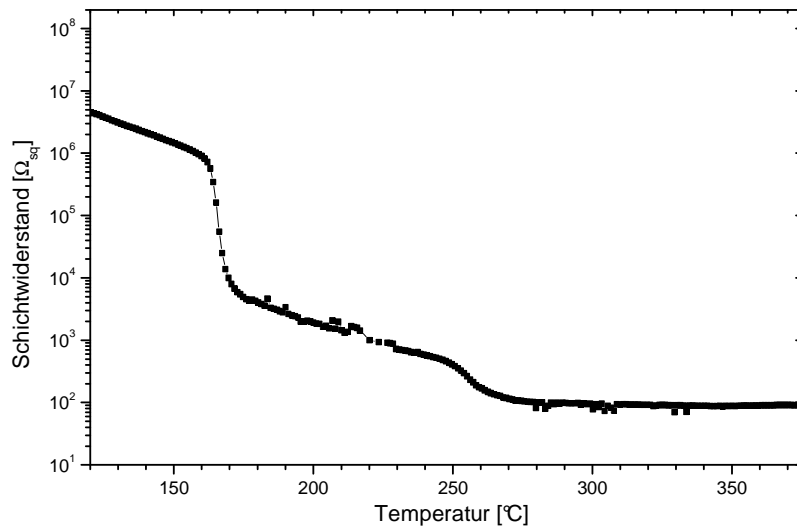


Abb. 68: Schichtwiderstandsmessung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ mit einer Heizrate von 3 K/min

In Abb. 69 ist eine Schichtwiderstandsmessung eines 100 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ -Films dargestellt. Dieser Film zeigt ein sehr ähnliches Verhalten wie der Film in Abb. 68, jedoch sind bei diesem Film die Übergangstemperaturen mit 192 °C und 329 °C für den ersten und zweiten Übergang aufgrund des erhöhten Se-Anteils zu höheren Werten verschoben. Weiterhin ist zu beobachten, dass der elektrische Kontrast mit zunehmendem Se-Gehalt abnimmt. Als elektrischen Kontrast bezeichnet man den Unterschied der Widerstände vor und nach einem Übergang. Die beobachteten Übergänge entsprechen bei dieser Probe den gleichen strukturellen Umwandlungen wie bei der vorherigen Vier-Punkt-Messung.

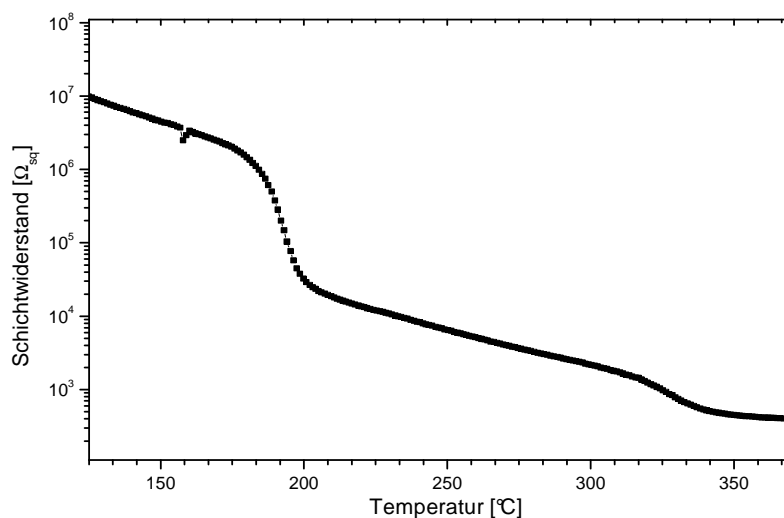


Abb. 69: Schichtwiderstandsmessung an $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$

5.1.4 PTE-Diagramme

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der kinetischen und ein Teil der optischen Untersuchungen an der Phasenumwandlung von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ präsentiert, die mit dem in Kapitel 3.2.10 vorgestellten Messplatz gewonnen wurden. Das Kapitel ist in drei Abschnitte unterteilt. Zunächst erfolgt die Charakterisierung der Kristallisation einer nach dem Herstellungsprozess amorphen Schicht (Kapitel 5.1.4.1). In Kapitel 5.1.4.2 wird der Schreibprozess, d.h. die Entstehung amorpher Bereiche in einer kristallinen Matrix, untersucht. Anschließend wird der Lösprozess, d.h. das Rekristallisationsverhalten kleiner, mittels Laser erzeugter, amorpher Bereiche, in einer kristallinen Matrix analysiert (Kapitel 5.1.5.3). Zur grafischen Darstellung der optischen Untersuchungen verwendet man so genannte PTE-Diagramme. In PTE-Diagrammen wird die Reflektivität vor und nach einem Modifikationspuls aufgenommen. Die Reflektivitätsänderung (Effekt) kann dabei als Funktion von Pulsdauer und Laserleistung in einem PTE (Power-Time-Effekt)-Diagramm dargestellt werden. Der Effekt, den ein Modifikationspuls bewirkt, kann durch die Reflektivitätsänderung ΔR_{ad} gemäß Formel (3.19) evaluiert werden. Hierzu wird am Fernfeldmessplatz des AK Wuttig eine Matrix von üblicherweise 40 x 40 Bits mit steigender Pulsdauer bzw. Laserleistung in einem Phasenwechselfilm geschrieben.

Abb. 70 zeigt die mikroskopische Aufnahme eines Phasenwechselfilmes nach dem Erstellen eines PTE-Diagramms. Man erkennt, dass sich der Durchmesser der geschriebenen Bit mit zunehmender Pulsdauer bzw. Laserleistung vergrößert. Weiterhin sind im oberen rechten Bereich des analysierten Films schwarze „Löcher“ in der Mitte der Bits zu sehen. Diese sind eine Folge zu großer Laserleistung und / oder zu langer Pulsdauer, so dass der Film in diesen Bereichen verdampft ist und ein Loch in der Phasenwechselschicht entstand.

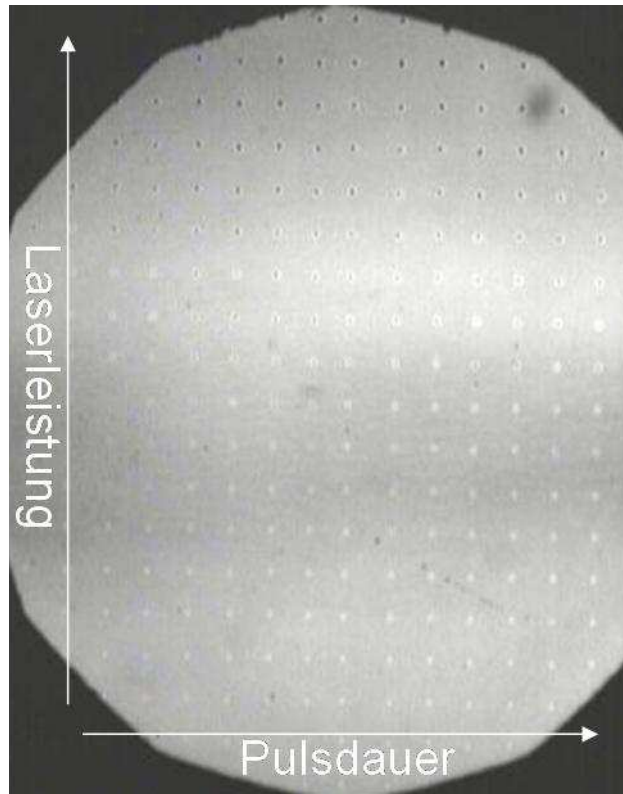


Abb. 70: Mikroskopische Aufnahme eines am Fernfeldplatz beschriebenen Phasenwechselfilms

5.1.4.1 Kristallisation

Das Kristallisationsverhalten der nach dem Herstellungsprozess amorphen Schichten wurde mit Hilfe von PTE-Diagrammen charakterisiert. In Abb. 71 ist die Pulsfolge bei der Erstellung eines PTE-Diagramms dargestellt. Dabei bezeichnet R_i die Reflektivität vor (initial) und R_f die Reflektivität nach (final) der Modifikation. Die Zeitpunkte, an denen eine Reflektivitätsmessung erfolgt, sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Mit dieser Methode kann sowohl die Entstehung kristalliner Bereiche in einer amorphen Matrix als auch die Amorphisierung eines kristallinen Films untersucht werden.

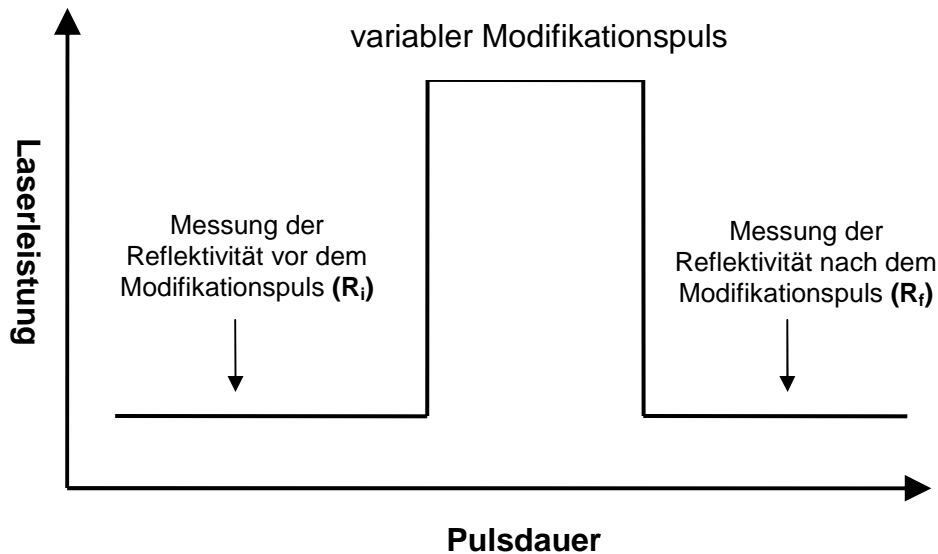


Abb. 71: Pulsfolge bei der Erstellung der PTE-Diagramme. Die Zeitpunkte, an denen eine Reflektivitätsmessung erfolgt, sind jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnet. Mit der dargestellten Pulsfolge kann die Entstehung kristalliner Bereiche in einer amorphen Matrix oder die lokale Amorphisierung eines kristallinen Films untersucht werden.

Abb. 72 zeigt ein Kristallisations-PTE-Diagramm eines 102 nm dicken Films der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$ auf einem Glaswafer, wobei die Änderungen der Reflektivität ΔR_{ad} in Abhängigkeit von Pulsdauer und Leistung aufgetragen sind. Man kann dieses PTE-Diagramm in drei Bereiche unterteilen: In Bereich 1 sind die Laserleistung und / oder die Pulsdauer zu gering, um eine Kristallisation und damit einen optischen Kontrast zu erzeugen. Die Blaufärbung dieses Bereichs entspricht $\Delta R_{ad} = 0$. Der Film bleibt also im amorphen Ursprungszustand erhalten. Bei höheren Laserleistungen und / oder längeren Laserpulsen erfolgt ein Übergang in den Bereich 2, in dem eine Kristallisation stattfindet. Sie führt zu positiven ΔR_{ad} -Werten, die als grüne, gelbe und rote Bereiche dargestellt sind. Für den Film der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$ kann man aus dem PTE-Diagramm (Abb. 72) eine minimale Kristallisationszeit von 600 ns bei einem Kontrast von mehr als 5 % entnehmen. Der Kristallisationsbereich ($\Delta R_{ad} > 5\%$) ist im PTE-Diagramm durch eine dünne schwarze Linie kenntlich gemacht worden. Anhand dieser Linie erfolgt ein Vergleich der PTE-Diagramme mit Verbindungen anderer Zusammensetzungen. Mit hoher Laserleistung und langer Pulsdauer nimmt die Reflektivität ab (Bereich 3). Dies bedeutet, dass Kristallisations- und Ablationsprozesse stattgefunden haben. Der Film wird lokal vom Substrat entfernt, es entsteht ein Loch. Am Rand dieses Loches kommt es zur Kristallisation

(siehe Abb. 72, oben rechts). Die Ablation führt zu einer drastischen Abnahme von ΔR_{ad} , wobei auch negative Werte erreicht werden können.

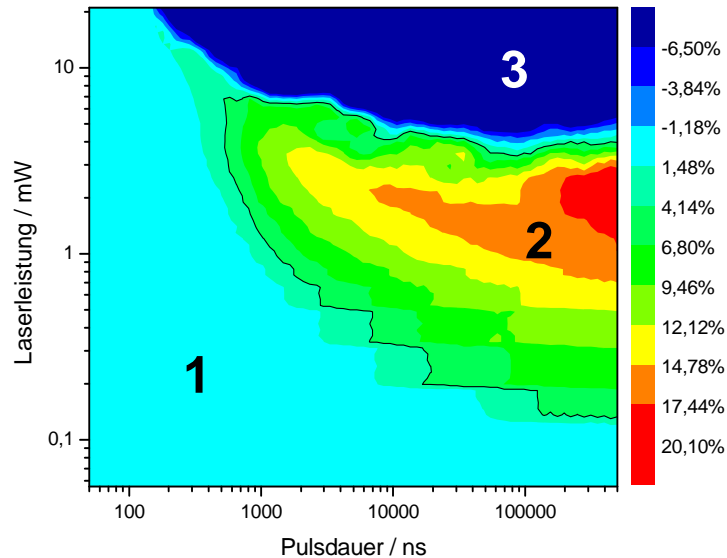


Abb. 72: PTE-Diagramm für die Erzeugung kristalliner Bits in einer amorphen Matrix für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$

Im PTE-Diagramm für einen 99 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ -Film sind auch drei Bereiche zu erkennen (Abb. 73), in denen gleiche Prozesse wie im vorherigen PTE-Diagramm stattfinden. Im Vergleich zum PTE-Diagramm in Abb. 72 ist jedoch bei dieser Probe eine Kristallisation mit einem Reflektivitätskontrast $\Delta R_{ad} > 5\%$ erst bei 2000 ns detektierbar. Weiterhin ist im PTE-Diagramm von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ ein deutlich besserer optischer Kontrast im Kristallisationsbereich zu erkennen. Der Maximalkontrast ist größer als 24,5 %, was mehr beträgt als der dreifache optische Kontrast in herkömmlichen, im Handel erhältlichen Phasenwechsellegierungen.

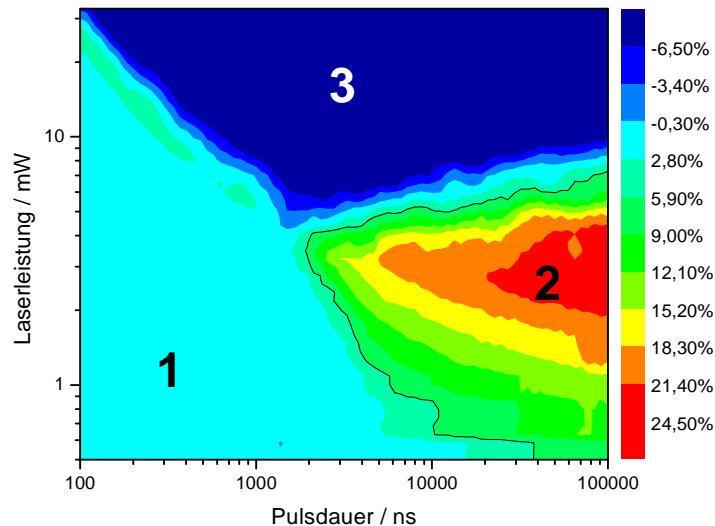


Abb. 73: PTE-Diagramm für die Erzeugung kristalliner Bits in einer amorphen Matrix für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$

5.1.4.2 Amorphisierung

Der Schreibprozess, d.h. die lokale Amorphisierung des kristallinen Films, ist bei optischen Datenspeichern mit Phasenwechselmedien von technologischem Interesse, denn er erfordert die höchste Laserleistung und legt somit die erforderliche Mindest-Ausgangsleistung der zu verwendenden Lichtquelle fest.

Um das Amorphisierungsverhalten zu untersuchen, wurde die nach der Herstellung amorphe Schicht zunächst unter Argon-Schutzgasatmosphäre im Ofen bei 200 °C für 60 Minuten in die kubische Phase überführt. In der sich anschließenden Messung wurde dann der Phasenwechsel von der kubischen Struktur hin zur amorphen Ausgangsverbindung mit Hilfe eines gepulsten Laserstrahls durchgeführt. Hierbei entspricht die Pulsfolge dem in Abb. 71 gezeigten Schema. Das für einen 102 nm dicken Film der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ ermittelte PTE-Diagramm ist in Abb. 74 zu sehen. Im Bereich 1 befinden sich die Filme in der kubischen Ausgangsstruktur. Sie weisen in diesem Bereich einen ΔR_{ad} -Wert von 0 auf. In diesem Bereich reichen Leistung und Pulsdauer nicht aus, um eine Modifikation zu erwirken. Bei einem starken Laserpuls und einer langen Pulsdauer wird der Film amorphisiert. Die Pulse im Bereich 2 schmelzen den Film lokal auf. Beim Abkühlen entsteht wieder die amorphe Phase, die mit einer Abnahme der Reflektivität einhergeht. In dem PTE-Diagramm in Abb. 74 kann man eine minimale Amorphisierungszeit von ca. 10 ns bei einem Kontrast von mehr als 6 % erkennen. Der Maximalkontrast für die Amorphisierung der

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ -Schicht beträgt ca. 18 %. Im Bereich 3 findet eine Ablation statt. Hier verdampft der Film vom Substrat und es findet eine Lochbildung statt.

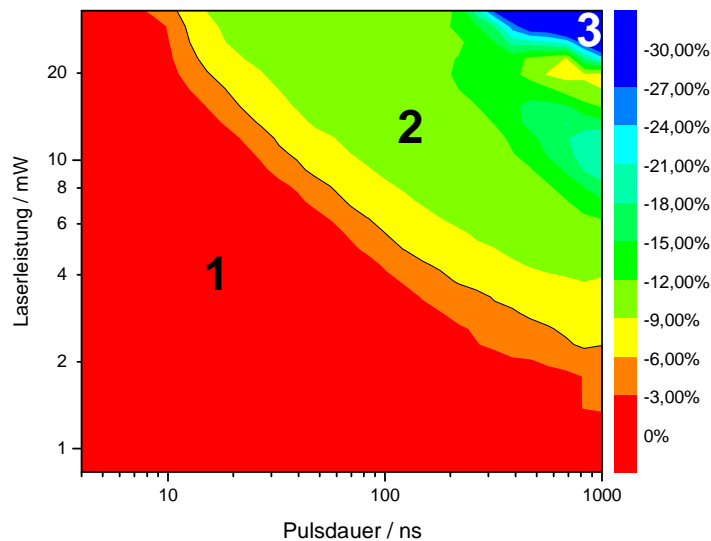


Abb. 74: PTE-Diagramm zur Amorphisierung für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$

Verglichen mit Abb. 74 erkennt man in Abb. 75, die ein Amorphisierungs-PTE-Diagramm für einen 99 nm dicken Film der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ zeigt, ein ähnliches Amorphisierungsverhalten in beiden Proben. Auch in diesem PTE-Diagramm sind drei Bereiche zu unterscheiden, in denen die zuvor beschriebenen Umwandlungen stattfinden. In Abb. 75 beträgt die minimale Amorphisierungszeit bei einem Kontrast von mehr als 6 % sogar nur ca. 8 ns. Weiterhin findet man im Amorphisierungsbereich (Bereich 2) einen maximalen optischen Kontrast von ca. 30 %. Dieser Wert ist weitaus höher als in Abb. 74; ein Wert dieser Größenordnung wurde in den üblichen Phasenwechselverbindungen noch nicht entdeckt.

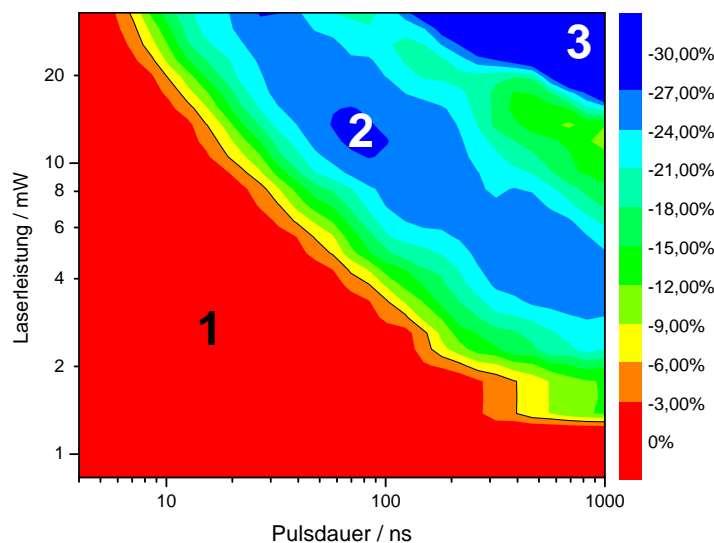


Abb. 75: PTE-Diagramm zur Amorphisierung für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$

5.1.4.3 Rekristallisation

Da nach den vorangegangenen Messungen die zur Amorphisierung geeigneten Parameter für Laserleistung und Pulsdauer bekannt waren, wurden nun im Doppelpulsmodus (siehe Abb. 76) Untersuchungen zur Rekristallisation durchgeführt. Dazu sind jeweils drei Reflektivitätsmessungen notwendig. Zunächst wird die Reflektivität R_1 der kristallinen Matrix aufgenommen. Danach wird durch einen konstanten Puls ein amorphes Bit erzeugt, welches die Reflektivität R_2 besitzt. Dieses Bit wird anschließend durch einen variablen Kristallisationspuls (teilweise) gelöscht. Schließlich wird die Reflektivität R_3 gemessen. Der Löscherfolg wird durch die Differenz aus R_3 und R_2 quantifiziert. Er wird als Funktion von Dauer und Leistung des Löschpulses in einem Rekristallisations-PTE-Diagramm dargestellt.

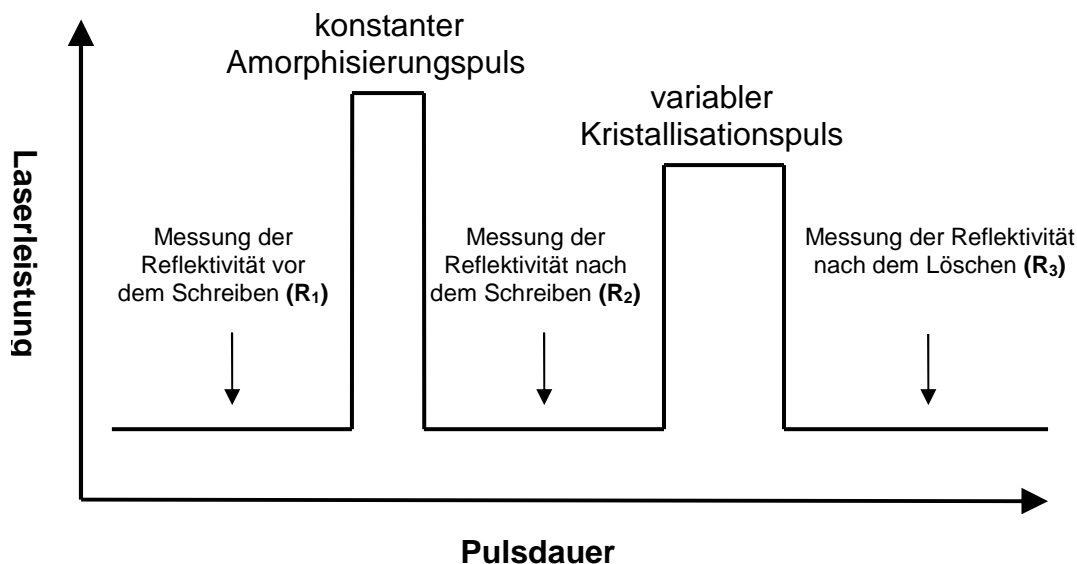


Abb. 76: Pulsfolge bei der Erstellung eines Rekristallisations-PTE-Diagramms, wobei das Löschen eines Bits simuliert wird. An den mit Pfeilen gekennzeichneten Zeitpunkten erfolgt eine Reflektivitätsmessung.

Um das Löschverhalten zu untersuchen, wurde die nach der Herstellung amorphe Schicht zunächst in einem Ofen unter Argonatmosphäre in die kubische Phase überführt. In der dann kristallinen Schicht wurden mit einem konstanten Amorphisierungspuls (25 ns, 32.5 mW) amorphe Bits erzeugt, die anschließend mit einem Kristallisationspuls variabler Leistung und Dauer wieder gelöscht wurden. In dem PTE-Diagramm in Abb. 77 ist ΔR_{ad} als Funktion der Leistung und Dauer des Löschpulses aufgetragen. Als Probe wurde hierzu ein 102 nm dicker, kristalliner Film der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ auf einem Glas-Substrat verwendet. In Bereich 1 ist der Kristallisationspuls zu kurz oder zu schwach, um den amorphen Film zu rekristallisieren. In Bereich 2 findet die Rekristallisation statt, wobei die schwarze Linie einer

Kontraständerung von mehr als 9 % entspricht. In Bereich 3 sind Pulsdauer und Laserleistung zu groß; es findet eine Ablation der Phasenwechselschicht statt, welche mit negativen ΔR_{ad} -Werten einhergeht. Aus Abb. 77 ist erkennbar, dass eine Rekristallisation mit einem Reflektivitätskontrast von ca. 10 % mit einem minimalen Laserpuls von 500 ns dargestellt werden kann. Des Weiteren ist ein Maximalkontrast von ca. 15 % bei der Rekristallisation eines Films der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ zu beobachten.

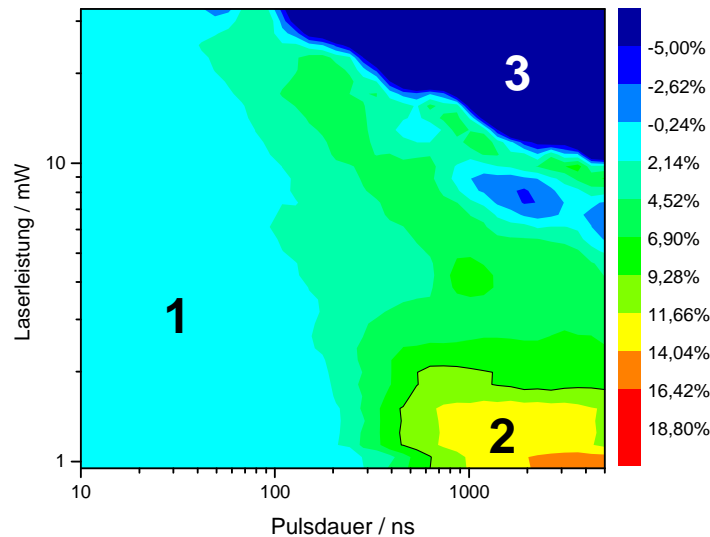


Abb. 77: PTE-Diagramm der Rekristallisation für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$

In Abb. 78 wird ein Rekristallisationsdiagramm für einen 99 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ -Film gezeigt. Auch dieser Film wurde zunächst durch Tempern (200 °C, 60 min.) unter Argonatmosphäre in die kubische Phase überführt und dann mit einem konstanten Vorpuls von 10 ns und 32.5 mW amorphisiert. Die drei gekennzeichneten Bereiche in diesem PTE-Diagramm haben die gleiche Bedeutung wie im vorherigen Diagramm. Weiterhin lässt sich feststellen, dass sich die Rekristallisationszeiten in diesem Diagramm zu deutlich langsameren Werten verschieben. Es findet hier eine Rekristallisation mit einem Reflektivitätskontrast $\Delta R_{ad} > 10\%$ erst bei ca. 30 μs statt. Dieses ist eine deutliche Verlangsamung gegenüber der Messung in Abb. 77. Bei derart langsamen Löschzeiten eignet sich die untersuchte Legierung nicht mehr als neuer Datenspeicher, da sie eine sehr niedrige Datentransferrate aufweisen würde. Positiv anzumerken ist, dass sich auch bei dieser Messung ein äußerst hoher Kontrast feststellen lässt. Somit verbessert ein erhöhter Se-Anteil auch bei der Rekristallisation den optischen Kontrast und damit die Auslesesicherheit.

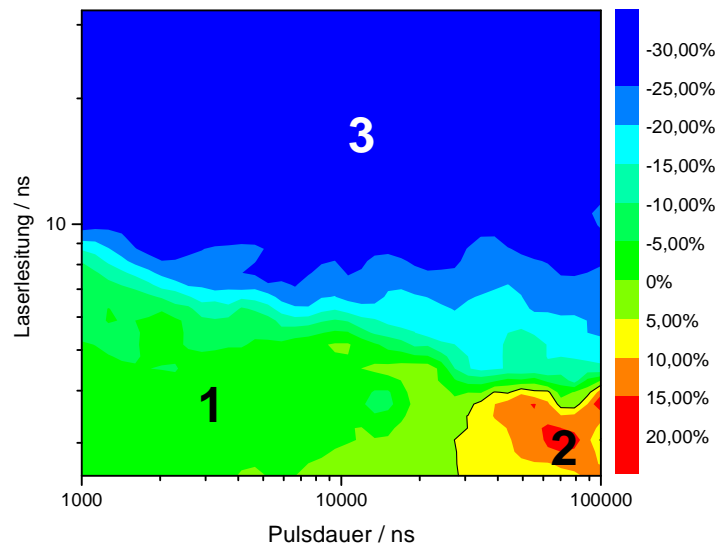


Abb. 78: PTE-Diagramm der Rekristallisation für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{1,5}$

5.1.5 Optische Eigenschaften

Der Einsatz der Phasenwechselmedien als optisches Speichermedium beruht auf dem hohen optischen Kontrast zwischen der amorphen und der metastabilen kristallinen Phase. Um das Gesamtschichtsystem eines optischen Datenspeichers bezüglich eines maximalen optischen Kontrastes zu optimieren, werden die optischen Konstanten n (Reflektionsindex) und k (Brechungsindex) in Abhängigkeit des Phasenzustands der Phasenwechselschicht benötigt. Dazu werden die gemessenen Reflexions- und Transmissionspektren durch Aufstellen einer dielektrischen Funktion durch Simulation angepasst. Aus der dielektrischen Funktion können dann wiederum die optischen Konstanten bestimmt werden.

Zur Bestimmung der optischen Konstanten wurden drei Messungen mit dem spektralen Ellipsometer bei jeweils 60, 65 und 70° durchgeführt. In Abb. 79 und Abb. 80 sind die optischen Konstanten an ca. 80 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$ - und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{1,5}$ -Filmen auf Glassubstraten aufgeführt. In beiden Abbildungen sind der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient gegen die Energie aufgetragen. Die Laserwellenlänge des PTE-Messplatzes und eines DVD-Players sind durch eine rote Linie kenntlich gemacht und die Wellenlänge eines Blu-ray-Rekorders durch eine blaue Linie verdeutlicht. Man erkennt in beiden Grafiken eine Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Wellenlänge des Lichtes. Weiterhin weisen die amorphe und die kristalline Phase deutliche Unterschiede in den optischen Konstanten auf. Der optische Kontrast setzt sich aus Beiträgen von

Brechungsindex und Extinktionskoeffizienten zusammen. Somit ist der optische Kontrast des 80 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$ -Films im Bereich des roten Laserlichts geringer als der Kontrast des 80 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3,5}\text{Se}_{1,5}$ -Films. Dieses ist aus den größer werdenden Abständen der roten und schwarzen Linien bei 1.5 eV zu erkennen. Diese Beobachtung ist übereinstimmend mit den Ergebnissen der PTE-Diagramme. Im Bereich des blauen Laserlichts dürfte ein ähnlicher Kontrast zwischen der amorphen und der kristallinen Phase in beiden Legierungen zu beobachten sein. Dieses konnte jedoch nicht durch Messungen am Fernfeldmessplatz bestätigt werden, da an diesem Messplatz zurzeit noch keine Messungen mit blauem Laserlicht möglich sind.

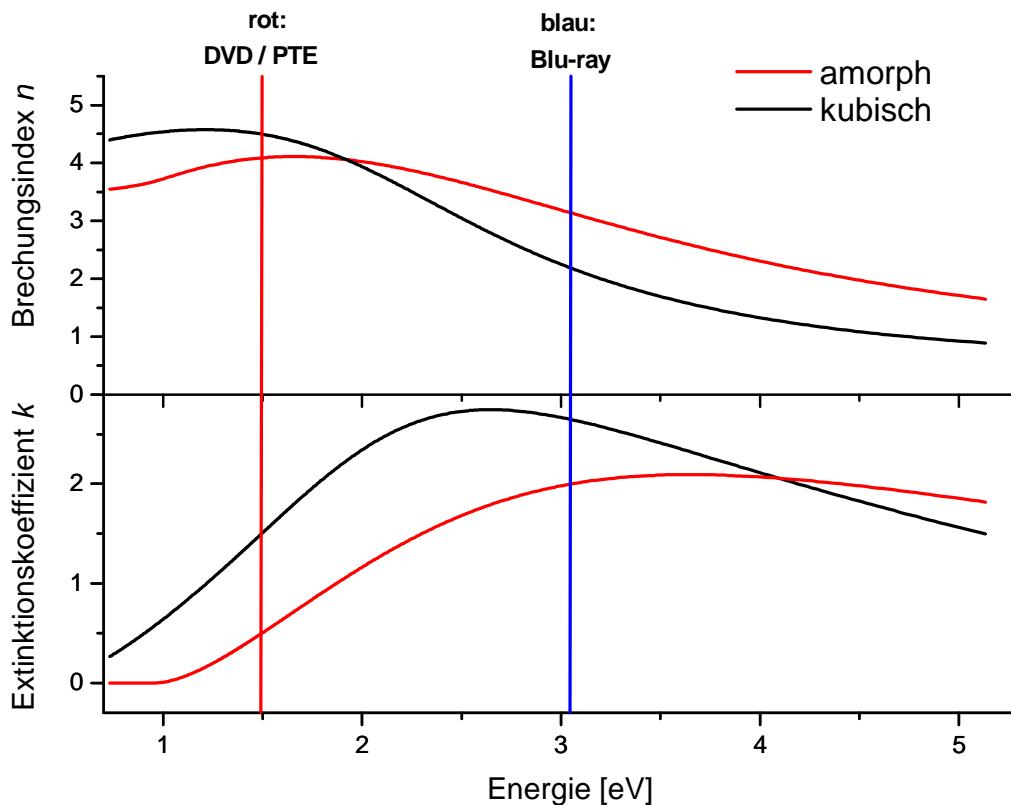


Abb. 79: Vergleich der optischen Eigenschaften von amorphem (rot) und kristallinem (schwarz) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4,5}\text{Se}_{0,5}$

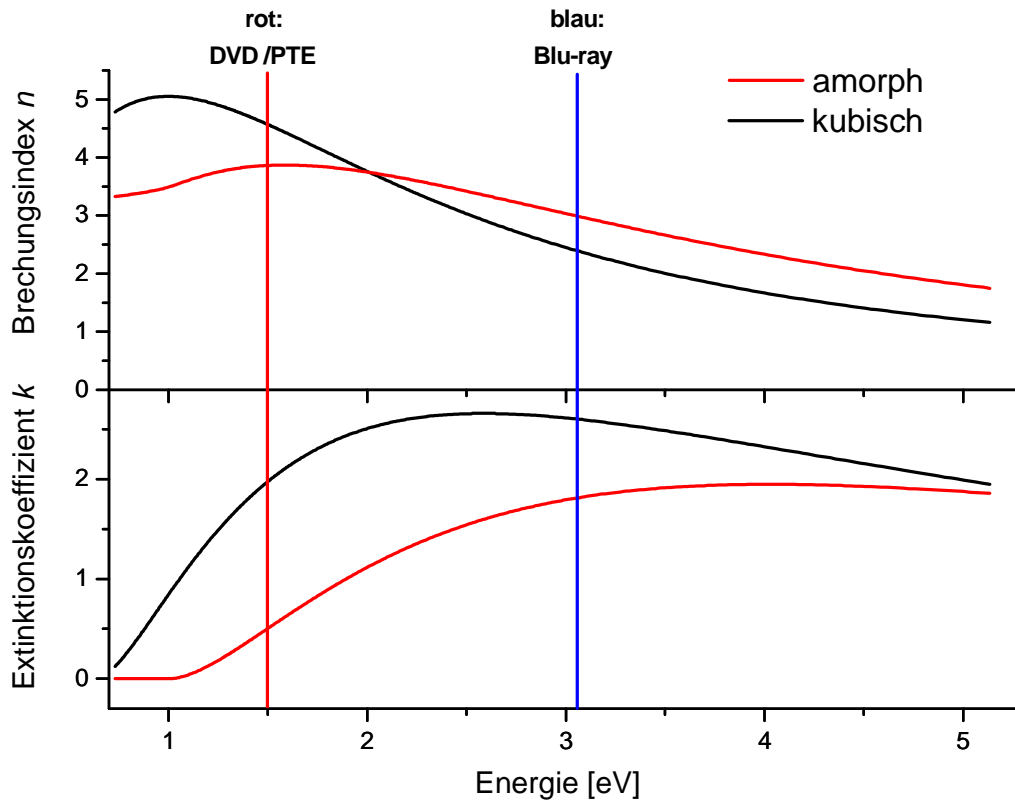
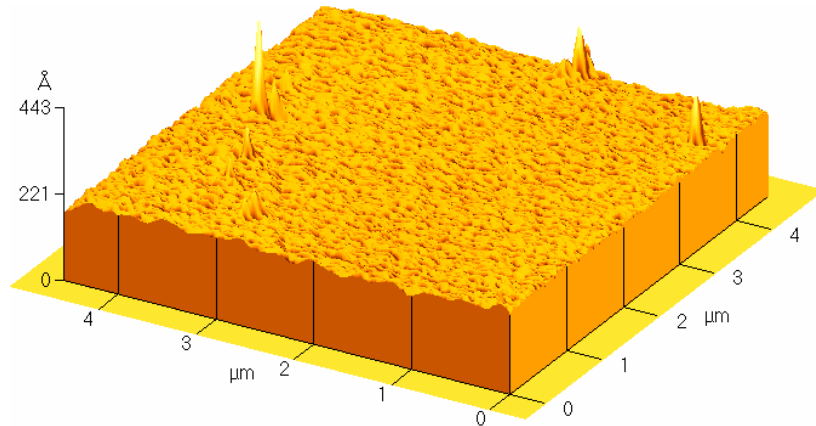


Abb. 80: Vergleich der optischen Eigenschaften von amorphem (rot) und kristallinem (schwarz) $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$

5.1.6 AFM

Die Oberflächentopologie der Phasenwechselfilme wurde in der amorphen und in der kubischen Phase mit einem Rasterkraftmikroskop bestimmt. Man führt diese Untersuchungen durch, um festzustellen, ob durch die Phasenumwandlung Spannungen im Material auftreten. Dieses würde zu einer erheblichen Rauigkeitszunahme an der Oberfläche führen. Zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit wurde eine Kontakt-AFM-Analyse an einem 112 nm dicken Film der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$ vor und nach der Kristallisation (Abb. 81)) durchgeführt. Die durchschnittliche Rauigkeit nimmt durch die Kristallisation von 6.7 \AA auf 13.6 \AA zu. Beide Filme weisen eine geringe Rauigkeit auf, die sich durch die Kristallisation nur wenig erhöht. Die geringe Rauigkeitszunahme deutet auf wenig Stress im Material hin.

amorph:



kubisch:

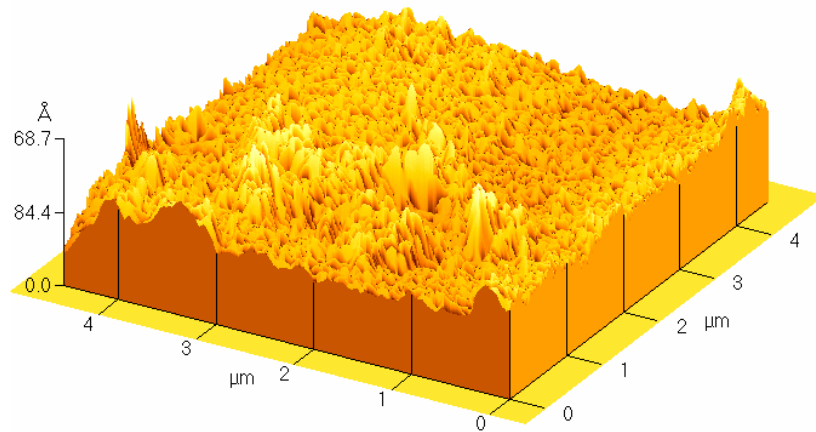


Abb. 81: Contact-AFM-Bilder von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_3\text{Se}_{1.5}$ im amorphen Zustand (oben) und im kristallinen Zustand (unten)

5.2 Untersuchung der Phasenwechseleigenschaften von $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$

5.2.1 Filmsynthese und Analytik

Die Filme der Zusammensetzung $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ wurden mit der institutseigenen UHV-Bedampfungsanlage (siehe Kap. 3.1.1) synthetisiert. Vor der Bedampfung wurden die Substrate nach der in Abschnitt 3.1.1 beschriebenen Prozedur gereinigt und in die Bedampfungskammer überführt. Die Bedampfung der einzelnen Elemente erfolgte ausschließlich mit Knudsenzellen. Die Bedampfungsraten wurden mit den Formeln (3.1) und (3.2) für jedes Element berechnet. Es wurden Abscheideraten von 4.8 nm/h für Germanium, 10.8 nm/h für Antimon, 18.0 nm/h für Tellur und 2.4 nm/h für Selen ermittelt. Die in der UHV-Bedampfungsanlage verwendeten Abscheideraten sind um ein Vielfaches geringer als die Bedampfungsraten in der KOMA-Anlage. Dies liegt an der Verwendung von sehr kleinen Knudsenzellen (Miniature K-cells). Die Bedampfungsparameter sind in gekürzter Form in Tabelle 5.4 aufgeführt:

	Ge K-cell [°C]	Sb K-cell [°C]	Te K-cell [°C]	Se K-cell [°C]	Bedampfungszeit [h]
GST124Se_1	309	280	275	112	4,30
GST124Se_2	497	279	279	122	4,35
GST124Se_3	502	283	278	123	3,03
GST124Se_4	504	283	283	120	2,83
GST124Se_5	520	277	266	123	1,75
GST124Se_6	521	277	267	123	1,80
GST124Se_7	518	280	285	125	2,80
GST124Se_8	518	280	300	122	2,78
GST124Se_9	513	277	278	126	2,75
GST124Se_10	515	278	306	127	3,65
GST124Se_11	521	281	301	126	2,07
GST124Se_12	514	284	283	127	2,02
GST124Se_13	522	288	296	124	2,75
GST124Se_14	532	287	297	124	2,52
GST124Se_15	536	287	292	124	2,58
GST124Se_16	532	288	293	123	3,20
GST124Se_17	521	279	290	126	3,00
GST124Se_18	515	280	303	126	2,84
GST124Se_19	512	279	298	124	2,78

Tabelle 5.4: Bedampfungsparameter zur Herstellung von $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ -Filmen

Mit EDX wurde die chemische Zusammensetzung der Filme bestimmt (Tab. 5.5). Bei exakter Stöchiometrie ist für einen $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ -Film eine Zusammensetzung von 14 At-% Ge, 29 At-% Sb, 43 At-% Te und 14 At-% Se zu erwarten.

Die in Tabelle 5.5 grau hervorgehobenen Filmproben entsprechen der Zielzusammensetzung am ehesten. Daher wurden nur diese Filme für alle weiteren Analysen verwendet. Diese Filme haben Schichtdicken zwischen 73 und 103 nm. Die Schichtdicken wurden mit Röntgenreflektometriemessungen und Simulationen mit dem Programm REFSIM ermittelt.

	Ge / At-%	Sb / At-%	Te / At-%	Se / At-%
GST124Se_1	1	33	40	26
GST124Se_2	22	19	38	21
GST124Se_3	24	22	24	30
GST124Se_4	15	29	42	14
GST124Se_5	19	29	29	23
GST124Se_6	13	23	38	26
GST124Se_7	23	21	22	34
GST124Se_8	11	26	52	11
GST124Se_9	13	28	44	15
GST124Se_10	13	23	53	11
GST124Se_11	14	30	40	16
GST124Se_12	14	30	41	15
GST124Se_13	17	31	38	13
GST124Se_14	22	27	40	11
GST124Se_15	18	26	45	11
GST124Se_16	26	31	24	19
GST124Se_17	17	27	34	22
GST124Se_18	15	28	42	15
GST124Se_19	14	27	44	15

Tabelle 5.5: EDX-Analysen an $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ -Filmen

5.2.2 In-situ Röntgendiffraktometrie

In Abb. 82 ist eine temperaturlaufgelöste in-situ Röntgenbeugung eines 89 nm dicken Films dargestellt. Bei der Temperung wurde die Temperatur um 0.1 °C/s im Temperaturbereich von 50 bis 410 °C erhöht. Alle 10 °C wurde ein Röntgendiffraktogramm im 2θ -Bereich von 20 bis 65 ° mit einer Schrittweite von 0.05 ° aufgenommen. Der Phasenwechselfilm ist röntgenamorph auf dem Glaswafer abgeschieden worden (Abb. 82). Die Umwandlung in eine verzerrte NaCl-Struktur findet bei einer Temperatur von 140 °C statt und die a -Achse wurde zu 6.043 Å bestimmt.

Bei Temperaturerhöhung auf 230 °C findet eine Umwandlung in die hexagonale Phase statt (Abb. 82). Die Gitterparameter dieser Phase betragen $a = 4.237\text{ Å}$ und $c = 41.327\text{ Å}$, d.h. die Achsenlängen sind etwas kleiner als in der unsubstituierten Verbindung ($a = 4.721\text{ Å}$, $c = 41.686\text{ Å}$ aus [19]). Bei Temperaturen $> 320\text{ °C}$ findet eine Verdampfung des Films statt. Die Ablationstemperatur ist aufgrund des Hochvakuums in der Heizkammer des Röntgengerätes nicht vergleichbar mit dem Siedepunkt der Verbindung bei Atmosphärendruck. Eine genauere Bestimmung der Übergangstemperaturen erfolgte durch Schichtwiderstandsmessungen (siehe Kap. 5.2.3).

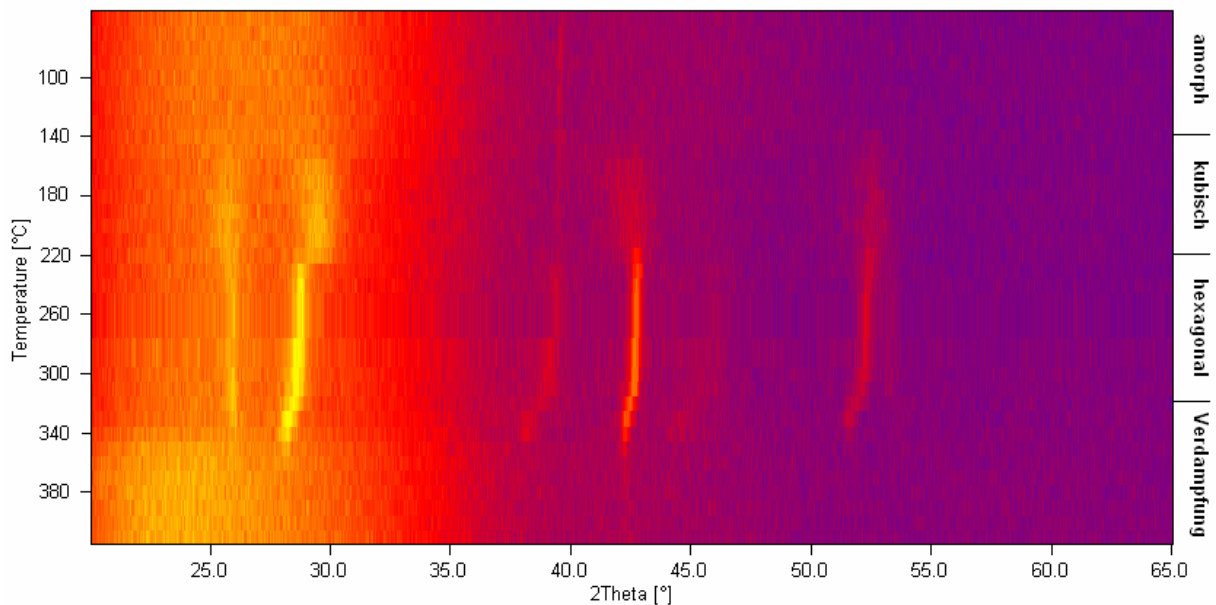


Abb. 82: *Temperaturlaufgelöste in-situ Röntgenbeugung an $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$*

5.2.3 Schichtwiderstandsmessung

Zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften und zur Bestimmung der Kristallisationstemperaturen wurde eine temperaturabhängige Schichtwiderstandsmessung nach der *Van-der-Pauw*-Methode durchgeführt. Ein 80 nm dicker Film der Zusammensetzung $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ wurde bis auf $350\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Heizrate von 3 K/min aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt, wobei während des Aufheizens und Abkühlens der Schichtwiderstand gemessen wurde. Die Messung wurde zur Vermeidung von Oxidation des Films in einer Argon-Schutzgasatmosphäre durchgeführt. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb. 83 zu sehen.

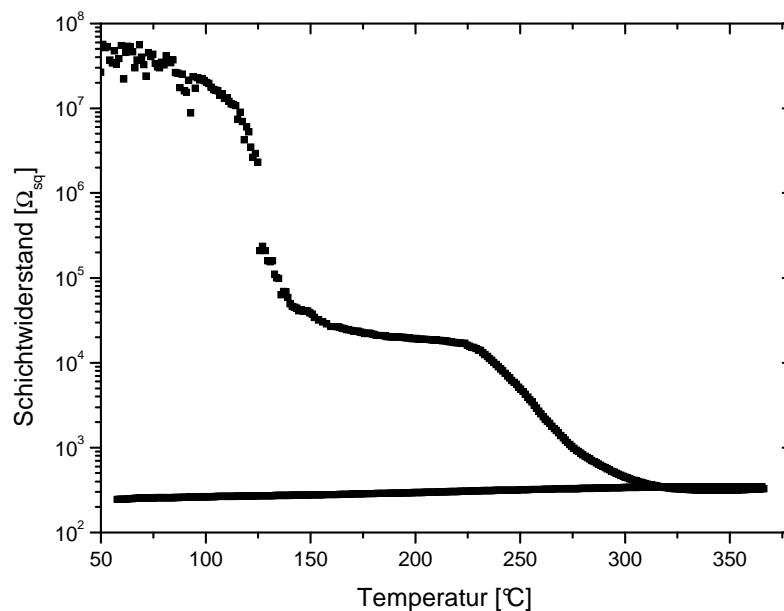


Abb. 83: Schichtwiderstandsmessung an einem 100 nm dicken $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ -Film

Die Kristallisationstemperatur der kubischen Phase liegt bei $125\text{ }^\circ\text{C}$ und ist mit einem Widerstandssprung verbunden. Der Widerstand der amorphen Phase beträgt $R_a = 4.5 \cdot 10^7 \Omega_{sq}$ und der kubischen Phase $R_c = 1.9 \cdot 10^4 \Omega_{sq}$. Damit wird ein Kontrast mit dem Faktor $\sim 2.4 \cdot 10^3 = R_a/R_c$ erhalten. Bei einer Temperatur von $262\text{ }^\circ\text{C}$ ist ein weiterer Widerstandssprung zu erkennen, welcher dem Übergang von der kubischen zur hexagonalen Phase zugeordnet werden kann. Für diesen Übergang wird ein elektrischer Kontrast von ~ 50 ermittelt.

5.2.4 PTE-Diagramme

5.2.4.1 Kristallisation

Abb. 84 zeigt ein Kristallisations-PTE-Diagramm eines 100 nm dicken Films der Zusammensetzung $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ auf einem Glaswafer. Das PTE-Diagramm kann in drei Bereiche unterteilt werden (siehe Kap. 5.1.4.1). In Bereich 1 bleibt der Film im amorphen Ursprungszustand erhalten; Bereich 2 kennzeichnet den Kristallisationsbereich, und in Bereich 3 findet eine Ablation des Films statt. Aus dem PTE-Diagramm kann eine minimale Kristallisationszeit von ungefähr 4 μs bei einem Kontrast von mehr als 5 % ermittelt werden. Der Kristallisationsbereich ($\Delta R_{\text{ad}} > 5\%$) ist im PTE-Diagramm durch eine dünne schwarze Linie kenntlich gemacht. Auch in diesem System bewirkt eine Selensubstitution eine deutliche Kontrastverbesserung. Während GeSb_2Te_4 lediglich einen optischen Kontrast von ca. 13 % bei der Kristallisation aufweist [70], erkennt man in dem PTE-Diagramm einen maximalen Kontrast von ca. 20 %.

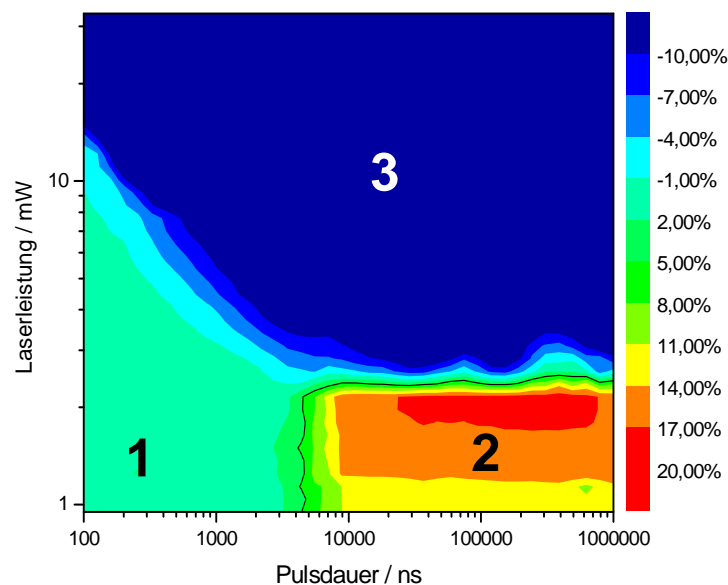


Abb. 84: PTE-Diagramm der Kristallisation eines $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ -Films

5.2.4.2 Amorphisierung

Nach der Kristallisation der Filmprobe im Ofen (30 min bei 200°C) wurde die Amorphisierung untersucht. In Abb. 85 ist das zugehörige PTE-Diagramm dargestellt. Wieder sind drei Bereiche klar voneinander zu unterscheiden: In Bereich 1 findet keine Modifikation der Probe statt, da die Kombination aus Pulsdauer und -leistung nicht ausreicht, das Material lokal zu verändern. In Bereich 2 tritt die Amorphisierung des Materials mit einer Reflektivitätsabnahme von circa 3 - 7 % ein. Das Material wird lokal geschmolzen, und gleichzeitig sind die Pulse kurz genug, damit es zum „quenching“ kommt. Bereich 3 zeichnet sich durch Ablation aus.

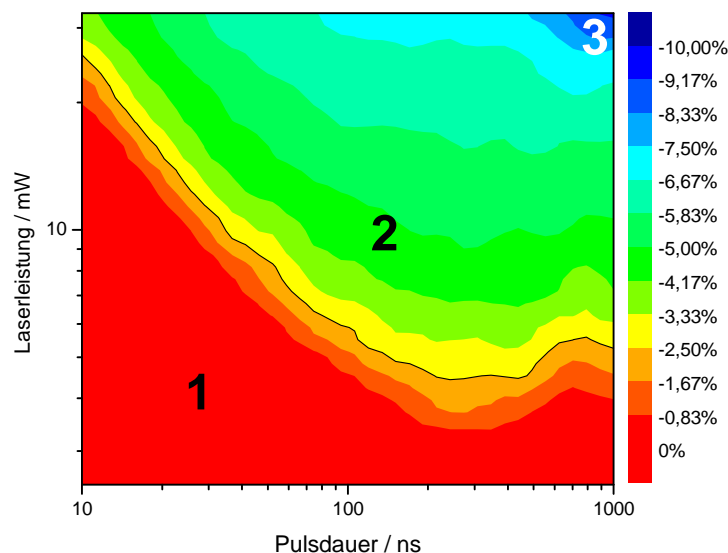


Abb. 85: Amorphisierungs-PTE-Diagramm von $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$

5.2.4.3 Rekrystallisation

Zur Untersuchung der Rekrystallisation wurde der Fernfeldmessplatz im Doppelpulsmodus betrieben. Ein aus den vorangegangenen Messungen bekannter Vorpuls von 30 ns Dauer und einer Leistung von 32,5 mW führte zu einer Abnahme der Reflektivität um circa 7,5 %. Anschließend wurden wieder Pulse variabler Länge und Leistung auf das Material geschrieben, um die geeigneten Parameter für die Rekrystallisation zu finden.

Abb. 86 zeigt das zugehörige PTE-Diagramm, wobei die Gesamtänderung der Reflektivität zwischen R_2 und R_3 dargestellt ist (siehe Abb. 76). Eine Änderung von 0 % entspricht somit keiner Reflektivitätsänderung des amorphen Bits. Wie dem Diagramm zu entnehmen ist, setzt

die Rekristallisation bereits bei Pulsen von 100 ns und einer Laserleistung von 1 - 10 mW ein. Hier wird allerdings nur ein Teil des Effektes des Vorpulses wieder kristallisiert (Reflektivitätszuwachs ca. 1,5 %). Ab einer Pulslänge von 200 ns und einer Laserleistung von 1 - 5 mW erkennt man eine Reflektivitätsänderung von mehr als 3 % (Abb. 86, schwarze Linie) Diese Kontrastzunahme ist ausreichend, um gespeicherte Daten sicher auslesen zu können. Bei einem Reflektivitätskontrast von ca. 5 % entspricht die Reflektivität dem Anfangszustand (Abb. 86, roter Bereich). Das zuvor amorphisierte Bit ist also wieder vollständig kristallin.

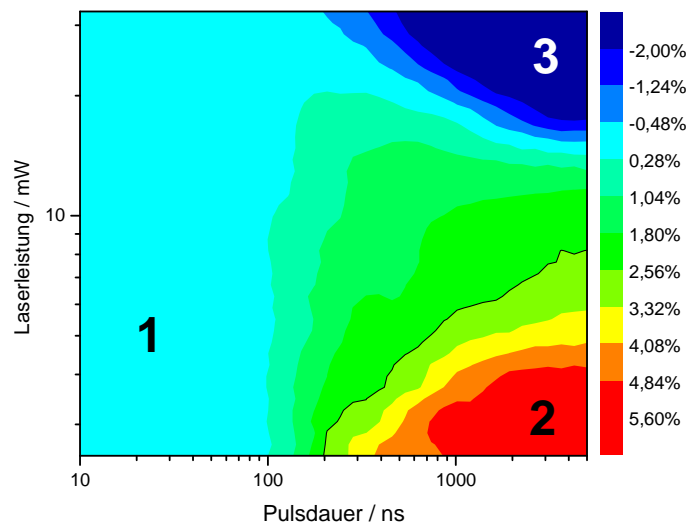


Abb. 86: PTE-Diagramm der Rekristallisation von $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$

5.2.5 AFM

Ein 87 nm dicker Film der Zusammensetzung $\text{GeSb}_2\text{Te}_3\text{Se}$ wurde vor und nach der Kristallisation (Abb. 87) mit dem Rasterkraftmikroskop untersucht. Auf den AFM-Bildern der as-deposited Probe sind keine Strukturen zu erkennen. Die mittlere Rauigkeit beträgt etwa 9.2 Å. Zur Kristallisation wurde der Film für eine Stunde in Argonatmosphäre im Ofen getempert. Im AFM-Bild der kristallisierten Probe ist eine raue, fein strukturierte Oberfläche zu erkennen; die durchschnittliche Rauigkeit ist ca. 65.9 Å. Beide Filme weisen insgesamt eine geringe Rauigkeit auf, die sich jedoch durch die Kristallisation vergrößert. Diese geringe Rauigkeitszunahme deutet auf Stress im Material hin, welcher während der Kristallisation erzeugt wird.

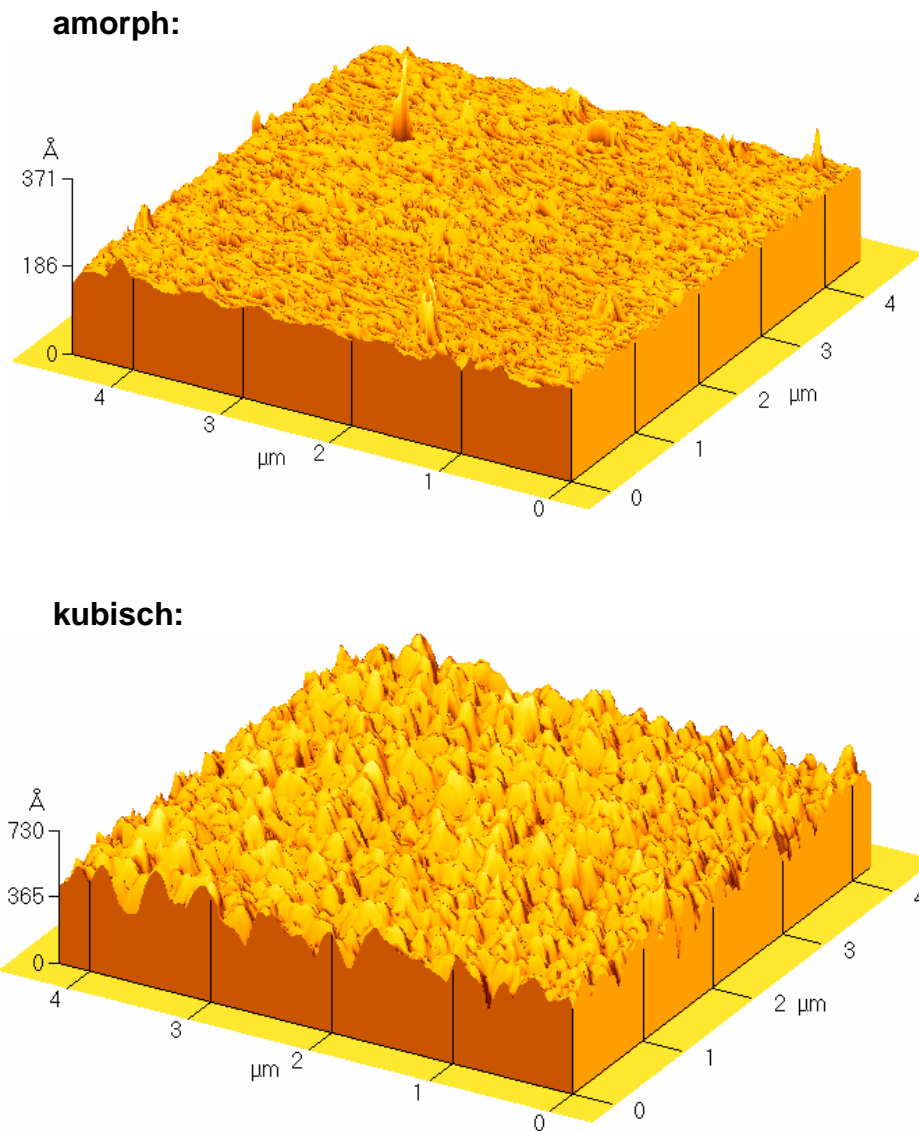


Abb. 87: *Contact-AFM-Bilder von GeSb₂Te₃Se im amorphen Zustand (oben) und im kristallinen Zustand (unten)*

5.3 Untersuchung der Phasenwechseleigenschaften von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$

5.3.1 Synthese

Mit der UHV-Bedampfungsanlage (Kap. 3.1.1) wurden Filme mit der Zusammensetzung $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ hergestellt. Zunächst wurden die Substrate gesäubert (s. Kap. 5.1.1) und in die Bedampfungskammer transferiert. Die einzelnen Elemente wurden ausschließlich mit Knudsenzellen verdampft. Für jedes Element wurde vor der Bedampfung die Bedampfungsrate mit den Formeln (3.1) und (3.2) berechnet. Dann wurden die Abscheideraten sehr genau eingeregelt und mit einem Quarzmonitor ständig überprüft, um eine homogene Filmbedampfung sicherzustellen. Die ermittelten Abscheideraten betragen 3.0 nm/h für Germanium, 4.8 nm/h für Bismut und 10.8 nm/h für Tellur. Die Bedampfungsparameter sind in gekürzter Form in Tabelle 5.6 aufgeführt. Die Filme GBT225_23 bis GBT225_26 wurden an der RWTH Aachen durch Magnetron-Sputtern aus einem Verbindungstarget hergestellt. Diese Filme wurden auf kohlebeschichteten TEM-Grids abgeschieden.

Die Zusammensetzung der Filme wurde mit einer EDX-Analyse ermittelt. In Tabelle 5.7 ist eine Übersicht der Ergebnisse zusammengestellt. Bei exakter Stöchiometrie beträgt für einen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ -Film die Zusammensetzung 22 At-% Ge, 22 At-% Bi und 56 At-% Te. Die in Tabelle 5.7 grau hervorgehobenen Filmproben kommen der Zielzusammensetzung nahe, so dass nur diese Filme (Schichtdicken: 74 - 99 nm) für die weiteren Analysen verwendet wurden.

Die auf TEM-Grids gesputterten Filme haben eine Schichtdicke von ca. 30 nm, wobei die Schichtdicke mit den Sputterraten berechnet wurde.

	Ge K-cell [°C]	Bi K-cell [°C]	Te K-cell [°C]	Bedampfungszeit [h]
GBT225_1	491	350	268	4,72
GBT225_2	491	350	268	5,15
GBT225_3	550	349	272	4,05
GBT225_4	470	333	275	3,93
GBT225_5	469	342	275	3,23
GBT225_6	469	346	275	3,50
GBT225_7	470	342	280	3,16
GBT225_8	470	337	280	3,65
GBT225_9	478	338	280	3,12
GBT225_10	488	338	280	2,23
GBT225_11	470	285	260	2,05
GBT225_12	470	285	260	3,12
GBT225_13	467	275	248	2,15
GBT225_14	469	280	264	2,63
GBT225_15	468	282	260	2,60
GBT225_16	471	284	261	2,70
GBT225_17	473	287	261	3,00
GBT225_18	473	287	261	3,47
GBT225_19	477	280	260	3,00
GBT225_20	475	280	260	3,50
GBT225_21	475	278	260	3,68
GBT225_22	476	278	260	3,98
GBT225_23 (*)	%	%	%	Magnetron-Sputtern
GBT225_24 (*)	%	%	%	Magnetron-Sputtern
GBT225_25 (*)	%	%	%	Magnetron-Sputtern
GBT225_26 (*)	%	%	%	Magnetron-Sputtern

Tabelle 5.6: Bedampfungsparameter zur Herstellung von $Ge_2Bi_2Te_5$ -Filmen

	Ge / At-%	Sb / At-%	Te / At-%
GBT225_1	37	24	39
GBT225_2	10	20	70
GBT225_3	16	19	65
GBT225_4	33	27	40
GBT225_5	27	28	45
GBT225_6	26	27	47
GBT225_7	17	25	58
GBT225_8	18	25	57
GBT225_9	33	25	42
GBT225_10	45	19	36
GBT225_11	21	20	59
GBT225_12	6	6	88
GBT225_13	35	20	45
GBT225_14	25	20	55
GBT225_15	18	23	59
GBT225_16	22	20	58
GBT225_17	30	23	47
GBT225_18	9	30	61
GBT225_19	28	18	54
GBT225_20	13	25	62
GBT225_21	20	20	60
GBT225_22	20	20	60
GBT225_23 (*)	22	25	53
GBT225_24 (*)	19	27	53
GBT225_25 (*)	21	27	52
GBT225_26 (*)	22	24	54

Tabelle 5.7: Ergebnis der EDX-Analysen von Ge-Bi-Te-Filmen

5.3.2 Tiefenprofilanalyse

Die Röntgen-Photoelektronenspektroskopie (englisch: X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) wurde zur Tiefenprofilanalyse dünner Phasenwechselfilme eingesetzt. Mit dieser Analyse sollte sichergestellt werden, dass die Filme in allen Schichttiefen die gleiche Zusammensetzung haben.

Die alternierende Anwendung von XPS und Ionenzerstäubung wird als XPS-Tiefenprofilanalyse bezeichnet. Ein Abtrag der Oberfläche durch Argon-Ionen mit einer Energie von 350 eV legt die darunter liegenden Atome für XPS-Analyse frei, wobei die Sputterrate bei dieser Energie der Argonionen 2 nm/min beträgt.

Die Photoelektronenspektren des Filmes GBT225_4 (Abb. 88) zeigen Tiefenprofil-XPS-Spektren in drei unterschiedlichen Filmtiefen. Auffallend ist die Variation im Grad der Oberflächenoxidierung, was auf unterschiedlich lange Kontaktzeiten mit Luftsauerstoff zurückgeführt werden kann. Das Auftreten von Sauerstoff in tieferen Schichten könnte dadurch verursacht werden, dass die Sputterkammer und die XPS-Analysenkammer nicht miteinander verbunden sind. Der Transfer von der Sputterkammer zur XPS-Apparatur erfolgt an Luft, so dass eine Anoxidation der freigelegten Probenoberfläche nicht ausgeschlossen werden kann. Der Vergleich der XPS-Spektren unterschiedlicher Tiefen ergibt eine gleichmäßige Verteilung der Elemente (siehe Tabelle 5.8). Die Lagerung der Probe an Luft führte zu einer Anreicherung von Telluroxid an der Oberfläche, was an der erhöhten Tellurkonzentration im XPS-Spektrum der Oberfläche zu erkennen ist. Bei der Konzentrationsberechnung (Tab. 5.8) wurde Sauerstoff nicht berücksichtigt.

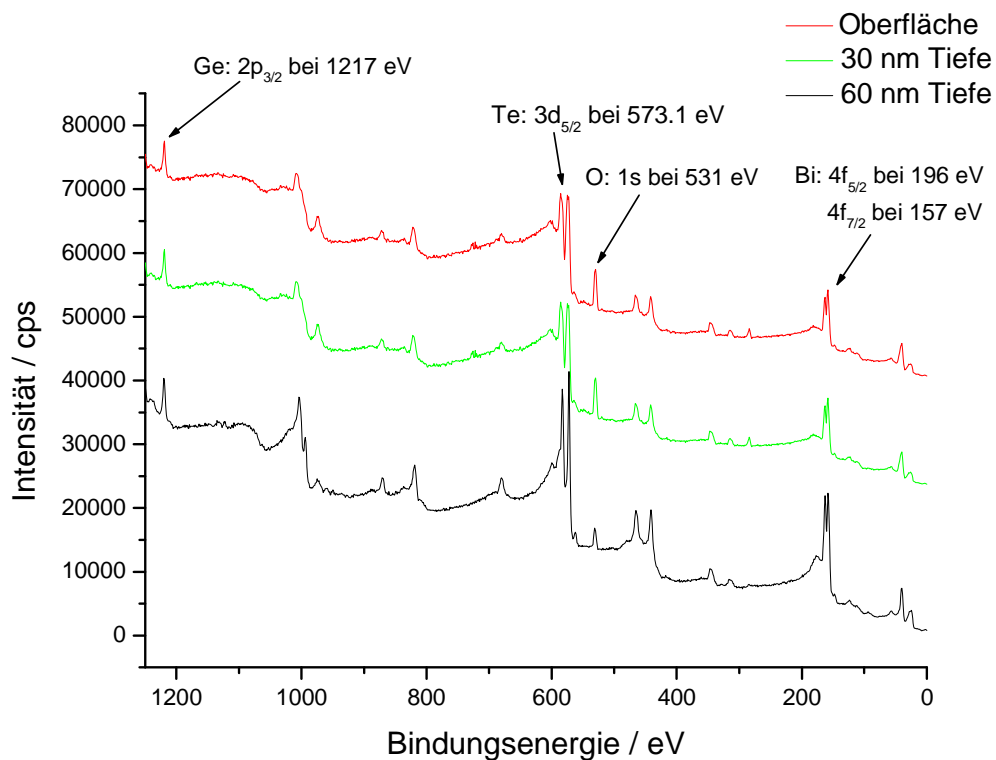


Abb. 88: XPS-Tiefenprofilanalyse des Filmes GBT225_4

	Ge / [At-%]	Sb / [At-%]	Te / [At-%]
Oberfläche	34.6	19.8	45.6
30 nm Tiefe	33.7	28.0	38.3
60 nm Tiefe	34.7	30.2	35.1

Tabelle 5.8: Prozentuale Filmzusammensetzung in unterschiedlichen Tiefen

5.3.3 TEM-Untersuchungen

Für die Untersuchung an $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ wurden ca. 30 nm dicke Filme auf kohlebeschichtete Kupfernetzchen durch Magnetron-Sputtern eines Targets der gewünschten Zusammensetzung hergestellt. Die EDX-Analyse ergab eine Zusammensetzung von 21 At-% Ge, 26 At-% Bi und 53 At-% Te. Tabelle 5.7 zeigt eine Übersicht der einzelnen Messungen (GBT225_23 – GBT225_26). Bei exakter Stöchiometrie ist eine Zusammensetzung von 22 At-% Ge, 22 At-% Bi und 56 At-% Te zu erwarten, d.h. die Filmzusammensetzung weicht nur leicht von der Zielzusammensetzung ab.

Die abgeschiedenen Filme sind amorph und nach EDX-Punkt-Analysen chemisch homogen. Die in-situ Transformationen verlaufen analog zu den in Kapitel 4.4.3 beschriebenen Transformationen von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Die amorphen Proben können bei massiver Bestrahlung in Filme mit kubischen Körnern und schließlich in trigonale Körner umgewandelt werden, vgl. $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und nachfolgende Abbildung.

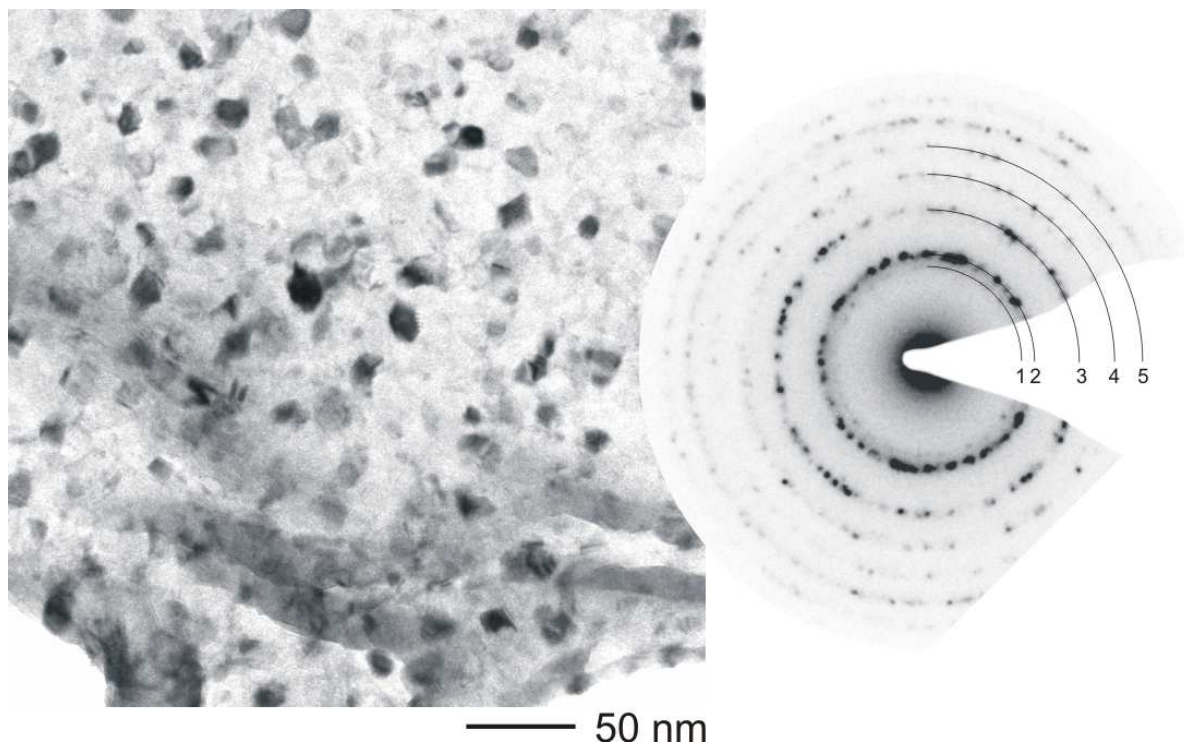


Abb. 89: TEM-Untersuchung an GeBi_2Te_5 : Hellfeld-Abbildung (links) und Elektronenbeugungsbild (rechts) eines $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Films in der kubischen Phase

Bei den kubischen Körnern ist keine Vorzugorientierung zu erkennen, da die integrierte Intensität auf den konzentrischen Kreisen keine Anomalien aufweist, z.B. eine Auslöschung

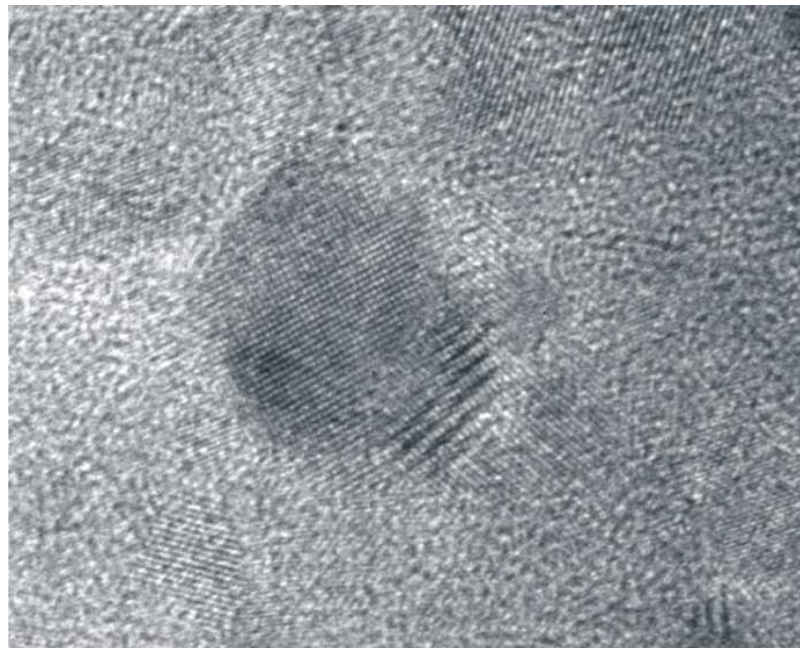
einer kinematisch erlaubten Reflexklasse (Abb. 89). Typische Abmessungen der kubischen Kristalle liegen zwischen 10 und 25 nm.

Abb. 89 (links) und Abb. 90 zeigen eine Hellfeld-Abbildung mit einem Elektronenbeugungsbild bzw. einer Hochauflösungsabbildung nach der ersten Transformation. Die Zonenachsenorientierung ist in Abb. 90 nahe $[100]$. Der d -Wert der Fouriertransformierten ist konsistent mit den erwarteten d -Werten der kubischen Struktur. Nach der Transformation erscheinen die kristallinen Körner mit starkem Kontrast im Hellfeld. In Tabelle 5.9 sind die d -Werte der konzentrischen Kreise (Abb. 89, rechts) aufgeführt:

Reflex Nr.	(hkl)	d -Wert / Å
1	(111)	3.48
2	(200)	3.01
3	(220)	2.14
4	(222)	1.74
5	(400)	1.51

Tabelle 5.9: d -Werte der Reflexserie der ersten Transformation für $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$

Das Entstehen trigonaler Bereiche in den Beugungsdiagrammen deutet sich durch definiert ausgerichtete Streaks an, d.h. auch hier besteht der definierte geometrische Zusammenhang zwischen kubischer und trigonaler Phase mit $\{111\}_{\text{kub}} = (001)_{\text{trig}}$.



————— 10 nm

Abb. 90: Kubisches Korn in einer amorphen Matrix. Die Zonenachsenorientierung ist nahe $[100]$.

Die Intensitätsverteilung längs des Streaks ist auch bei $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Filmen wenig definiert, da unterschiedliche Schichtvariationen superpositionieren (Abb. 91). Aus diesem Grunde sind die höheren Beugungsordnungen des Streaks im Regelfall nicht signifikant.

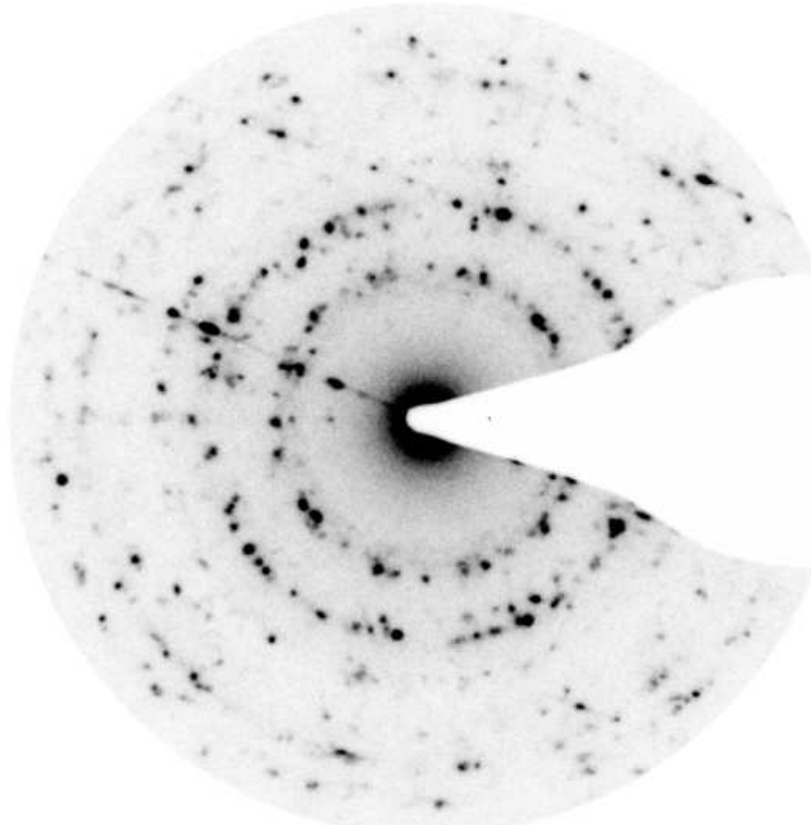


Abb. 91: Beugungsbild eines ex-situ geheizten $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Films. Im Beugungsdiagramm sind auch höhere Ordnungen erkennbar.

Zwei Schichtvarianten mit starker Tendenz zu aperiodischen Mischungen konnten nachgewiesen werden. Einerseits eine Schichtvariante mit ähnlicher Metrik (Schichtabstand) wie für die R-Struktur von GeSb_2Te_4 zu erwarten ist mit einem Schichtabstand von ca. 14 Å (siehe Kap. 4.4.1, TEM-Kapitel). Andererseits wird eine bisher unbekannte Variante mit einem Schichtabstand von ca. 10 Å entdeckt. Hierzu sei auf die Diskussion in Kapitel 4.4.1 verwiesen.

Um ex-situ getemperte Filme untersuchen zu können, wurden diese für eine Stunde in Argonatmosphäre bei 180 °C getempert. Nach der Phasenumwandlung können nur wenige kubische Körner in einer amorphen Matrix detektiert werden (Abb. 92). Des Weiteren werden Bereiche mit trigonaler Ordnung nachgewiesen, die recht gut mit dem bekannten Strukturmodell von Matsunaga *et al.* übereinstimmen (siehe [78]).

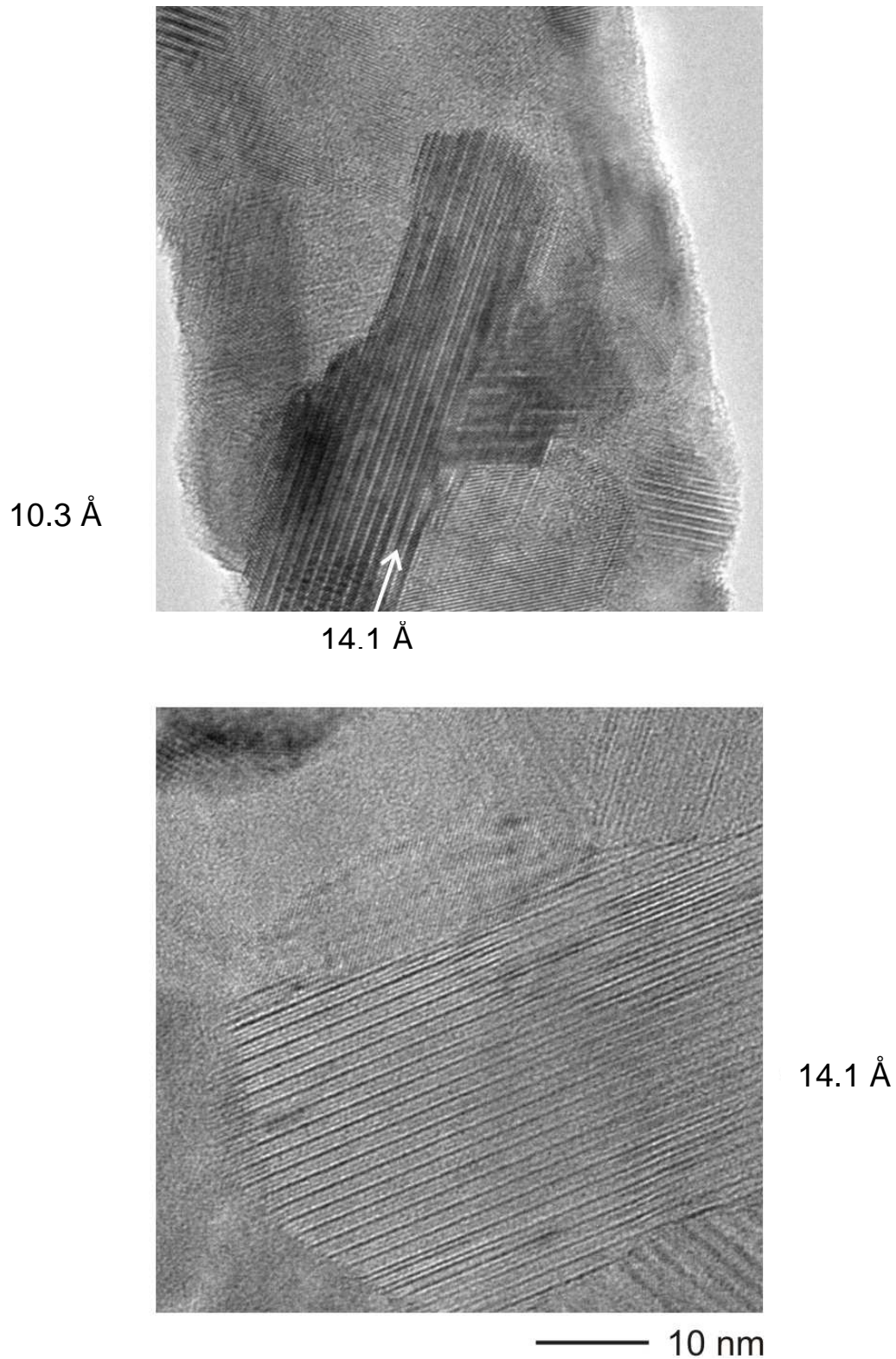


Abb. 92: HRTEM-Abbildung eines *ex-situ* getemperten $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Films

Die kubischen Körner können im Gegensatz zu den *as-deposited* Filmen durch Einwirken einer relativ geringen Strahlendosis in ausgedehnte Bereiche mit trigonaler Ordnung

umgewandelt werden. Dieser Befund könnte auf einer Präorganisation der trigonalen Struktur basieren, z.B. in Form kleinster Keime mit trigonaler Ordnung. Diese sind wegen der Kontrastminderung mit kubischen und amorphen Bereichen bei Unterschreiten einer kritischen Größe kaum nachweisbar.

5.3.4 Röntgendiffraktometrie

Zur Aufnahme eines Röntgendiffraktogramms der kubischen Phase von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ wurde ein ca. 1 μm dicker Film durch Magnetron-Sputtern auf einem mit PMMA beschichteten Si-Wafer hergestellt und nach der in Kapitel 4.3.1 beschriebenen Methode vom Substrat abgelöst. Die Filmflitter wurden bei 200 °C für eine Stunde in Argonatmosphäre getempert, um die kubische Struktur zu erhalten. Nach der Temperung wurden die Filmflitter gemörsert und ein Röntgenpulverdiffraktogramm in Reflektionsgeometrie aufgenommen (D5000, Siemens, CuK_α -Strahlung, $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$). Mit diesem Diffraktogramm wurde eine Strukturverfeinerung mit FULLPROF [38] durchgeführt.

Abb. 93 zeigt das Röntgendiffraktogramm von kubischem $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$. Die Anpassung der Reflexe erfolgte mit dem pseudo-Voigt-Profil und für lineare Extrapolation des Untergrundes wurde „WinPLOTR“ verwendet. Als Startwerte für die Atompositionen, Besetzungsfaktoren und Gitterparameter wurden die Daten von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ [16] verwendet.

In Tabelle 5.10 sind die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung zusammengefasst. Die Verfeinerung ist von guter Qualität, obwohl die Reflexprofile einiger Reflexe nicht befriedigend modelliert werden können. Auf der Seite zu kleineren 2θ -Werten ist eine Asymmetrie zu erkennen. Eventuell verbirgt sich darunter eine nanokristalline Phase. Dies muss mit besser aufgelösten Diffraktogrammen näher untersucht werden.

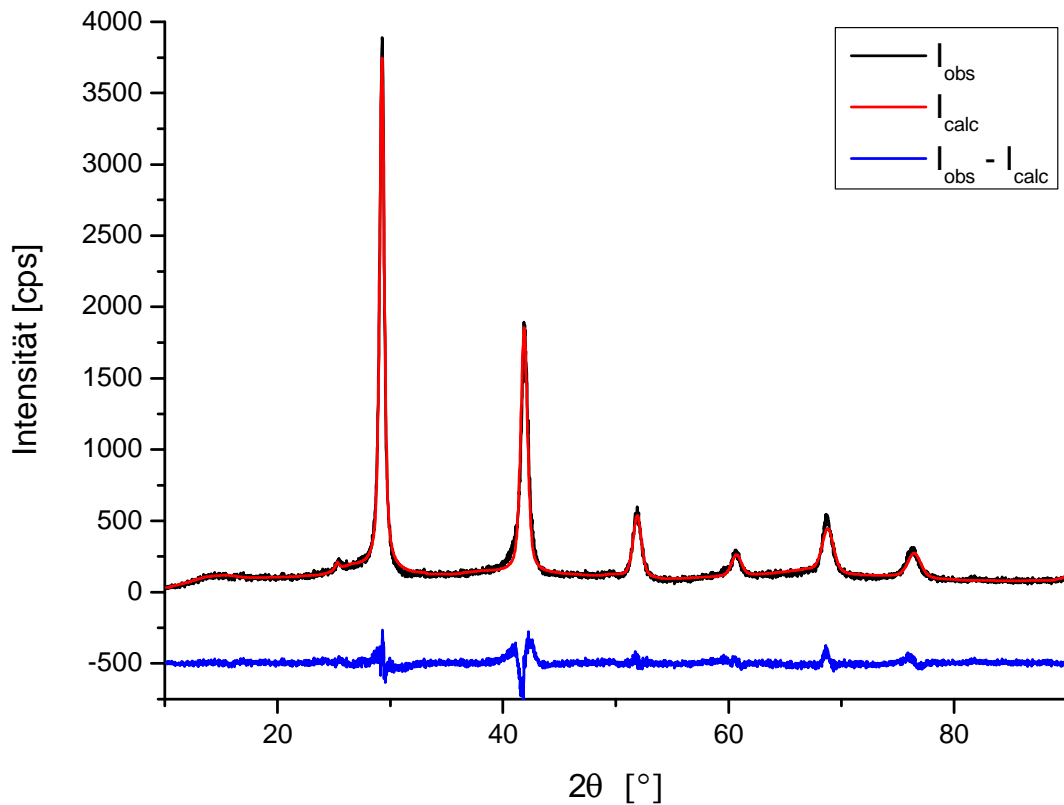


Abb. 93: Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ in der kubischen Phase, Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ mit Differenz der gemessenen (schwarze Kurve) und gefitteten Intensitäten (rote Kurve) im unteren Teil

$\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ kubisch	
Raumgruppe	$Fm\bar{3}m$
Profilform	5
Winkelbereich	10 – 90° 2θ
a / Å	6.0250(3)
V / Å³	218.715(20)
GOF / χ^2	3.404
R_{Bragg} / %	5.62
R_{wp} / %	7.03

Tabelle 5.10: Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerung für die kubische Struktur von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$. Die Standardabweichungen sind in Klammern angegeben.

5.3.5 Schichtwiderstandsmessung

Die elektrischen Eigenschaften und die Festlegung der Kristallisationstemperatur wurden mit temperaturabhängigen Widerstandsmessungen ermittelt. Die Probe wird in Argon-Schutzgasatmosphäre aufgeheizt ($T_{\max} = 350 \text{ °C}$, Heizrate 5 K/min.) und anschließend wieder abgekühlt, wobei der Schichtwiderstand gemessen wird. Im Bereich zwischen 80 °C - 110 °C kommt es zu einem geringen Abfall des Widerstands (Abb. 94) was durch die Kristallisation der kubischen Phase verursacht wird. Der Schichtwiderstand beträgt im amorphen Zustand $R_a = 725 \text{ } \Omega_{\text{sq}}$ und im kristallinen Zustand $R_c = 500 \text{ } \Omega_{\text{sq}}$; es tritt nur ein sehr geringer Widerstandscontrast zwischen dem amorphen Zustand und der kristallinen Phase auf. Der geringe Widerstand von nur $725 \text{ } \Omega_{\text{sq}}$ im amorphen Zustand ist deutlich niedriger als bei den Se-substituierten Verbindungen. Dieses könnte an einer Teilkristallinität der Probe liegen, die jedoch röntgenographisch nicht nachweisbar war. Eine andere Möglichkeit ist, dass die relativ gute Leitfähigkeit durch die Substitution von Sb durch Bi verursacht wird. Bei $T = 225 \text{ °C}$ findet ein weiterer Übergang statt, welcher ebenfalls durch einen sehr geringen Widerstandscontrast gekennzeichnet ist. Die Abkühlkurve deutet auf Halbleiterverhalten der Verbindung hin, da mit abnehmender Temperatur der Schichtwiderstand zunimmt.

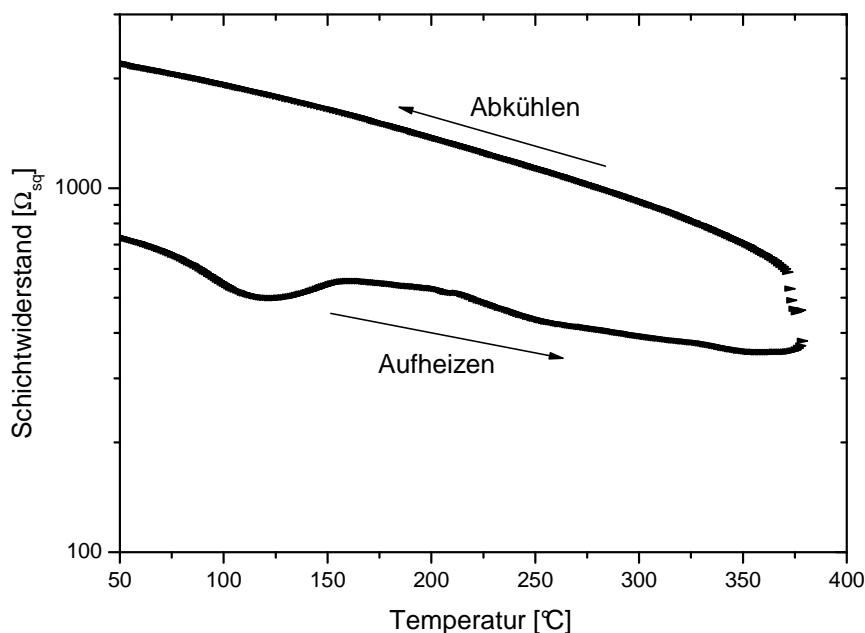


Abb. 94: Schichtwiderstandsmessung einer $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Probe in Abhängigkeit von der Temperatur

5.3.6 PTE-Diagramme

5.3.6.1 Kristallisation

Abb. 95 zeigt ein PTE-Diagramm der ersten Kristallisation eines amorphen $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Films der Dicke 99 nm von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ auf einem Si-Wafer. Wie in Kapitel 4.1.5.1 diskutiert, wird die relative Reflektivitätsänderung ΔR_{ad} farbcodiert dargestellt und dient als Maß für den Grad der Phasenumwandlung. In dem Diagramm sind zwei Bereiche zu erkennen. Im Bereich 1 ist $\Delta R_{\text{ad}} = 0$, es findet keine Phasenumwandlung statt. Im Bereich 2 zeigt eine positive relative Reflektivitätsänderung eine Kristallisation an. Im Gegensatz zu den anderen PTE-Untersuchungen ist kein Ablationsbereich zu erkennen. Der kürzeste Laserpuls, der eine messbare positive Änderung der Reflektivität hervorgerufen hat, war kürzer als 10 ns, jedoch beträgt der optische Kontrast lediglich 0.5 - 1 %. Dieser Kontrast ist zu gering, um geschriebene Daten verlässlich auszulesen. Die dünne schwarze Linie im PTE-Diagramm kennzeichnet einen Reflektivitätskontrast von ca. 3 %. Bei einer solchen Kontraständerung können Daten mit einer hohen Sicherheit ausgelesen werden. In diesem Bereich beträgt die effektive minimale Kristallisationszeit ca. 200 ns.

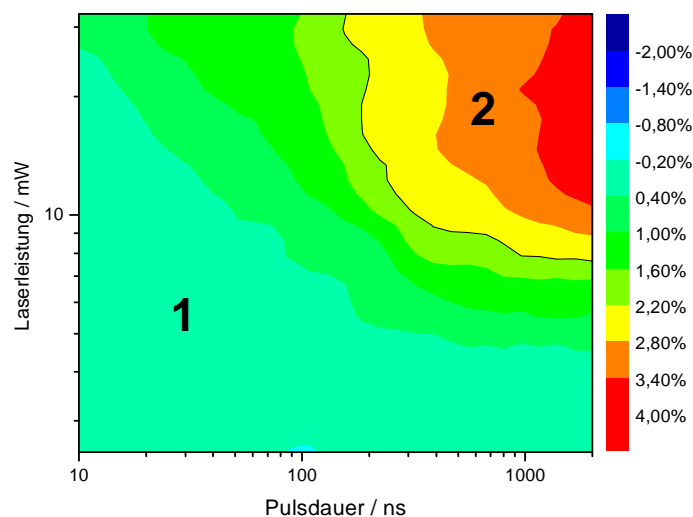


Abb. 95: PTE-Diagramm der ersten Kristallisation einer $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Schicht

5.3.6.2 Amorphisierung

Bevor die Rekrystallisation gemessen und mit der ersten Kristallisation verglichen werden kann, muss die Amorphisierung von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ untersucht werden. Dazu wurde eine amorphe Schicht bei $200\text{ }^\circ\text{C}$ kristallisiert und ein PTE-Diagramm geschrieben (Abb. 96). Im Bereich 1 findet keine Phasenumwandlung statt, die maximal erreichte Temperatur liegt unterhalb des Schmelzpunktes. Bei höheren Leistungen und / oder Pulsdauern erkennt man eine negative Reflektivitätsänderung von ca. 2 - 3.5 %. In diesem Bereich 2 wird die Probe lokal amorphisiert.

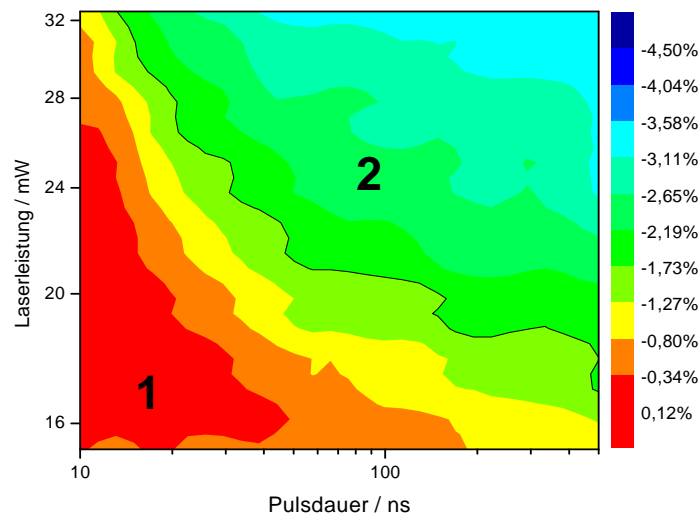


Abb. 96: Amorphisierung einer $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ Schicht

5.3.6.3 Rekrystallisation

Als Beweis für die Amorphisierung wird die Reversibilität des Prozesses, also die Rekrystallisation untersucht (Abb. 97). Dafür wurde – wie in Abschnitt 5.1.4.3 erläutert – ein Zweipuls-Experiment durchgeführt.

Im PTE-Diagramm (Abb. 97) sind zwei Bereiche unterscheidbar: Kein Effekt (Bereich 1) und Rekrystallisation (Bereich 2). Im ersten Bereich ist der variable Modifikationspuls zu schwach, um den Film zu rekrystallisieren. Im zweiten Bereich bedeutet ein endlicher ΔR_{ad} -Wert, dass Rekrystallisation stattgefunden hat. Bereits bei der kürzesten eingestellten Pulszeit von 10 ns ist Rekrystallisation messbar. Allerdings ist hier ein nur ein sehr geringer Reflektivitätskontrast von 0.2 % messbar. Ein Kontrast von mehr als 1 % ist mit einer Pulsdauer von 100 ns und einer Laserleistung von ca. 10 mW erreichbar. Die maximale Kontraständerung

für die Rekristallisation beträgt ca. 2,6 %, was verglichen mit den Se-substituierten Filmen ein sehr geringer Kontrast ist. Dieser geringe Kontrast lässt sich durch die Eigenreflektion des verwendeten Si-Wafers und mit den schlechten optischen Eigenschaften von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ im Bereich des roten Laserlichts erklären (siehe Kapitel 5.3.7).

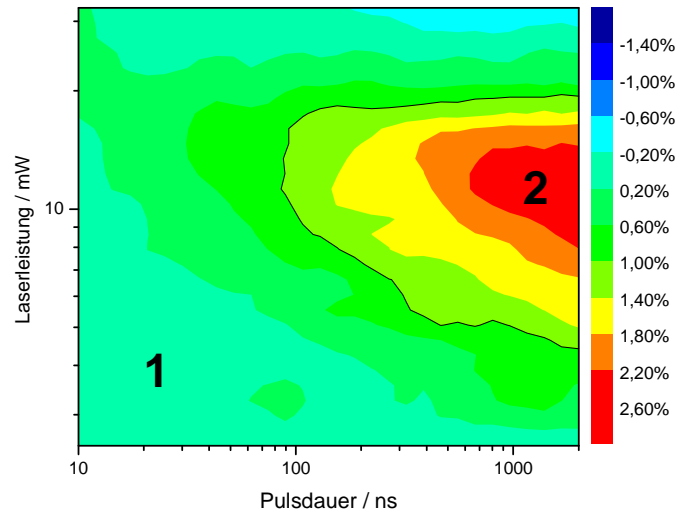


Abb. 97: Rekristallisations-PTE-Diagramm eines 99 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Films

5.3.7 Optische Eigenschaften

Zur Bestimmung der optischen Konstanten wurden drei Messungen mit dem spektralen Ellipsometer bei jeweils 60, 65 und 70° durchgeführt. Die optischen Konstanten eines 74 nm dicken $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Films auf Glassubstrat sind in Abb. 98 in Abhängigkeit der Energie dargestellt. In den Abbildungen sind der Brechungsindex und der Extinktionskoeffizient jeweils in der amorphen und in der kubischen Phase gegen die Energie aufgetragen.

In beiden Grafiken kann eine Abhängigkeit der optischen Konstanten von der Wellenlänge des Lichtes ausgemacht werden und der amorphe Zustand und die kristalline Phase weisen deutliche Unterschiede der optischen Konstanten auf. Der optische Kontrast setzt sich sowohl aus Beiträgen von Brechungsindex und Extinktionskoeffizient zusammen. Der relativ geringe Kontrast von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ im Vergleich zu den Ge-Sb-Te-Se-Verbindungen kann dadurch begründet werden, dass der Brechungsindex von amorphem und kubischem bei einer etwas höheren Energie als der Laserwellenlänge des Fernfeldmessplatzes einen Schnittpunkt hat. Dies führt zu einem deutlichen Einbruch des optischen Kontrastes im Bereich des roten Lichtes. Der optische Kontrast im blauen Licht hat eine ähnliche Größenordnung wie bei den Ge-Sb-Te-Se-Verbindungen, jedoch konnte die Umschaltgeschwindigkeit in diesem Bereich

noch nicht untersucht werden, da es zur Zeit noch keinen Messplatz mit einem blauen Laserlicht gibt. Die optischen Eigenschaften stimmen also mit den Ergebnissen der PTE-Untersuchungen überein, welche ebenfalls einen relativ geringen Kontrast ergeben haben.

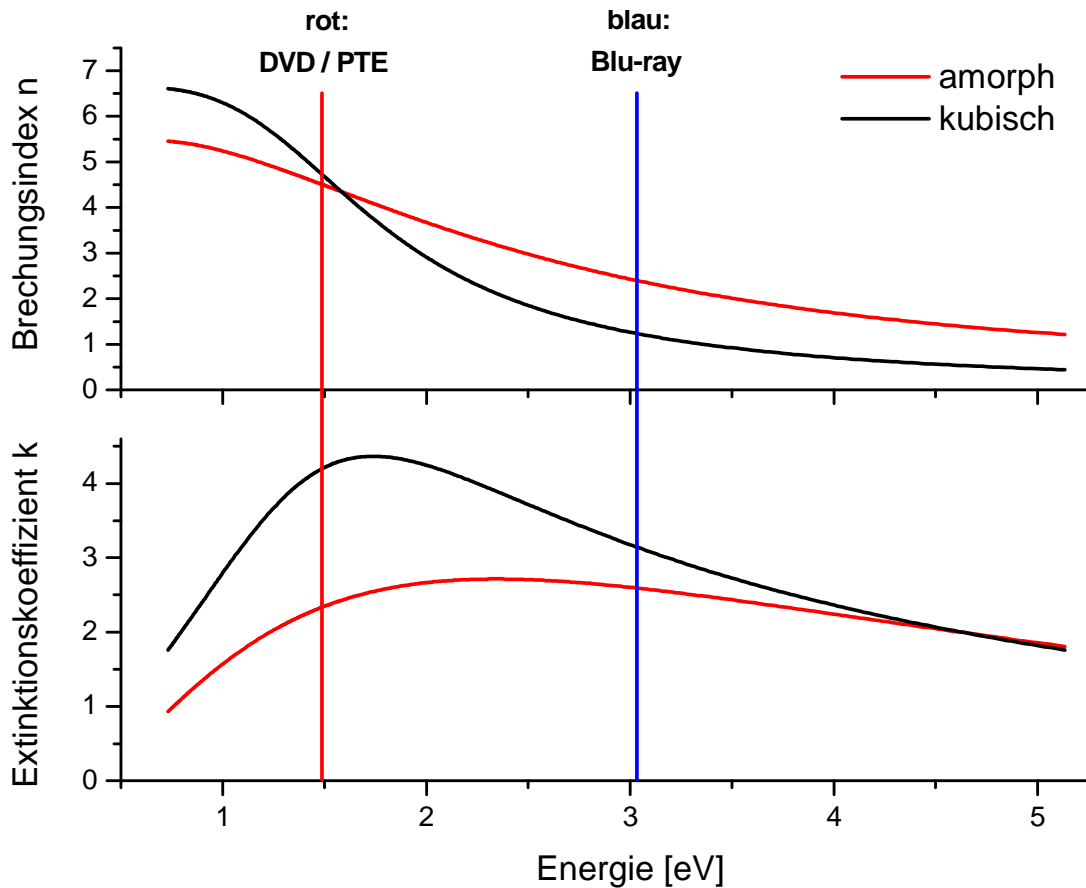


Abb. 98: Verlauf der optischen Konstanten n und k von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ in Abhängigkeit von der Energie

5.3.8 AFM

Die Oberflächentopologie der $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Filme des amorphen Zustands und der kubischen Phase wurde mit AFM untersucht. Die Oberflächenrauigkeit wurde mit einer Kontakt-AFM-Analyse an einem 83 nm dicken Film vor und nach der Kristallisation (Abb. 99) ermittelt. Die durchschnittliche Rauigkeit nimmt durch die Kristallisation von 26.1 \AA für den amorphen Zustand auf 48.6 \AA zu. Diese geringe Zunahme der Rauigkeit deutet auf die Bildung von nur wenig Stress durch die Kristallisation hin. Verglichen mit den Ge-Sb-Te-Se-Phasen ist anzumerken, dass die mittlere Rauigkeit des as-deposited $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Films etwas doppelt so hoch ist wie bei den zuvor untersuchten Verbindungen. Die Ursache ist bisher nicht klar; sie könnte aber auf eine Art Inselbildung hindeuten.

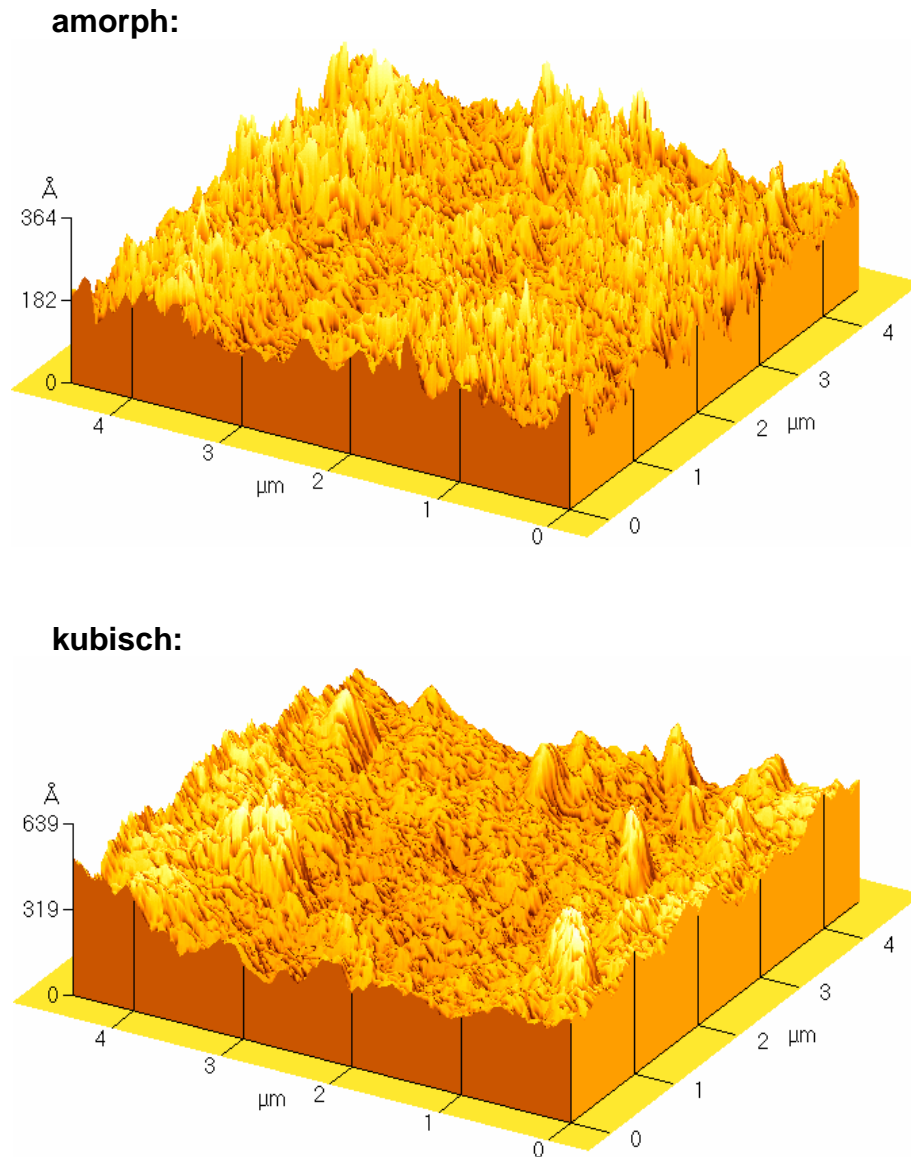


Abb. 99: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ im amorphen Zustand (oben) und im kubischen Zustand (unten)

6 Zusammenfassung und Ausblick

Phasenwechselmaterialien finden seit Jahren weite Verbreitung in optischen Datenträgern. Einige dieser Materialien zeigen drastisch unterschiedliche optisch-elektronische Eigenschaften im amorphen und kristallinen Zustand. Die physikalischen Vorgänge, die bei der schnellen Phasenumwandlung bei diesen Systemen ablaufen, sind bisher nur unzureichend verstanden.

Um ein umfassenderes Verständnis der Phasentransformation zu erreichen, wurden im Rahmen dieser Doktorarbeit Strukturuntersuchungen an den Phasenwechsellegierungen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ durchgeführt. Alle drei Verbindungen eignen sich als Phasenwechselmaterialien. Im metastabilen kristallinen Zustand (NaCl-Struktur) weisen diese drei Verbindungen jedoch unterschiedliche Leerstellenkonzentrationen im Kationenteilgitter auf. Aufgrund der strukturellen Verwandtschaft von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ zu GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$, aber der vollständigen Besetzung der Gitterplätze, stellt diese Verbindung eine sinnvolle Ergänzung bei den Strukturuntersuchungen von Phasenwechsellegierungen dar und wurde daher auch eingehend analysiert.

Zunächst wurden mit in-situ Röntgendiffraktometrie die Temperaturen der Phasenübergänge für den Übergang in die metastabile kristalline und die stabile kristalline Phase für GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ ermittelt. Verglichen mit GeSb_2Te_4 wurden für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ höhere Übergangstemperaturen gefunden. Ausgehend von diesen Untersuchungen wurden durch ex-situ Temperung die kristallinen Phasen hergestellt und die Pulverdiffraktogramme mit der Rietveld-Methode verfeinert. Das Pulverdiffraktogramm von kubischem GeSb_2Te_4 weist eine geringe Verbreiterung der Reflexprofile auf der Seite zu kleineren Braggwinkeln auf. Im Diffraktogramm der kubischen Phase von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ sind die Lagen der Reflexe mit $hkl = \text{ungerade}$ systematisch verschoben. Eine solche Verschiebung von Reflexpositionen wird z.B. durch Antiphasen-Domänen und / oder Versetzungen verursacht. Zusätzlich sind die Reflexe ausgeprägt asymmetrisch auf der Kleinwinkelseite. Die Profilform der Reflexe ist ein Hinweis auf das Vorliegen von zwei unterschiedlichen Phasen, die zusätzlich auch unterschiedliche Kristallitgrößen aufweisen. Eine sehr befriedigende Anpassung des Pulverdiffraktogramms gelingt mit zwei Phasen mit unterschiedlichen Gitterparametern und signifikant unterschiedlicher Profilform. Die erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ aus einer Mischung einer Ge-armen und einer Ge-reichen Phase besteht. Die Rietveld-Verfeinerung der hexagonalen Phase von GeSb_2Te_4 stimmt mit den von Yamada *et al.* in [19] publizierten Strukturmodell sehr gut überein. Für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ kann keine einfache hexagonale Phase erzeugt werden. Bei der Temperung der Probe bei $T = 400\text{ °C}$ findet eine partielle Zersetzung der Probe statt und im Pulverdiffraktogramm treten Reflexe von Sb und Te auf.

Die drei Verbindungen GeSb_2Te_4 , $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ wurden in Zusammenarbeit mit PD Dr. L. Kienle (MPI Stuttgart) mit hochauflösender Elektronenmikroskopie charakterisiert. Vor den Bestrahlungsexperimenten sind die abgeschiedenen Filme amorph und nach Spectral-Imaging-Analysen chemisch homogen. Bei der in-situ Kristallisation durch den Elektronenstrahl entstehen bei GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ zunächst zahlreiche nanoskopische Kristallisationskeime mit einem typischen Durchmesser $< 50\text{ nm}$. Die Elektronenbeugungsbilder zeigen Braggreflexe auf konzentrischen Kreisen um 000, wobei die d-Werte und die Indizes der Kreise mit einer kubisch flächenzentrierten Struktur korrelieren und in guter Übereinstimmung mit Literaturdaten sind. Bei den ex-situ hergestellten kristallinen Filmen ist der Anteil kristalliner Körner wesentlich größer als bei den in-situ transformierten Proben. Die kubischen Körner sind in einer amorphen Matrix fast immer längs der Zonenachse [110] orientiert. Die kubischen Körner können jetzt im Gegensatz zu den as-deposited Filmen durch Einwirken einer relativ geringen Strahlendosis in ausgedehnte Bereiche mit trigonaler Symmetrie umgewandelt werden. Dieser Befund könnte auf eine Präorganisation der trigonalen Struktur hindeuten, z.B. in Form kleinster Keime mit trigonaler Ordnung. Bei den Bestrahlungsexperimenten von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ konnte ein besonders interessantes Kristallisationsverhalten beobachtet werden und die Kristallisation konnte in zwei Stadien eingeteilt werden:

Im ersten Stadium führen bereits geringfügige Strahlendosen zum Beginn der Kristallisation, bei der die kubischen Körner von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ keine Vorzugorientierung aufweisen. Typische Abmessungen der Kristallite liegen zwischen 5 und 20 nm.

Im zweiten Stadium wird eine weitere Transformation von $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ beobachtet. Bei einer hohen Strahlendosis schreitet die Transformation im Gegensatz zu allen bislang beschriebenen Phasenumwandlungen auch in nicht primär bestrahlte Bereiche rasch fort. Es bildet sich eine kubische Phase aus, die eine anormal hohe Dichte an planaren Defekten aufweist, und weiterhin treten signifikante Verzerrungen der kubischen Metrik auf. In einigen Beugungsdiagrammen deuten Satellitenreflexe und diffuse Streuung auf unterschiedliche

Realstrukturen hin. Diffuse Streaks werden durch eine eindimensionale Fehlordnung von in sich geordneten schichtartigen Strukturbausteinen verursacht. HRTEM-Untersuchungen bestätigen dieses Modell der Defektstruktur. Die Realkristalle bestehen aus einer lamellenartigen Anordnung von Antiphasendomänen, und im Gegensatz zu den Transformationen von GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ entstehen bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ keine trigonalen (oder hexagonalen) Strukturen. Ex-situ dargestellte kristalline $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ -Filme bestehen ebenfalls aus großflächigen kristallinen Bereichen und es wird eine enge Analogie zu den Realstruktureigenschaften der in-situ kristallisierten Filme beobachtet.

Die Realstruktur der ex-situ geheizten Filme ist Gegenstand weiterer Strukturanalysen. Außerdem ist hochauflösende Elektronenspektroskopie (EELS) und Energy Filtered TEM (EFTEM) geplant, um die lokale Zusammensetzung in den Schichten zu erfassen.

Um ein besseres Verständnis des Umschaltvorgangs kristallin-amorph-kristallin zu erhalten, wurden lokale Messmethoden, wie EXFAS- und PDF-Analysen, eingesetzt. Das Ziel dieser Untersuchungen ist, durch eine Abfrage der Umgebung der jeweiligen Atome Details über die lokalen Veränderungen der Struktur beim Phasenwechsel auf atomarer Ebene zu erhalten. EXAFS-Daten von sehr guter Qualität wurden für die Verbindung GeSb_2Te_4 bei He-Temperatur erhalten, die sich durch ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auszeichnen. In den Abstandsverteilungen fällt auf, dass die erste Koordinationsschale der amorphen Phase viel intensiver als die des kristallinen Materials und dass das Maximum zu kürzeren Bindungsabständen verschoben ist. Weiterhin ist bemerkenswert, dass der Peak der ersten Koordinationsschale von Ge und Te in der kubischen Phase in mindestens zwei Peaks aufgespalten wird. Dies könnte ein Indiz für eine leichte Verschiebung dieser beiden Atome aus der idealen Position der Kochsalzstruktur sein. Die Struktursimulation der amorphen und der kubischen Phase von GeSb_2Te_4 wurde mit der NaCl-Struktur als Modell durchgeführt. Für beide Zustände wird eine gute Übereinstimmung zwischen den simulierten Ge- und Sb-Umgebungen und den experimentellen Daten erhalten. Die experimentellen und simulierten Daten der Te-Kante weisen unterschiedliche Abstände und Peakhöhen auf, was auf eine Verzerrung der kubisch-kristallinen Struktur hinweist, die bereits bei den TEM-Untersuchungen erkannt wurde. In der für die Simulation angenommenen kubischen Raumgruppe sind die Ge-Te- und die Sb-Te-Abstände identisch, da sie die gleiche Position besetzen. Allerdings unterscheiden sich die Radien von Ge(II) und Sb(III) deutlich voneinander, so dass unterschiedliche Ge-Te- und Sb-Te-Abstände resultieren. D.h., es muss ein Modell gefunden werden, welches diesem Umstand Rechnung trägt. Lokal kann in einem

solchen Modell die perfekte oktaedrische Umgebung von Ge und Sb erhalten sein, die Abmessungen des GeTe_6 - und des SbTe_6 -Oktaeders müssen sich jedoch unterscheiden. Die PDF-Analyse von amorphen $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ belegt, dass der ersten Koordinationsschale kein definierter interatomarer Abstand zugeordnet werden kann. Auch hier muss mit einem geeigneten Strukturmodell die radiale Verteilungsfunktion simuliert werden, um weitere Strukturinformationen über die Umgebung um die Atome in der amorphen Phase zu erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde erstmals untersucht, ob die Phasenwechsellegierungen GeSb_2Te_4 und $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_4$ als thermoelektrische Materialien geeignet sind. Hierbei ist der deutliche Unterschied der elektrischen Leitfähigkeit, der Ladungsträgerkonzentration, der Ladungsträgerbeweglichkeit und des Seebeck-Koeffizienten in den jeweiligen Phasen besonders bemerkenswert. Die deutlichen Unterschiede dieser Kenngrößen der verschiedenen Phasen der untersuchten Verbindungen könnten dazu genutzt werden, Materialien mit bestimmten thermoelektrischen Eigenschaften maßzuschneidern. Der starke Anstieg des ZT -Wertes von GeSb_2Te_4 beim Übergang von der kubischen ($ZT = 0.086$) in die hexagonale Phase ($ZT = 0.290$) ist sehr interessant und entspricht einer Verdreifachung der thermoelektrischen Effizienz. Somit könnte die hexagonale Phase von GeSb_2Te_4 besonders interessant im Bereich von Thermogeneratoren sein.

Durch den Austausch bzw. durch die teilweise Substitution einzelner Elemente in den Phasenwechselverbindungen konnte eindrucksvoll nachgewiesen werden, dass die strukturellen und optisch-elektronischen Eigenschaften der Verbindungen gezielt verändert werden können. Bisher konnte das finale Ziel, Regeln zur Herstellung besonders gut geeigneter Phasenwechselmaterialien nicht erreicht werden. Es konnte jedoch ein wesentlicher Beitrag für ein besseres Verständnis zwischen der chemischen Zusammensetzung und den resultierenden Eigenschaften geleistet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden der Einfluss der partiellen Substitution von Te durch Se in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und GeSb_2Te_4 sowie die vollständige Substitution von Sb durch Bi in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ auf die strukturellen und optisch-elektronischen Eigenschaften untersucht. Die Selensubstitution führt zu einer Erhöhung der Übergangstemperaturen in die kubische Phase von 150 °C für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ zu 166 °C für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ und letztlich zu 192 °C für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$. Mit zunehmender Se-Konzentration werden die Elementarzellen gegenüber den unsubstituierten Verbindungen kleiner. In Bezug auf die Kristallisationskinetik verlangsamt sich der Umschaltvorgang durch die Se-Substitution von ca. 200 ns für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ zu 600 ns für

$\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{4.5}\text{Se}_{0.5}$ und ca. 2 μs für $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_{3.5}\text{Se}_{1.5}$. Allerdings verbessert ein hoher Se-Anteil den optischen Kontrast zwischen der amorphen und der kubischen Phase deutlich. Mit AFM konnte eine geringe Zunahme der Oberflächenrauigkeit beim Übergang amorph \rightarrow kristallin beobachtet werden, die auf relativ wenig Stress im Material hindeutet.

Eine vollständige Substitution von Antimon durch Bismut in $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ führte zu keiner signifikanten Vergrößerung der Elementarzelle. Verglichen mit der unsubstituierten Verbindung sind die Temperaturen der Phasenübergänge zu niedrigeren Werten verschoben. Die Kristallisation der kubischen Phase erfolgt bereits bei 90 °C, wobei unsubstituiertes $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ erst bei 150 °C eine kubische Phase ausbildet. Der elektrische Kontrast von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ ist deutlich geringer als bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ und in der Abkühlkurve wird ausgeprägtes Halbleiterverhalten gefunden. Hervorzuheben ist, dass $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ extrem schnell kristallisiert, amorphisiert und rekristallisiert werden kann. Nachteilig ist jedoch, dass der optische Kontrast von $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ im Bereich des roten Laserlichts schlechter ist als bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$. Für Blu-ray-Anwendungen dürfte der Kontrast ähnlich wie bei $\text{Ge}_2\text{Sb}_2\text{Te}_5$ sein, was allerdings bisher noch nicht untersucht werden konnte, da kein Messplatz mit einem blauen Laser zur Verfügung steht. Verglichen mit den Ge-Sb-Te-Se-Legierungen ist die mittlere Rauigkeit des $\text{Ge}_2\text{Bi}_2\text{Te}_5$ -Films etwa doppelt so groß wie bei den zuvor untersuchten Se-substituierten Verbindungen.

Möglicherweise kann durch simultane Substitution zweier Elemente (z.B. Se und Bi) eine Kombination der gewünschten Eigenschaften erzielt werden, d.h. Materialien darzustellen, welche einen ausreichenden optischen Kontrast aufweisen und gleichzeitig im Nanosekundenbereich zwischen den Zuständen hin- und hergeschaltet werden können. Die im Rahmen dieser Dissertation erzielten Ergebnisse bilden die Grundlage für weitere Experimente und Untersuchungen an Phasenwechselmaterialien. Dabei sind weitere chemische Modifikationen durch Änderung der Elementverhältnisse und / oder Substitutionen besonders aussichtsreich.

7 Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel angefertigt. An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zur Entstehung dieser Arbeit hilfreich beigetragen haben:

Zunächst gebührt ein besonderer Dank Herrn Prof. Dr. Wolfgang Bensch für die Bereitstellung des interessanten Themas sowie für zahlreiche motivierende wissenschaftliche und nichtwissenschaftliche Gespräche.

Der gesamten Arbeitsgruppe und insbesondere meinen „Düfi“-Kollegen Dr. Malte Behrens, Carolin Braun, Bastian Dietl, Kathrin Gerwien, Enno May und Jannes Ophay danke ich für die gute Zusammenarbeit, die nette Arbeitsatmosphäre und die ständige Diskussions- und Hilfsbereitschaft, auch über den dienstlichen Rahmen hinaus.

Außerhalb unseres Instituts wurde meine Arbeit durch viele Kooperationspartner unterstützt: Dafür gilt mein Dank Herrn Prof. Dr. Matthias Wuttig und seiner Arbeitsgruppe für die kooperative Zusammenarbeit im gemeinsamen DFG-Projekt.

Bei PD Dr. Lorenz Kienle bedanke ich mich für die Durchführung zahlreicher TEM-Experimente und für seine große Hilfsbereitschaft bei der Auswertung der Daten.

Dank gebührt ebenfalls Dr. Karen Rickers und Dr. Edmund Welter für die große Hilfe bei zahlreichen Messzeiten am DESY in Hamburg.

Weiterhin danke ich Dr. Harald Böttner und Jan König für die Durchführung der thermoelektrischen Untersuchungen.

Dr. Dieter Garbe-Schönberg und seinem Team danke ich für die Unterstützung bei den ICP-Messungen.

Ein Dank gebührt ebenfalls den Damen aus dem Sekretariat, den Mitarbeitern der Werkstatt und allen anderen Institutsangehörigen, die hier nicht namentlich erwähnt wurden.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir auch während der Promotionszeit in allen Lebenslagen die größtmögliche Unterstützung zukommen ließen und somit diese Arbeit erst möglich machten.

8 Eidesstattliche Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit mit dem Titel „Untersuchungen zur lokalen Struktur von Ge-Sb-Te- basierten Phasenwechselverbindungen und Einfluss der chemischen Substitution auf die opto-elektronischen Eigenschaften“ selbständig – abgesehen von der Beratung durch meinen wissenschaftlichen Lehrer – und nur unter Verwendung der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die Dissertation wird ausschließlich an dieser Stelle zur Promotion vorgelegt.

Kiel, Dezember 2007

9 Lebenslauf

LEBENS LAUF

JAN TOMFORDE

PERSÖNLICHE ANGABEN

Geburtsdatum: 09. Dezember 1975
Geburtsort: Stade
Nationalität: deutsch
Familienstand: ledig, keine Kinder

AUSBILDUNG

02/2004 – heute **Christian-Albrechts Universität zu Kiel**
Promotion in Anorganischer Chemie (Prof. Dr. W. Bensch)

07/2003 – 12/2003 **Christian-Albrechts Universität zu Kiel**
Diplomarbeit in Anorganischer Chemie (Prof. Dr. W. Bensch)
Thema: Darstellung und Charakterisierung ternärer, nanostrukturierter Schichtsysteme

10/1998 – 12/2003 **Christian-Albrechts Universität zu Kiel**
Chemiestudium mit Diplom

08/1996 – 06/1998 **DOW Deutschland Inc.**
Ausbildung zum Chemielaboranten

08/1988 – 05/1995 **Gymnasium Bremervörde**
Abitur

WEHRDIENST

07/1995 – 06/1996 Grundwehrdienst bei der Luftwaffe

BERUFSERFAHRUNG

01/2004 **Christian-Albrechts Universität zu Kiel**
Werkstudent am Institut für Anorganische Chemie

10/2000 – 12/2000 **IFM GEOMAR der Universität Kiel**
Studentische Hilfskraft

08/1999 – 09/2002 **DOW Deutschland Inc.**
Werkstudent im Polycarbonat-Forschungslabor in den Semesterferien

10 Anhang

Ergebnisse der EDX-Analysen auf TEM-Grids:

GeSb₂Te₄:

	Ge [At-%]	Varianz [At-%]	Sb [At-%]	Varianz [At-%]	Te [At-%]	Varianz [At-%]
GST124-01	13.52		32.69		53.80	
GST124-02	13.72		33.56		52.72	
GST124_2-01	13.81		32.62		53.57	
GST124_2-02	13.61		33.77		52.62	
GST124_2-03	14.75		33.73		51.52	
Mittelwert	13.88	0.50	33.27	0.57	52.85	0.90

	Ge [At-%]	Varianz [At-%]	Sb [At-%]	Varianz [At-%]	Te [At-%]	Varianz [At-%]
GST124amorph-01	12.25		33.56		54.19	
GST124amorph-02	12.77		32.31		54.92	
GST124amorph-03	11.75		31.57		56.67	
GST124amorph-04	12.22		34.98		52.79	
GST124amorph-05	14.10		31.53		54.36	
GST124amorph-06	12.50		30.67		56.83	
GST124amorph-07	13.32		32.73		53.94	
GST124amorph-08	13.84		32.49		53.66	
Mittelwert	12.84	0.83	32.48	1.34	54.67	1.42

Ge₂Sb₂Te₄:

	Ge [At-%]	Varianz [At-%]	Sb [At-%]	Varianz [At-%]	Te [At-%]	Varianz [At-%]
GST224-01	25.22		28.43		46.35	
GST224-02	27.82		26.13		46.05	
GST224-03	25.34		28.78		45.88	
GST224-04	25.08		29.39		45.53	
GST224-05	24.15		28.13		47.72	
GST224-06	24.49		27.38		48.13	
GST224-07	24.02		27.81		48.17	
GST224-09	23.54		29.15		47.32	
GST224-10	23.45		28.90		47.65	
GST224-11	22.78		27.95		49.27	
Mittelwert	24.59	1.41	28.21	0.96	47.21	1.21

	Ge [At-%]	Varianz [At-%]	Sb [At-%]	Varianz [At-%]	Te [At-%]	Varianz [At-%]
GST224kub-01	22.64		26.52		50.85	
GST224kub-02	24.22		28.98		46.80	
GST224kub-03	23.66		27.72		48.61	
GST224kub-04	23.43		29.84		46.73	
GST224kub-05	24.36		28.29		47.34	
GST224kub-06	24.50		28.68		46.83	
Mittelwert	23.80	0.70	28.34	1.14	47.86	1.63

Ge₂Sb₂Te₅:

	Ge [At-%]	Varianz [At-%]	Sb [At-%]	Varianz [At-%]	Te [At-%]	Varianz [At-%]
Ge₂Sb₂Te₅_30nm-02	19.02		27.65		53.29	
Ge₂Sb₂Te₅_30nm-03	20.06		27.03		52.91	
Ge₂Sb₂Te₅_30nm-04	20.13		26.46		53.41	
Ge₂Sb₂Te₅_30nm-05	20.84		27.40		51.76	
Mittelwert	20.01	0.75	27.14	0.52	52.84	0.75

	Ge [At-%]	Varianz [At-%]	Sb [At-%]	Varianz [At-%]	Te [At-%]	Varianz [At-%]
Ge₂Sb₂Te₅_60nm-03	24.09		20.95		54.97	
Ge₂Sb₂Te₅_60nm-05	21.52		26.78		51.70	
Ge₂Sb₂Te₅_60nm-06	21.02		25.90		53.08	
Mittelwert	22.21	1.65	24.54	3.14	53.25	1.64

Es wurden auch geringe Anteile von Fremdphasen gefunden.

11 Literaturverzeichnis

- [1] S. R. Ovshinsky, *Phys. Rev. Lett.* **1968**, 21(20), 1450.
- [2] M. Libera, M. Chen, *MRS Bull.* **1990**, 15, 40.
- [3] N. Yamada, *MRS Bull.* **1996**, 21, 48.
- [4] A. V. Kolobov, P. Fons, A. I. Frenkel, A. L. Ankudinov, J. Tominaga, T. Uruga, *Nature Materials* **2004**, 3, 703.
- [5] G. F. Zhou, *Mater. Sci. Eng. A* **2001**, 73, 304.
- [6] M. Wuttig, *Rewritable DVDs Based on Phase Change Materials*, Chapter 26, in R. Waser, *Nanoelectronics and Information Technology*, Wiley VCH, Berlin, **2005**.
- [7] G. Wicker, S. Tyson, T. Lowrey, S. Hudgens, R. Pugh, K. Hunt, *Aerospace Conference Proceedings* **2000**, Vol. 5, 385.
- [8] H. Dieker, *Dissertation*, RWTH Aachen, **2006**.
- [9] S. Shamoto, N. Yamada, T. Matsunaga, Th. Proffen, J. W. Richardson, Jr., J.-H. Chung and T. Egami, *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86, 81904.
- [10] W. Welnic, A. Pamungkas, R. Detemple, C. Steimer, S. Blügel, M. Wuttig, *Nature Materials* **2006**, Vol. 5, 56.
- [11] M. Wuttig, D. Lüsebrink, D. Wamwangi, W. Welnic, M. Gilleßen, R. Dronskowski, *Nature Materials* **2007**, Vol. 6, 122.
- [12] K. Wang, D. Wamwangi, S. Ziegler, M. J. Kang, S. Y. Choi, M. Wuttig, *Physica Status Solidi* **2004**, 201, 3087.
- [13] K. Wang, D. Wamwangi, S. Ziegler, C. Steimer, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **2004**, 96, 5557.
- [14] K. Wang, C. Steimer, D. Wamwangi, S. Ziegler, M. Wuttig, *Applied Physics A* **2005**, 80, 1611.
- [15] D. M. Rowe, *Thermoelectric Handbook: Macro to Nano*, CRC Handbook, Taylor & Francis, Boca Raton, **2006**.
- [16] N. Yamada, T. Matsunaga, *J. Appl. Phys.* **2000**, 88, 7020.
- [17] V. Weidenhof, I. Friedrich, S. Ziegler, M. Wuttig, *J. Appl. Phys.* **2001**, 89 (6), 3168.
- [18] N. Yamada, E. Ohno, N. Akahira, N. Nishiuchi, K. Nagata, M. Takao, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1987**, 26, 61.

-
- [19] T. Matsunaga, N. Yamada, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 104111.
- [20] D. A. Baker, M. A. Paesler, G. Lucovsky, S. C. Agarwal, P. C. Taylor, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, Vol. 96, 255501.
- [21] T. Arai, M. Sato, N. Umesaki, *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, 19, 335213.
- [22] P. Jovari, I. Kaban, J. Steiner, B. Beuneu, A. Schöps, A. Webb, *J. Phys.: Condens. Matter* **2007**, Vol. 19, 335212.
- [23] L. E. Shelimova, O. G. Karpinskii, V. S. Zemskov, P. P. Konstantinov, *Inorg. Mater.* **2000**, 36, 235.
- [24] K. A. Agaev, A. G. Talybov, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1966**, 11, 400.
- [25] B. J. Kooi, J. T. De Hosson, *J. Appl. Phys.* **2002**, 92, 3584.
- [26] I. I. Petrov, R. M. Imanov, Z. G. Pinsker, *Sov. Phys. Crystallogr.* **1968**, 13, 339.
- [27] E. May, *Aktuelle Arbeiten*, Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, **2007**.
- [28] M. Ohring, *The Material Science of Thin Films*, Academic Press, **1992**.
- [29] H. Krischner, B. Koppelhuber-Bitschnau, *Röntgenstrukturanalyse und Rietveldmethode*, Vieweg, 114, **1994**, 4639.
- [30] W. Borchert-Ott, *Kristallographie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New-York, **1990**.
- [31] L. Spieß, R. Schwarzer, H. Behnken, G. Teichert, *Moderne Röntgenbeugung*, Teubner-Verlag, Wiesbaden, **2005**.
- [32] H. M. Rietveld, *Acta Cryst.* **1967**, 22, 151.
- [33] H. M. Rietveld, *J. Appl. Crystallogr.* **1969**, 2, 65.
- [34] R. A. Young: *Introduction to the Rietveld Method in The Rietveld Method*, IUCr, Oxford University Press, Oxford, **1993**, 1 ff.
- [35] P. Thompson, D. E. Cox, J. M. Hastings, *J. Appl. Crystallogr.* **1987**, 20, 79.
- [36] G. Cagliotti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nucl. Instr. Methods* **1958**, 35, 223.
- [37] W. A. Dollase, *J. Appl. Crystallogr.* **1986**, 19, 267.
- [38] J. Rodríguez-Carvajal, *Physica B* **1993**, 192, 55.
- [39] E. Spiller, *Soft X-Ray Optics*, SPIE Optical Engineering Press, Bellingham, Washington, **1994**.

-
- [40] R. Detemple, *Dissertation*, RWTH Aachen, **2003**.
- [41] Bruker Analytical X-Ray Systems Inc., *Diffrac^{plus} REFSIM VERSION 1.2 USER'S MANUAL*, Karlsruhe, **1998**.
- [42] S. Kikuchi, *Jap. J. Phys.* **1928**, Vol. 5, 23.
- [43] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy: A Textbook in Material Science*, Plenum Press, New York, **1996**.
- [44] *International Tables for Crystallography*, Volume B, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Boston, London, **2001**.
- [45] J. M. Cowley, *Diffraction Physics*, Amsterdam, North Holland, **1975**.
- [46] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Third Edition, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, **1993**.
- [47] S. L. Flegler, J. W. Heckman jr., K. L. Klomparens, *Elektronenmikroskopie*, Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, Oxford, **1995**.
- [48] http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/machine/index_eng.html
- [49] B. Teo, *EXAFS : basic principles and data analysis*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, Tokyo, **1986**.
- [50] D. C. Konigsberger, R. Prins, *X-Ray Absorption: Principles, Application, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* (Vol. 92), John Wiley & Sons, New York, **1988**.
- [51] G. Dräger, R. Frahm, G. Materlik, O. Brümmer, *Phys. Stat. Sol. B* **1998**, Vol. 146, 287.
- [52] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, 27, 1204.
- [53] F. W. Lytle, D. E. Sayers, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1975**, 11, 4825.
- [54] B. K. Teo, P. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 2815.
- [55] K. V. Klementiev, *XAFSmass*, freeware: www.desy.de/~klmn/xafsmass.html
- [56] <http://hasylab.desy.de/e2155/e9391/e3252?lang=eng>
- [57] http://hasylab.desy.de/facilities/doris_iii/beamlines/c_cemo/
- [58] B. Ravel, M. Newville, *J. Synchrotron Rad.* **2005**, 12, 537.
- [59] J.J. Rehr, R.C. Albers, *Rev. Mod. Phys.* **72**, **2000**, 621.
- [60] M. Newville, P. Livins, Y. Yacoby, E. A. Stern, J. J. Rehr, *Phys. Rev. B* **1993**, 47, 14126.

-
- [61] B. Ravel, *J. Synchrotron Rad.* **2001**, 8, 314.
- [62] M. Newville *J. Synchrotron Rad.* **2001**, 8, 322.
- [63] H. F. Poulsen, J. Neufeind, H. -B. Neumann, J. R. Schneider, M. D. Zeidler, *J. Non-Cryst. Solids* **1995**, Vol. 188(1-2), 63.
- [64] A. P. Hammersley, S. O. Svensson, M. Hanfland, A. N. Fitch, D. Häusetmann, *High Press. Res.* **1996**, Vol. 14, 235.
- [65] T. E. Faber and J. M. Zimman, *Philos. Mag.* **1965**, Vol. 11, 153.
- [66] S. Hüfner, *Photoelectron spectroscopy: principles and applications*, 3rd ed., Springer Verlag, Berlin, **2003**.
- [67] B. Beckhoff, *Handbook of practical X-Ray fluorescence analysis*, Springer Verlag, Berlin, **2006**.
- [68] A. Montaser, D. W. Golightly, *Inductive coupled plasmas in analytical atomic spectrometry*, 2nd ed., VCH Publishers, New York, **1992**.
- [69] L. J. van der Pauw. *A Method of Measuring Specific Resistivity and Hall Effect of Discs of Arbitrary Shape*. Philips Research Reports **1958**, 13, 1.
- [70] S. Ziegler, *Kristallisationskinetik von Phasenwechselmedien*, Dissertation, RWTH-Aachen, **2005**.
- [71] A. F. Joffe, *Rep. Prog. Phys.* **1959**, Vol. 22, 167.
- [72] J. König, *Wärmeleitfähigkeit von Epitaxieschichten*, Diplomarbeit, Albert-Ludwigs-Universität Freiburg, **2005**.
- [73] R. Howland, L. Benatar, *A Practical Guide To Scanning Probe Microscopy*, Park Scientific Instruments, Sunnyvale/CA, **1996**.
- [74] M. Henzler, W. Göpler, *Oberflächenanalytik des Festkörpers*, Teubener, Stuttgart, **1994**.
- [75] J. Rodriguez-Carvajal, *An Introduction to the Programm Fullprof*, **2001**, aus <http://www-llb.cea.fr/fullweb/fp2k/fp2k.htm>
- [76] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthe, *J. Appl. Cryst.* **1977**, 10, 73.
- [77] G. van Tendeloo, J. van Landuyt, S. Amelinckx, *Phys. Stat. Sol.(a)* **1982**, 70, 146.
- [78] T. Matsunaga, N. Yamada, Y. Kubota, *Acta Cryst. B* **2004**, B60, 685.
- [79] A. V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, A. Frenkel, A. L. Ankudinov, T. Uruga, *Journal of Ovonic Research* **2005**, 1, 21.

-
-
- [80] K. Mastronardi, D. Young, C. C. Wang, P. Khalifah, R. J. Cava, A. P. Ramirez, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, 74, 1415.
- [81] A. Bentien, M. Christensen, J. D. Bryan, A. Sanchez, S. Paschen, F. Steglich, G. D. Stucky, B. B. Iversen, *Phys. Rev. B* **2004**, 69, 1.
- [82] N. P. Blake, L. Mollnate, G. Kresse, H. Metiu, *J. Chem. Phys.* **1999**, 111,3133.
- [83] K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, 303, 818.
- [84] J.W. Sharp, *Proc. 22nd Int. Conf. on Thermoelectrics* **2003**, 267.
- [85] L.A. Flanders, R.W. Drinker, B. Heshmatpour, D.S. Moul, J.P. Fleurial, K.L. Tuttle, *Space Technol. Apps. Internat. Forum – STAIF* **2005**, 564.
- [86] D. K. Chung, T. Hogan, J. Schindler, L. Iordanidis, P. Brazis, C. R. Kannewurf, B. X. Chen, C. Uher, M. G. Kanatzidis, *Proc. XVI Int. Conf. Thermoelectrics* **1997**, 459.
- [87] V. Giraud, J. Cluzel, V. Soussa, A. Jacquot, A. Dauscher, B. Lenoir, H. Scherrer, S. Romer, *J. Appl. Phys.* **2005**, 97, 97.